

УДК 622.271

С.В. Кальчук, аспір.

Житомирський інженерно-технологічний інститут

**АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ ВИКОРИСТАННЯ ВАПНЯКОВОГО КАМЕНЮ
З ПОНИЖЕНОЮ КОНДИЦІЄЮ В ТЕХНОЛОГІЇ ЦУКРОВАРІННЯ**

(Представлено д.т.н., проф. Бакка М.Т.)

Розглянуто процеси використання вапна в цукроварінні. Проаналізовано вплив якості вапна на технологію цукроваріння та можливість використання для цих цілей низькокондиційних вапняків.

З усіх нерудних корисних копалин найбільшою різноманітністю галузей використання характеризується карбонатна сировина. Вона знайшла широке застосування в будівельній, хімічній, сільськогосподарській, гірничозбагачувальній, цукровій та багатьох інших галузях народного господарства. Саме цукрова промисловість є одним з основних споживачів вапнякової сировини.

Якість сировини суттєво впливає на технологічні показники цукроваріння, а також на якісні характеристики цукру. Зокрема це стосується такої сировини, як вапняковий камінь та цукровий буряк.

Використання неякісного (некондиційного) вапнякового каменю значно погіршує якість цукру, а тому його використання без належних технологічних заходів, що компенсують цей негативний фактор, є недоцільним. При випалюванні вапна для потреб цукроваріння основною умовою є нормальна робота вапняково-газової печі, що досягається застосуванням вапнякового каменю та коксу відповідної якості.

Хімічний склад вапнякового каменю повинен бути наступним:

$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ – не менше 96,0 %,

в тому числі

MgCO_3 – не більше 2,0 %,

SiO_2 – не більше 1,5 %,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – не більше 0,8 %,

в тому числі

Fe_2O_3 – не більше 0,3 %,

SO_2 – не більше 0,2 %.

Розмір фракції вапнякового каменю повинен становити 80–125 мм.

Використання вапняку низької якості в багатьох випадках призводить до утворення перепалу. При високих температурах випалювання вапна вміщує перепал, так зване мертве вапно. Для якісного гасіння випаленого вапна його структура повинна бути пористою. Руйнування пористої структури при спіканні вапна спостерігається у випадку використання низькоякісного вапняку (з високим вмістом кремнезему). Перепал має більш високу відносну густину. Гасіння перепалу відбувається досить повільно – близько 8 діб. Ісколи гасіння дрібних часток перепалу продовжується на фільтрах, в результаті чого руйнується фільтрована тканина та погіршується процес фільтрування. Силікати шкідливі тим, що знижують температуру спікання. Через це товсті жили силікатів, що потрапляють у вапняк, менш шкідливі, ніж їх рівномірне розподілення за масою.

На процес цукроваріння значний вплив також здійснює якість цукрового буряку та його забрудненість.

Основні причини підвищеної забрудненості цукрового буряку:

- некваліфікована робота зі збирання буряку;
- високий вміст домішок в зібраному буряку;
- несприятні кліматичні умови в період збирання цукрового буряку;
- вид ґрунту (буряк, вирощений на важких ґрунтах, містить більше домішків);
- незадовільна робота збиральних агрегатів.

У випадку високого вмісту прилиплих домішок (більше 7 %) необхідним є визначення причини та дотримання заходів для їх усунення.

Домішки, що прилипають до коренеплодів, поділяються на мінеральні та органічні. Мінеральні домішки являють собою шматки ґрунту, а також залипки добрив. Органічні

домішки являють собою уламки цукрового буряку, коренеплоди, що цвітуть, будяки, ботвіну, соломку, коренеплоди, масою менше 100 г та кормовий буряк.

Основні причини наявності органічних домішок рослинного походження в буряку наступні:

- збільшення кількості цвітучих коренеплодів з причини кліматичних умов у період виходу насіння цукрового буряку;
- наявність будяків пов'язано з недостатньо ефективною дією гербіцидів, недотриманням агротехнічних заходів;
- наявність соломи, органічних залишок минулого врожаю;
- наявність ботвіни та уламків цукрового буряку обумовлено в основному незадовільною роботою цукрозбиральної техніки.

Заходи з підвищення чистоти цукрового буряку передбачають використання транспортуючих машин. Зниження витрат цукрового буряку та сахарози досягається при його гідротранспортуванні та мийці. Однак високі втрати цукру в транспортно-миючій воді обумовлені надмірним пошкодженням поверхні коренеплодів, в результаті чого відбувається вимивання цукру з пошкоджених тканин. При нормальній роботі та температурі транспортерно-миючої води до 20 °С вміст цукру в останній не повинен перевищувати 0,1 %. Коли немає рециркуляції води, то вміст цукру в воді повинен бути не більше 0,02 %.

