

Электромеханическое пеногашение мелассы

А.Д. ШЕРДАНИ, магистр техники и технологии (e-mail: alansherdani@gmail.com)
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Введение

Образование пены в свекловичных соках, утфелях и мелассе является одной из актуальных технологических проблем, снижающих эффективность современных свеклосахарных производств. Пена препятствует эффективной работе инженерного оборудования, а также вызывает повышенный износ силовых периферийных машин, например таких, как центробежные насосы, которые приходится дублировать через байпас и заменять значительно раньше наступления сроков амортизации. Сегодня в технологических циклах производства свекловичного сахара пеногашение осуществляется посредством добавления специализированных пеногасителей – химических поверхностно-активных веществ, разрушающих структуру пены. Тем не менее для свекловичной мелассы проблема пеногашения по-прежнему стоит крайне остро ввиду того, что добавление указанных пеногасителей не применяется, так как здесь является неэффективным и нерентабельным. В итоге в резервуарах с мелассой, находящейся на хранении, скапливается значительное количество устойчивой пены, которая занимает от 10 до 25 % ёмкости и отрицательно влияет на экономическую эффективность хранения продукта. Кроме того, как показали наши исследования, в жидкостной фракции самой мелассы содержится до 10 % микропузырьков воздуха, и они также могут переходить в пенную фракцию уже во время её хранения в летний период.

В настоящей статье рассмотрены причины возникновения устойчивой пены и кинетика пенообразования свекловичной мелассы, исследованы влияние структуры, поверхностного натяжения и реологии этого продукта на его пенообразование, а также предложен инновационный метод электромеханического пеногашения, позволяющий высвободить дополнительные мощности его хранения в резервуарах.

Следует также отметить, что стадия электромеханического пеногашения является неотъемлемой частью технологии супербарботажа™ [2], представленной автором статьи ранее и рекомендуемой для качественной и технологичной очистки мелассы от неже-

лательных примесей с последующим её применением в пищевой промышленности как ценного ингредиента или монопродукта.

Исторический пример неконтролируемого пенообразования мелассы

Широко известна техногенная катастрофа, произошедшая 15 января 1919 г. на спиртовом заводе в г. Бостоне, когда разорвало переполненный резервуар со свекловичной мелассой объёмом 8 300 м³. Меласса растеклась по улицам, разрушив окружающие здания и поглотив случайных прохожих (рис. 1). Тогда погиб 21 человек и более 150 были ранены. Это был Большой разлив мелассы в Бостоне [5, 6].

Существует несколько современных исследований инцидента, проведённых в 2015 г. двумя независимыми группами учёных и инженеров-строителей Гарвардского университета и Массачусетского института технологий. Обе группы сошлись во мнении, что причиной послужил «усталостный эффект» стали, из которой был сделан резервуар, а также допущенные ошибки в его конструкции.



Рис. 1. Последствия разрыва ёмкости с мелассой в Бостоне в 1919 г.

Конечно, с тех пор во всём мире, включая Россию, конструкции резервуаров для хранения свекловичной мелассы претерпели значительные усовершенствования, и подобные аварии в наше время исключены (рис. 2, 3). Большой разлив мелассы в Бостоне иллюстрирует разрушительную мощь бесконтрольного пенообразования мелассы, которая, по версии автора статьи, и явилась главной причиной катастрофы.

Выводы в поддержку данной версии, подкреплённые научными исследованиями, проведёнными под руководством автора статьи группами учёных Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (изучение поверхностных явлений, реологии мелассы и кинетики её пенообразования) и Московского энергетического института (исследование влияния кавитации на пеногашение мелассы), приведены



Рис. 2. Резервуар мелассы в Бостоне до катастрофы в 1919 г.



Рис. 3. Современная система хранения мелассы на Знаменском сахарном заводе

ниже и имеют научную и технологическую ценность для свеклосахарной отрасли в целом.

Дисперсионный анализ свекловичной мелассы

Дисперсионный анализ стандартных образцов свекловичной мелассы, предоставленных сахарным заводом «Свобода» (г. Усть-Лабинск, Краснодарский край) и соответствующих ГОСТ 30561-2017 «Меласса свекловичная. Технические условия» [1], проводился рядом методов, включая оптическую микроскопию. При исследовании нами учитывалось, что на пенообразование свекловичной мелассы влияет как концентрация в ней тритерпеновых сапонинов, являющихся природными поверхностно-активными веществами, стабилизирующими мелассную пену [3], так и непосредственное содержание микропузырьков воздуха в дисперсной фазе мелассной жидкости, обусловленное флотацией при центрифугировании.

Далее для удобства обозначения жидкостная фракция мелассы названа нижней, а пенная фракция — верхней.