Найбільших механічних пошкоджень цукровий буряк зазнає при його збиранні та транспортуванні.

Механічно пошкодженими вважаються буряки, в яких коренеплоди пошкоджені на глибину більше 1 см, мають діаметр розлому більше 2 см² або мають механічні пошкодження більш, ніж на 25 % їх поверхні.

Спосіб збирання буряків значною мірою впливає на втрати цукру в цукрових буряках (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст пошкоджених коренеплодів та втрати, %

Спосіб збирання	Коренеплоди		Втрати
	На зберіганні	Після зберігання	
Ручний	76	67	9
Механізований	44	38	6
Механізований триступінчастий	43	38	5

Окрім якості цукрового буряку, необхідно також зосередити увагу на вивченні факторів, які суттєво впливають на застосування вапна в стадіях цукроваріння.

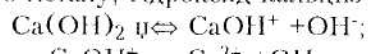
Одним із способів підвищення якості вапна, утвореного при випалюванні некондиційного вапнякового каменю, є його фільтрація. Це можна здійснювати як до гасіння, так і після. Перепал має більшу цементацію та є менш пористим, його можна видалити просіюванням. Під час гасіння видалення перепалу вдається здійснити завдяки його тривалості часу гасіння – якісне вапно, загасившись, перетвориться у суспензію, а перепал утворить грудки, які можна видалити за допомогою фільтра, виготовленого з матеріалу, нейтрального до дії хімічних речовин.

Даний захід робить можливим використання низькоякісного вапнякового каменю в процесі цукроваріння, відповідаючи таким чином меті комплексного використання карбонатних порід при їх видобуванні, а також залученні запасів корисних копалин, що не включалися в балансів з причини надмірного вмісту кремнезему у вапняках.

У цукроварінні в процесі очищення дифузного соку (дефсації) вапно подають в сік у вигляді вапняного молока або в сухому вигляді; в першому та в другому випадках воно частково переходить у розчин.

Вапно, або оксид кальцію CaO, при розчиненні у воді утворює гідроксид кальцію Ca(OH)₂. Розчинність гідроксиду кальцію у воді невелика: при 15 °С на 100 частин води розчиняється 17 частин гідроксиду кальцію, з підвищенням температури його розчинність дуже знижується. Розчинність вапна в формі гідроксиду кальцію менша, ніж негашеного вапна.

Як сильна основа двовалентного металу, гідроксид кальцію іонізується в дві стадії:



Хімічна активність його складових частин залежить головним чином від ефективної концентрації або активності Ca^{2+} та OH^- , хоча іон CaOH^- також бере участь в реакції.

Через те, що вторинна іонізація гідроксиду кальцію незначна, то концентрація іону кальцію Ca^{2+} також незначна.

Рядом досліджень встановлено, що розчинність вапна не залежить від його сорту, одержаного при випаленні вапнякового каменю – хімічно чистого CaCO_3 або з домішками [3]. Розчинність гідроксиду кальцію в цукрових розчинах значно вища, ніж у чистій воді, та збільшується зі зростанням концентрації цукру в розчині. Більша розчинність вапна в цукрових розчинах, ніж у воді, пояснюється існуванням розчинних сахаритів кальцію: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\cdot\text{CaO}$ та $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\cdot 2\text{CaO}$.

Розчинність вапна у цукровому розчині зростає зі збільшенням кількості заданого вапна до 2 %. При 3 % заданого вапна розчинність його при 70 °С помітно знижується, підвищення розчинності вапна відбувається до 80 °С, а при 90 °С – дещо спадає (табл. 2).

Таблиця 2

Зміна розчинності вапна в залежності від його концентрації

Кількість доданого вапна, %	Лужність, при температурі		
	70 °С	80 °С	90 °С
0,5	0,53	0,57	0,51
1,0	0,79	0,88	0,74
2,0	1,05	1,17	1,06
3,0	0,83	1,17	1,13

Слід зазначити, що така підвищена розчинність вапна в чистих цукрових розчинах одержана внаслідок того, що вапно подавалося в охолодженій розчин та при наступному нагріванні протягом 30 хв., тому надлишкове вапно не встигало випадати в осад.

Якщо цукровий розчин нагріти до високої температури а потім додати вапно, то розчинність остатнього буде незначною; згідно з літературними даними [2], вона лежить в межах 0,25 % при 80 °С. Розчинність вапна на холоді в чистих цукрових розчинах, в залежності від кількості вапна, що додається, значна, але спадає з підвищенням температури (рис. 1).

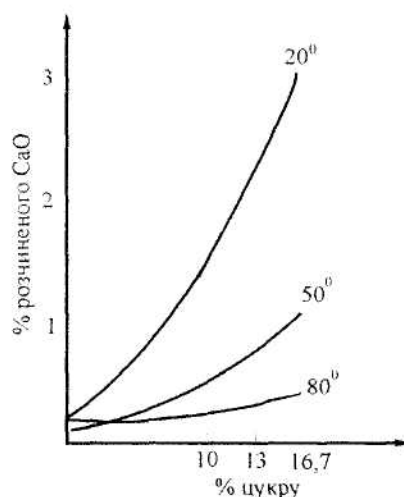


Рис. 1. Вплив вмісту цукру на розчинність вапна при різних температурах

За експериментальними даними деяких дослідників [1] розчинність вапна в 14 %-ному цукровому розчині при 40 °С майже в п'ять разів більша, ніж при 80 °С. Такий стан пояснюється підвищенням швидкості гідролізу сахаратів з підвищенням температури.

Розчинність оксиду кальцію в дифузному соці являє собою складне явище, оскільки в цьому випадку існує така система: вапно-вода-цукор-домішки, де ці речовини взаємодіють між собою, що відображається на розчинності вапна в середовищі.

Через те, що дифузний сік вміщує органічні кислоти та їх солі, реакція дифузного соку кисла, і частина вапна витрачається на нейтралізацію дифузного соку.

Потім відбувається реакція заміщення в солях органічних кислот. Під дією гідроксиду кальцію утворюються нерозчинні солі кальцію, що випадають в осад, а лужні метали переходять в розчин у вигляді гідроксидів. Крім того, частина вапна надходить в осад разом з колоїдними речовинами, які під дією гідроксиду кальцію коагулювали та випали в осад, тягнучи за собою виважене в розчині вапно.

Таким чином, частина вапна випала в осад, частина – перейшла в розчин у вигляді розчинних солей органічних кислот, частина пішла на утворення сахаритів кальцію, більша його частина залишилась у виваженому вигляді в розчині, та тільки незначна частина залишилась в розчині у вільному стані.

Кількість вапна, що перейшла в розчин дифузного соку залежить як від температури, так і від кількості заданого в розчині вапна (табл. 3).

Таблиця 3

Зміна кількості вапна, що переходить в розчин дифузного соку

Температура, °С	Кількість заданого вапна (%)						
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
40	0,34	0,84	1,35	1,82	2,13	2,44	2,87
85	0,32	0,50	0,74	0,86	0,88	0,95	1,06

З підвищенням витрат вапна збільшується його розчинність, а з підвищенням температури його розчинність спадає.

Слід зазначити, що підвищена розчинність вапна при високих температурах обумовлюється тим, що вапно подавали холодним, а потім – нагрівали. Надлишкове вапно в розчині, наприклад, при 85 °С не встигало випасти в осад, а тому його в розчині більше, ніж у випадку, якщо вапно додається в нагрітому стані. Розчинність вапна підвищується при збільшенні його вмісту у вигляді суспензії до $\approx 2\text{--}2,5\%$ СаО до ваги розчину. При подальшому додаванні вапна до розчину, що вміщує цукор, розчинність його не підвищується.

Нецукристі речовини дифузного соку відносяться неоднаково до дії його вапна. Наприклад, частина їх випадає в осад, утворюючи нерозчинні солі, що видаляються при фільтрації соку; деяка частина розкладається, утворюючи розчинні кальцієві солі; частина речовин колоїдного характеру коагулює, при оптимальних умовах існує у вигляді виважених часток. Окрім хімічних реакцій, частина виважених нецукристих речовин видаляється з соку, адсорбуючись на поверхні частинок карбонату кальцію, що одержується в надлишковій кількості в процесі сатурації.

З останніх робіт, що заслуговують на увагу, були проведені дослідження Шпенглером, Бетгером та Тодтом [4]. Так, 2 л дифузного соку при температурі 80 °С оброблювались різною кількістю вапна ($0,25\pm 2,0\%$ СаО до маси буряку) протягом 10 хв. з подальшим фільтруванням.