Дисперсионный анализ свекловичной мелассы методом оптической микроскопии. В качестве оборудования был использован оптический микроскоп «Биомед-5» с веб-камерой Levenhuk C310 NG. Увеличение составляло $\times 40$, съёмка проводилась в режиме пропускания. Электронные изображения получали с помощью программного обеспечения Topr View. Для обработки данных и построения гистограмм распределения частиц по размерам использовались специализированные программы Image Tool и Origin 7.0.

На рис. 4 и 5 показана исходная дисперсионная жидкостная структура мелассы и пены. Жидкостная фракция мелассы представляет собой комплексную



Рис. 4. Исходная жидкостная дисперсионная структура мелассы

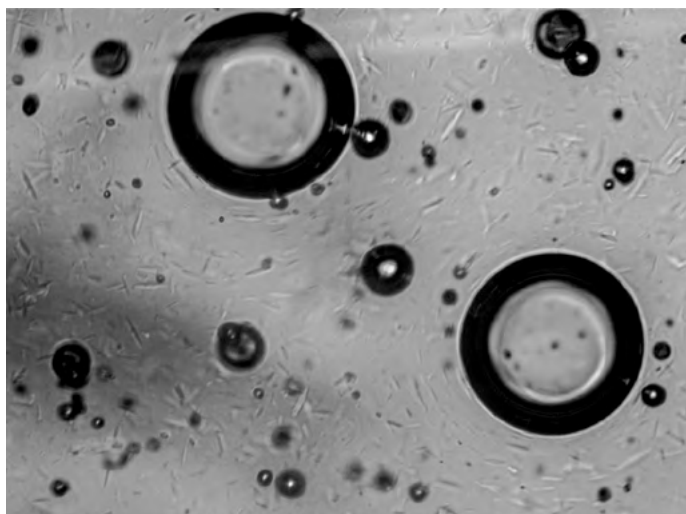


Рис. 5. Исходная дисперсионная структура меласной пены

стабилизированную коллоидную систему, включающую в себя фракцию крупных тёмных частиц меланоидинов, карамели и прочего, а также значительно более мелких агрегированных кристаллов солей жёсткости, при разбавлении формирующих белый осадок. Кроме того, в исходной мелассе в состоянии гидродинамического равновесия содержатся микропузырьки воздуха. Гистограмма распределения дисперсной фазы мелассы по размеру частиц представлена на рис. 6.

В нижней фракции мелассы дисперсная фаза представлена частицами неправильной формы. Распределение частиц по размерам узкое, диапазон преобладающих размеров составляет 2–3 мкм.

Распределение частиц дисперсной фазы в меласной пене проиллюстрировано на рис. 7. Как видно,

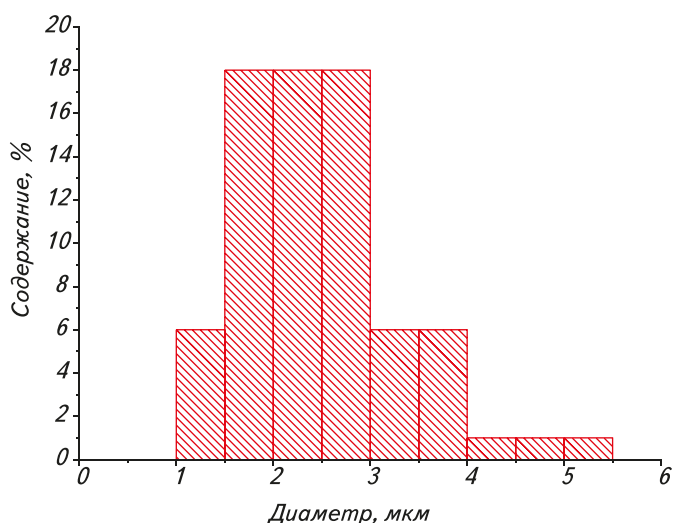


Рис. 6. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы в мелассе

здесь встречаются пузырьки двух преобладающих размеров: 10 и 75 мкм. Наличие пузырьков малого размера обеспечивают агрегативную устойчивость данной пены.

Таким образом, дисперсионный анализ образцов мелассы с использованием оптической микроскопии показал, что в образцах содержатся высокодисперсные частицы с преобладающим размером порядка 2 мкм, которым также относятся и микропузырьки воздуха.

Дисперсионный анализ свекловичной мелассы методом фотон-корреляционной спектроскопии. Гидродинамический радиус частиц в образцах мелассы был определён методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) на приборе Photocor Compact Z (Россия). Время накопления сигнала составляло 10 минут при мощности лазера 20 мВт и длине волны 658 нм. Для проведения исследования методом ФКС готовился образец мелассы, разбавленный обратнoосмотической водой до уровня 65 % (по массе исходной мелассы). На рис. 8 представлено распределение частиц по гидродинамическому радиусу, полученное методом ФКС. Как видим, в образце мелассы присутствуют частицы с гидродинамическим радиусом 100 нм и 21 мкм.