Дослідження показали, що для очищення соку буряку, переробленого на початку та в кінці листопада, достатньо лише $0,25\%$ СаО; при цьому одержали сік такої ж якості, як і при додаванні 2% СаО. Збільшення кількості вапна на дефекації більш 1% СаО до маси буряку мало впливає на колірність та вміст кальцієвих солей та золи в сиропі.

Логінов [3], вивчаючи очищення дифузного соку, ділить витратне вапно на хімічно та фізично активні його частини.

Хімічно активна частина вапна становить $0,2\text{--}0,3\%$ СаО від маси буряку – вона необхідна для нейтралізації кислої реакції соку, а також для осадження, розкладання та коагуляції нецукристих речовин, що містяться в соці.

Друга частина в кількості $1,5\text{--}2,0\%$ СаО від маси буряку належить до фізично активного вапна і виконує роль адсорбенту поверхнево активних нецукристих речовин соку.

Автор встановив залежність ефекту очищення дифузного соку від кількості доданого фізично активного вапна. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції, він вивів формулу для обчислення ефекту очищення соку:

$$E_2 = \frac{K_1 \cdot m}{m + K_2}, \quad (1)$$

де E_2 – ефект очищення соку при сатурації, отриманої від абсорбції поверхнево активних нецукристих речовин;

m – кількість фізично активного вапна, з якого утворюється CaCO_3 на сатурації;

K_1 та K_2 – сталі величини.

На рис. 2 показано залежність зміни ефекту очищення E_2 від зміни величини m .

Максимальний ефект очищення соку досягається на ділянці ОВ, тобто при витратах вапна для очищення соку в кількості 2,25 % CaO від маси буряку.

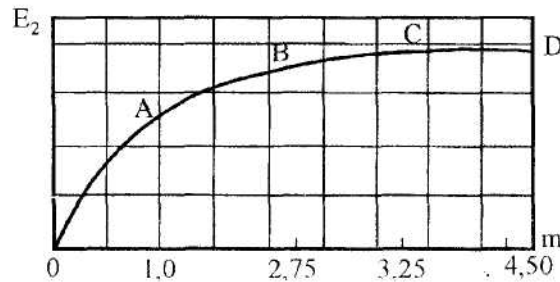


Рис. 2. Залежність зміни ефекту очищення від зміни кількості фізично активного вапна

При подальшому додаванні вапна ефект очищення змінюється в незначних межах. Таким чином, кількість фізично активного вапна, необхідного для досягнення відповідного ефекту очищення, можна встановити експериментально.

Дослідження показали, що ефект очищення соку залежить, в основному, від якості буряку, що надходить в переробку. Однак при цьому слід зазначити, що соки однакової якості, одержані з буряку різної якості, інколи ведуть себе при переробці по-різному. Це проявляється, наприклад, в різній фільтрації та піноутворенні соку, повільній його кристалізації, важкій переробці.

Аналізуючи вищенаведене, можна зробити висновок, що якість вапнякового каменю впливає лише на ефективність випалення та процес гасіння вапна. Під час випалення вапна перепал, що утворюється внаслідок вмісту у вапняках кремнезему деякою мірою перешкоджає нормальному процесу теплообміну та спричиняє налипання перепалу на стінках обертової печі. При гасінні вапна перепал дещо сповільнює процес гасіння та спричиняє утворення часток, що мають великий період гасіння. Аналіз даних факторів та досліджень вказує на можливість використання некондиційних вапняків для потреб цукроваріння, однак лише при наявності економічно та технологічно обґрунтованих відповідних заходів та рішень.

З цією метою потрібно більш детально дослідити безпосередньо процес випалення вапна та розглянути можливості та резерви із застосування некондиційних вапняків для випалення. Потрібно також розглянути можливість сепарації вапна з метою відокремлення перепалу, а також можливість та доцільність відокремлення перепалу в процесі гасіння.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Силин П.М. Вопросы технологии сахаристых веществ. – М.: Пищепромиздат, 1948.
2. Головин П.В. Технология свеклосахарного производства. – М.: Пищепромиздат, 1949.
3. Головин П.В., Герасименко А.А. Химия и технология свеклоносахарного производства. – Киев: „Наукова думка”, 1964.
4. Силин П.М. Технология сахара. – 2-е издание. – М.: Пищевая промышленность, 1967.

КАЛЬЧУК Сергій Володимирович – аспірант кафедри геотехнологій та промислової екології Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- гірництво;
- нерудні будівельні матеріали.

Подано 15.01.2003