Комплексный дисперсионный анализ мелассы показал, что в нижней фракции содержание микропузырьков воздуха размером 2–3 мкм может достигать до 10 % по объёму, а в верхней фракции, стабилизированной сапонидами, преобладает размер пузырьков 10 и 75 мкм. Разница в размере пузырьков в жидкости и пене обусловлено поверхностным натяжением. Как было отмечено выше, высота пены в хранилищах мелассы достигает 10–25 %. Таким образом,

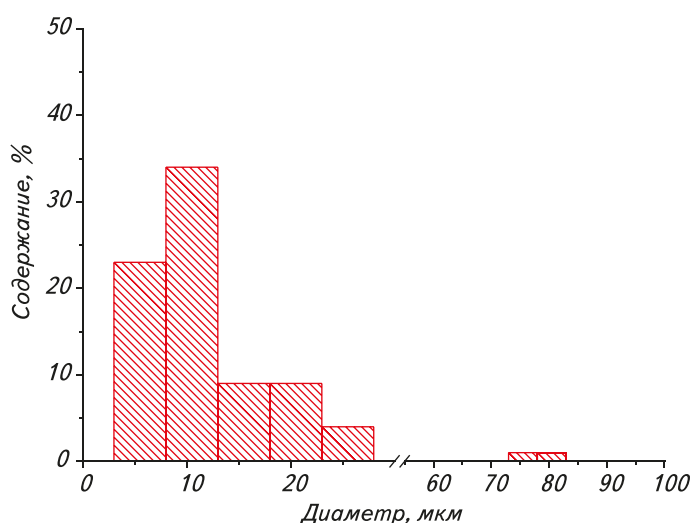


Рис. 7. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы в меласной пене

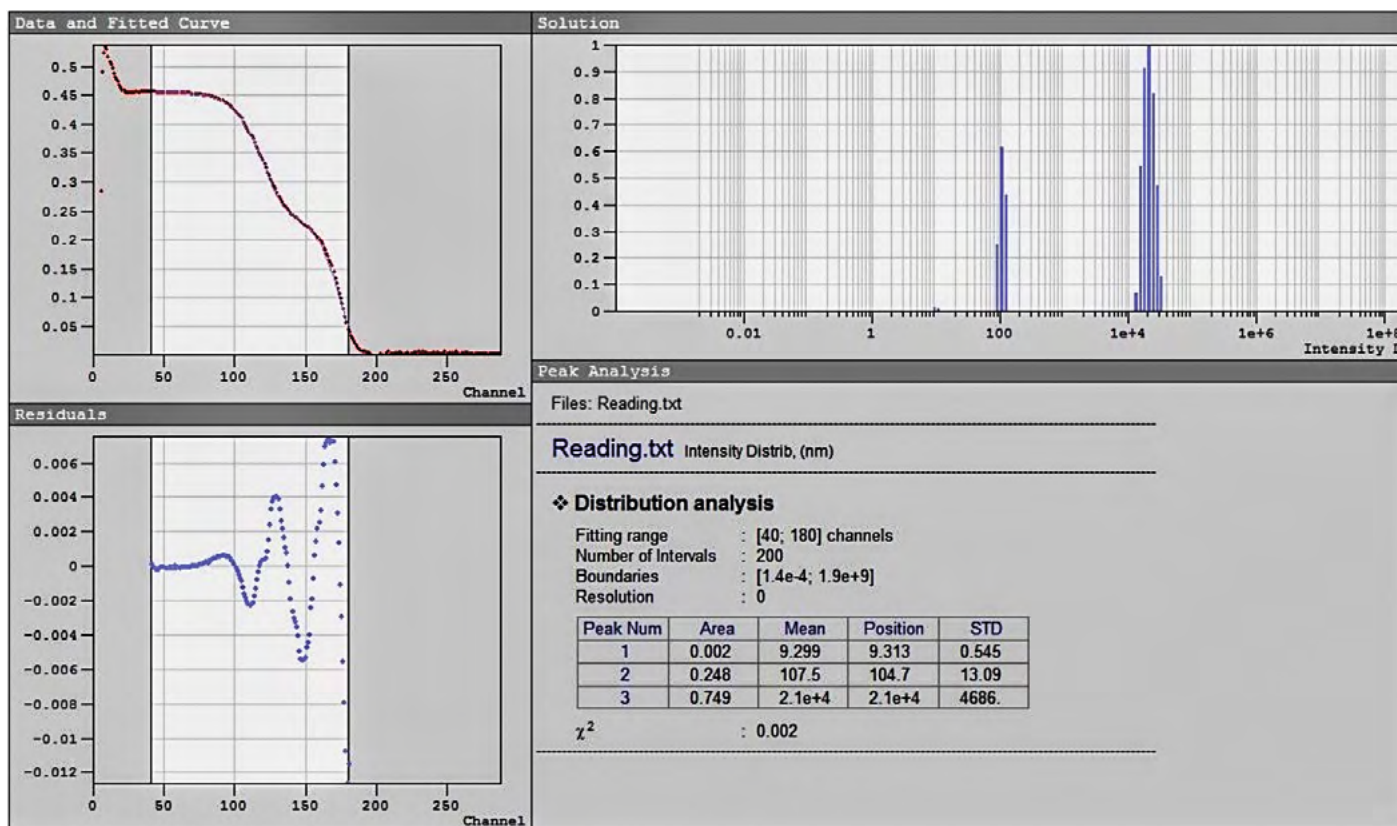


Рис. 8. Гистограммы распределения частиц дисперсной фазы мелассы методом ФКС

в рамках исследования мы сделали предположение, что если дисперсную газовую фазу в виде микропузырьков воздуха (10 % объёма) перевести из жидкости в пену (до 25 % объёма), а затем деструктурировать пену с последующим самопроизвольным устранением воздуха из системы и возврата сапонинов в жидкую фазу, то можно достичь эффекта освобождения ёмкости хранения мелассы до 35 %.

Достижение данного результата на стадии пеногашения является целью нашего исследования. В связи с этим были изучены методы вывода микропузырьков воздуха из нижней фракции мелассы, а также электромеханические методы пеногашения её верхней фракции как альтернатива реагентным методам. Очевидно, что на вывод микропузырьков воздуха из нижней фракции мелассы оказывает влияние поверхностное натяжение и реологические параметры жидкости мелассы.

Исследование поверхностного натяжения растворов мелассы

Определение поверхностного натяжения растворов мелассы осуществлялось на приборе для измерения поверхностного натяжения и краевого угла смачивания KRUSS DSA 20E с использованием метода висия-

шей капли. Для получения изотермы поверхностного натяжения были приготовлены растворы с содержанием мелассы 25, 20, 15, 10, 5 и 1 мас. %. Измерения проводились при температуре 20 °С. Как видно из представленных на рис. 9 результатов, с ростом концентрации наблюдается уменьшение поверхностного натяжения. Это свидетельствует о том, что вещество

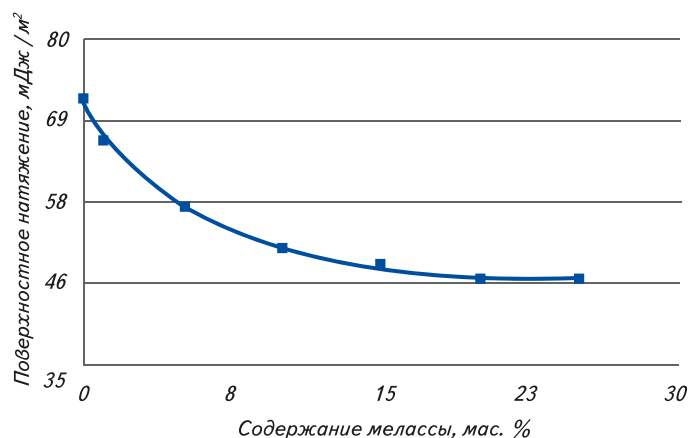


Рис. 9. Изотерма поверхностного натяжения растворов мелассы

обладает поверхностной активностью. Можно сделать следующий вывод: поверхностное натяжение мелассы достигает своего минимального значения на уровне 47 мДж/м² при четырёхкратном разбавлении её водой (до 20 мас. % по мелассе) и при последующем разбавлении не уменьшается. Кроме того, за счёт разбавления мелассы до указанной концентрации удаётся снизить её поверхностное натяжение почти в два раза, что приводит к самопроизвольному выходу микропузырьков воздуха из нижней фракции мелассы.

Исследование вязкости растворов мелассы

Определение вязкости растворов мелассы осуществлялось на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II-Pro с измерительной системой цилиндрический цилиндр. Методика измерений сводится к определению крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя прибора с постоянной скоростью при погружении его в исследуемую среду, с последующим пересчётом крутящего момента в значение вязкости. На основании предварительных измерений был произведён подбор шпинделя (SC4-25) для определения значения вязкости образца 1 и шпинделя (SC4-25) для серии образцов 2–10 в заданных условиях измерений.

Измерение вязкости происходило при различных положительных температурах: 20,0; 30,0; 40,0; 45,0; 50,0 °С. Исследуемый образец находился в измерительной ячейке вискозиметра, подключённой к внешней системе термостатирования. Температура поддерживалась циркуляционным термостатом Brookfield TC-502 с точностью ±0,1. Контроль температуры осуществлялся по данным термопары, подключённой к измерительной ячейке.

Для исследований были приготовлены растворы с различной концентрацией мелассы путём разбавления исходного раствора дистиллированной водой. Обозначения образцов и концентрация мелассы приведены в табл. 1.

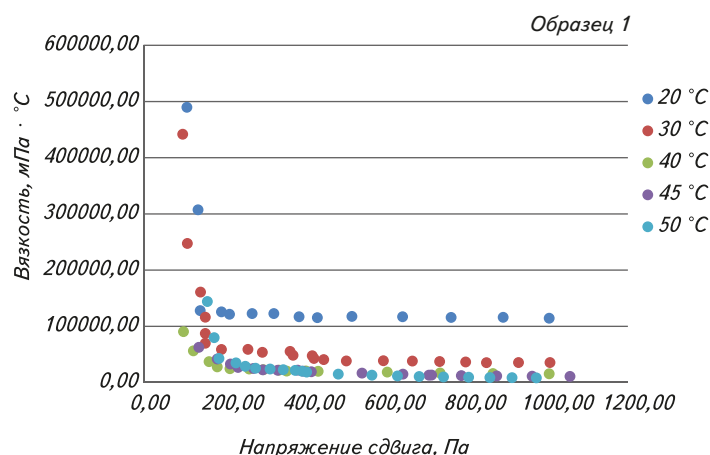


Таблица 1. Ряд образцов мелассы различной концентрации для вискозиметрии

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация, мас. %	85	75	65	55	45	35	20	10	5	1

На рис. 10 приведены результаты измерения вязкости указанных в табл. 1 образцов при различных температурах. Представленные данные свидетельствуют, что образцы 1–7 представляют собой структурированные жидкости, вязкость которых зависит как от напряжения сдвига, так и от температуры; в то время как образцы 8–10 являются ньютоновскими жидкостями, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига, но зависит от температуры.

Как видим, при разбавлении мелассы до концентрации 10 мас. % и ниже она соответствует по своей реологии ньютоновской жидкости и далее варьируется по целевой вязкости посредством изменения температуры. Эти данные необходимы для вывода уравнения, описывающего кинетику пенообразования мелассы, и расчёта соответствующих аппаратов (барботёров).

Исследование влияния электромеханического воздействия на пеногашение мелассы

Как было обозначено выше, в своих исследованиях мы сфокусировались на физических безреагентных методах пеногашения мелассной пены, поскольку применение типовых химических пеногасителей к мелассе неэффективно и нерентабельно, поэтому не практикуется. Таким образом, мелассная пена после барботирования была подвергнута электромеханическому воздействию в ультразвуковом, микроволновом и макроволновом диапазонах.

Ультразвуковое пеногашение мелассы. Для исследования были выбраны два образца концентрированной мелассы (85 и 65 % масс.).

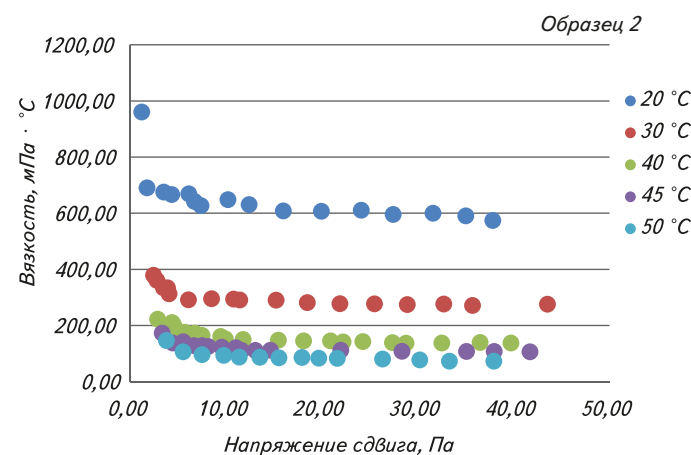


Рис. 10. Результаты вискозиметрии образцов мелассы разной концентрации при различных температурах (образцы 1, 2)

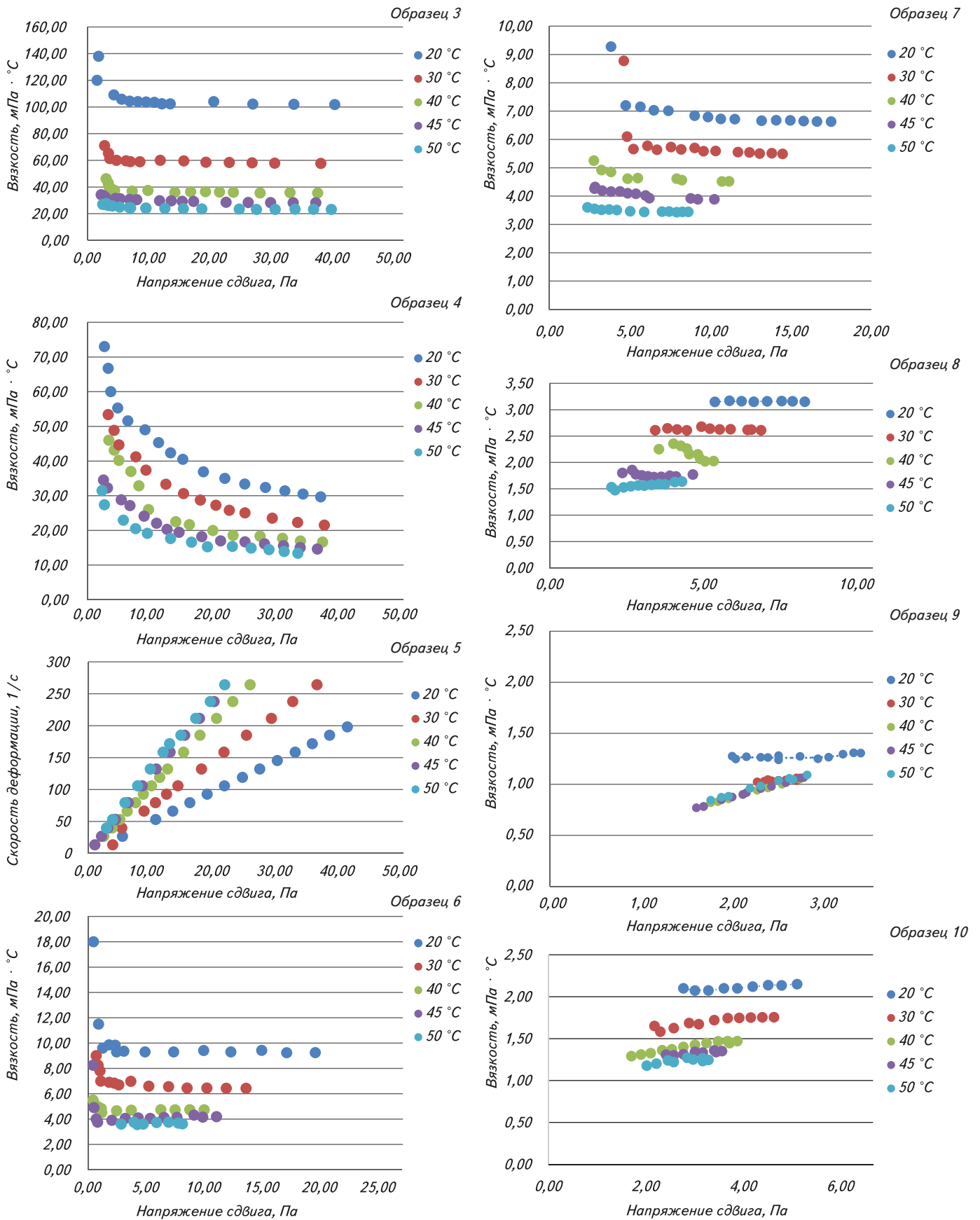


Рис. 10. Результаты вискозиметрии образцов мелассы разной концентрации при различных температурах (образцы 3–10)

В результате эксперимента было установлено, что воздействие ультразвукового поля не влияет на процесс деструктуризации пены и не может способствовать её пеногашению (табл. 2). Тем не менее микроскопия меласной пены после ультразвукового воздействия показывает достижение относительного равномерного распределения частиц дисперсной фазы изучаемой коллоидной системы (рис. 11).

Микроволновое пеногашение мелассы. Незначительный эффект по пеногашению мелассы был достигнут в диапазоне микроволн, что видно из табл. 3 и микроскопии на рис. 12.

Макроволновое пеногашение мелассы. Значительный эффект по пеногашению мелассы был

достигнут в диапазоне макроволн, что видно из табл. 4 и микроскопии на рис. 13. Примечательно, что наибольшая эффективность пеногашения мелассы (до 1 % остаточной пены) была достигнута при предварительном разбавлении её до 65 мас. % и при электромеханическом воздействии в диапазоне макроволн.

Возвращаясь к теме Большого разлива мелассы в Бостоне в 1919 г., приведём некоторые немаловажные факты, возможно, повлиявшие на это событие. Как известно, центрифугирование мелассы стало применяться в свеклосахарной промышленности с конца XIX в. В день происшествия была тёплая солнечная погода, и можно предположить, что реология

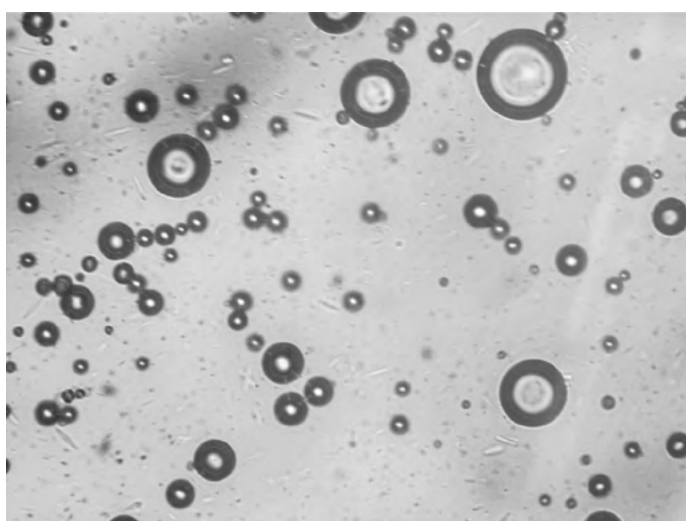


Рис. 11. Равномерное распределение по размеру частиц дисперсной фазы в пенной фракции мелассы после применения ультразвукового воздействия

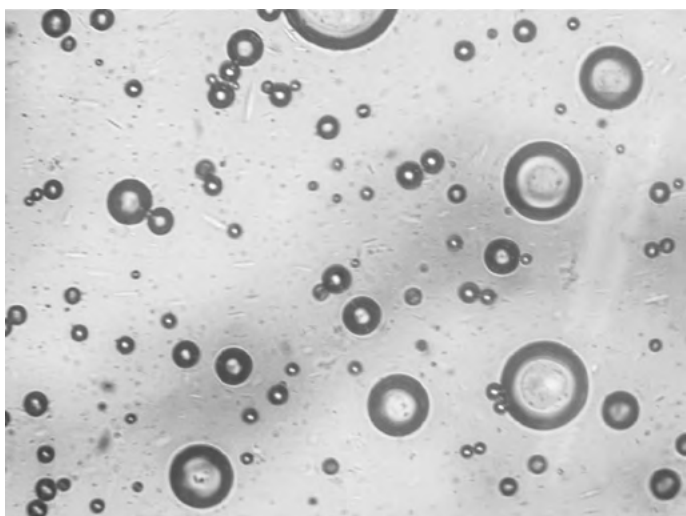


Рис. 12. Равномерное распределение по размеру частиц дисперсной фазы в пенной фракции мелассы после применения микроволнового воздействия

Таблица 2. Результаты ультразвукового пеногашения мелассы

Образец	Объём пробы, мл	Н пены до УЗ, мм	Н пены после УЗ, мм
№ 1 (85 мас. %)	10	230	230
№ 2 (65 мас. %)	10	450	450

Таблица 3. Результаты микроволнового пеногашения мелассы

Образец	Объём пробы, мл	Н пены до мкВ, мм	Н пены после мкВ, мм
№ 1 (85 мас. %)	10	230	215
№ 2 (65 мас. %)	10	450	420

Таблица 4. Результаты макроволнового пеногашения мелассы

Образец	Объём пробы, мл	Н пены до МВ, мм	Н пены после МВ, мм
№ 1 (85 мас. %)	10	230	12
№ 2 (65 мас. %)	10	450	4

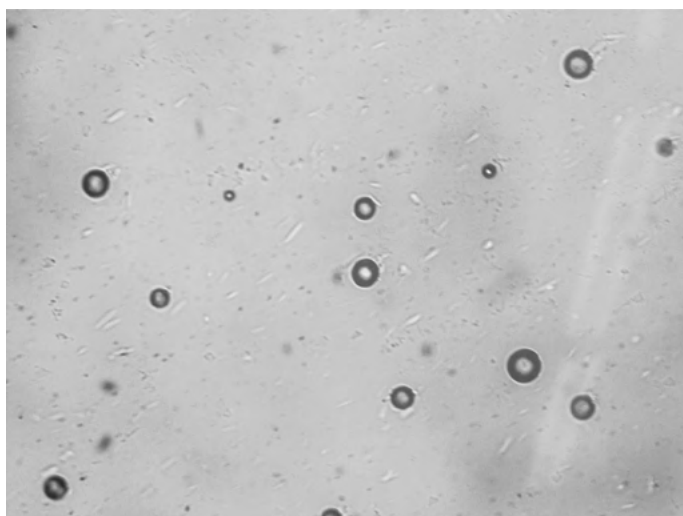


Рис. 13. Монодисперсное распределение микропузырьков воздуха в остаточной пенной фазе мелассы после применения макроволнового воздействия

и поверхностное натяжение мелассы под воздействием температуры и подтаявшего на крыше резервуара снега, вероятно, попавшего внутрь хранилища, качественно изменились. В результате самопроизвольного высвобождения микропузырьков воздуха и последующего наращивания уровня пены внутри резервуара стало нагнетаться давление. Корпус хранилища не выдержал и сдетонировал. О том, что причиной катастрофы послужило возрастание уровня мелассной пены в уже переполненном резервуаре, свидетельствовали очевидцы, которые видели, как жидкость на обломках конструкции бурлила и шипела мелкими пузырьками [5, 6].

Заключение

Итогом исследования является вывод о том, что можно достичь эффективного пеногашения мелассы (до уровня остаточной пены менее 1 % по сравнению с исходным) посредством безреагентного электромеханического воздействия и при выводе поверхностного натяжения до уровня независимости от напряжения сдвига и вязкости системы до уровня ньютоновской жидкости.

Результаты нашего исследования применимы в свеклосахарной промышленности как для эффективного беспенного хранения свекловичной мелассы, так и на стадии её последующей очистки от посторонних примесей посредством технологии супербарботажа™, представленной автором ранее [2].

Кроме того, в последующих публикациях автор статьи представит вывод универсального уравнения, показывающего зависимость пеногашения как деаэрации мелассы от параметров вязкости, поверхностного натяжения, температуры системы и интенсивности, а также диапазона электромеханического воздействия на неё, что является отдельной задачей, требующей дополнительных исследований. Данное уравнение позволит рассчитывать электромеханические аппараты-пеногасители для супербарботажа™, а также модули-пеногасители на участке взвешивания мелассы перед отправкой её на хранение в резервуарах.

Термины и сокращения

Меласса – побочный продукт свеклосахарного производства, используемый в качестве сырья для изготовления хлебопекарных и кормовых дрожжей, пищевых кислот и этилового спирта, в биотехнологии, химической, фармацевтической, комбикормовой промышленности, как добавка в корм сельскохозяйственных животных и для технических целей [1]

мкВ – микроволны

МВ – макроволны

Список литературы

- ГОСТ 30561-2017 «Меласса свекловичная. Технические условия».
- Шердани, А.Д. Супербарботаж – инновационная технология очистки свекловичной мелассы. Сравнение с современными аналогами / А.Д. Шердани // Сахар. – 2021. – № 5.
- Брежнева, Т.А. Выделение и исследование сапонинов сахарной свёклы : специальность 15.00.02 «фармацевтическая химия и фармакогнозия» : дис. ... канд. фарм. наук / Брежнева Татьяна Александровна ; ГОУВПО «Московская медицинская академия». – М., 2003. – 215 с.
- Кривовоз, Б.Г. Совершенствование технологии длительного хранения свекловичной мелассы с минимальными потерями сахара : специальность 05.18.05 «технология сахара и сахаристых продуктов, чая, табака и субтропических культур» : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Кривовоз Борис Григорьевич ; Моск. гос. ун-т пищевых пр-в (МГУПП). – М., 2009.
- Puleo, S. Dark Tide. The Great Boston Molasses Flood 1919 / S. Puleo. – Boston, Mass : Beacon Press, 2004.
- Schworm, P. Nearly a century later, structural flaw in molasses tank revealed / P. Schworm. – Boston : The Boston Globe, 14 января 2015.

Аннотация. В статье представлено комплексное исследование поверхностного натяжения свекловичной патоки, её реологии, концентраций разбавления и влияние кинетики этих параметров на деаэрацию и пеногашение мелассы электромеханическим методом. Данный метод представлен как неотъемлемая часть технологии супербарботажа™, связанного с инновационной очисткой мелассы безреагентными высокопроизводительными мембранными методами. Также, основанная на результатах этих исследований, выдвинута альтернативная версия причин Большого разлива мелассы в Бостоне в 1919 г.

Ключевые слова: меласса, сахар, супербарботаж, пеногашение, кавитация, ультразвук, микроволны, макроволны, свёкла, производство, хранение, рентабельность, переработка, дешугаризация, инновация, Большой разлив мелассы в Бостоне в 1919 г.

Summary. The article presents a comprehensive research of the surface tension of beet molasses, its rheology, dilution concentrations and the influence of the kinetics of these parameters on the deaeration and defoaming of molasses by the electromechanical method. This method is presented as an integral part of superbarbotage™ technology associated with innovative ultrapurification of molasses by reagentless high-performance membrane methods. Also, based on the results of the investigation, an alternative version of the causes of the Great molasses flood in Boston in 1919 was put forward.

Keywords: molasses, blackstrap, sugar, superbarbotage, defoaming, cavitation, ultrasound, microwaves, macrowaves, beet, producing, production, storage, profitability, processing, desugarization, technology, business, economy, ecology, innovation, Great molasses flood in Boston in 1919.