



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«КУРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР»
(ФГБНУ «Курский ФАНЦ»)

**НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПРИМЕНЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САХАРА**

Курск 2023

УДК 664.1:691.215.1:543.062
ББК 36.84
Е 30

Научно-практические основы применения известнякового камня при производстве сахара [текст] / Егорова М.И., Пузанова Л.Н., Беляева Л.И., Бердникова Е.С. – Курск: ФГБНУ «Курский ФАНЦ», 2023. – 118 с.

ISBN 978-5-6051166-4-6

В данной брошюре рассмотрены различные аспекты научно-практических основ применения известнякового камня при производстве сахара. Большое внимание уделено механизму и эволюции известково-углекислотной очистки диффузионного сока, характеристикам породы и особенностям получения из нее реагентов для очистки непосредственно на свеклосахарном заводе, влиянию качества известнякового камня на технологические процессы обжига и состояние пищевой системы при производстве сахара. Представлен обзор качества известнякового камня, используемого российскими свеклосахарными заводами, изложены направления повышения эффективности их работы в аспекте использования известнякового камня. Приведены методики определения основных физико-химических показателей известнякового камня.

Брошюра выступает как практическое и справочное пособие для работников свеклосахарных заводов. Она также будет полезна студентам и преподавателям профильных специальностей.

Рецензент:

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой инновационных технологий продуктов из растительного сырья ФГБОУ ВО «МГУТУ им. К.Г. Разумовского (ПКУ)» Славянский А.А.

ISBN 978-5-6051166-4-6
ББК 36.84
УДК 664.1:691.215.1:543.062

© ФГБНУ «Курский ФАНЦ», 2023
© Егорова М.И., Пузанова Л.Н.,
Беляева Л.И., Бердникова Е.С., 2023

ВВЕДЕНИЕ

Известняковый камень – естественная осадочная порода органического происхождения, добываемая в карьерах, в свеклосахарном производстве используется с целью получения реагентов для очистки диффузионного сока – извести и сатурационного газа. Расход известнякового камня является одним из основных технико-экономических показателей, характеризующих эффективность работы свеклосахарного завода. С 2015 г. в среднем по стране он составлял менее 4,00 %, в т.ч. последние 5 лет колебался в пределах 3,63...3,84 % к массе свеклы. При этом минимальный расход известнякового камня характеризует, с одной стороны, высокое качество сахарной свеклы, с другой стороны, качество самого известнякового камня. Ведь химический состав известнякового камня непосредственно связан с качеством образующихся при обжиге оксида кальция и печного газа, а также получаемого известкового молока.

Для работников технологических служб сахарных заводов, служб качества актуальны вопросы использования реагентов в известково-углекислотной очистке диффузионного сока, особенностях получения известкового молока и сатурационного газа, влиянии качества известнякового камня на технологические процессы обжига и опосредованно на качество белого сахара, качестве известнякового камня различных карьеров России, роли контроля качества известнякового камня на эффективность работы сахарных заводов, актуальных методиках определения физико-химических показателей известнякового камня.

Предлагаемая брошюра представляет собой краткое изложение такой актуальной информации. В главе 1 приведены теоретические и практические аспекты использования известнякового камня при производстве сахара; глава 2 посвящена рассмотрению вопросов повышения эффективности производства сахара управлением применением известнякового камня; в главе

3 дан обзор качества известнякового камня, используемого российскими сахарными заводами.

Полезным разделом является терминологический словарь, в котором даны определения множества терминов, используемых в сахарной отрасли. Большой практический интерес представляют приведенные в приложении методики измерений физико-химических показателей известнякового камня, в т.ч. экспресс-методы.

Подготовлено сотрудниками лаборатории технологий сахара и методов контроля продукции ФГБНУ «Курский ФАНЦ» (Егорова М.И., введение, глава 2; Беяева Л.И., раздел 1.1; Пузанова Л.Н., разделы 1.2, 1.3, терминологический словарь; Бердникова Е.С., глава 3, приложения).

Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САХАРА

Известняковый камень в производстве белого сахара из сахарной свеклы используют в качестве сырья, из которого непосредственно на сахарном заводе получают химические реагенты известковое молоко и углекислый газ. Эти химические реагенты формируют известково-углекислотный способ очистки диффузионного сока: участвуют в осуществлении специальных технологических процессов дефекации (обработка известковым молоком) и сатурации (обработка углекислым газом). Они относятся к первым классическим технологическим вспомогательным средствам (ТВС), их применение регламентируется Техническим регламентом ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»; являются многотоннажными средствами: расход известнякового камня для их получения на российских сахарных заводах составляет в среднем 3,7 % к массе свеклы; не представляют опасности для человека и окружающей среды, что подтверждено их природным происхождением и длительным использованием; основная их часть выводится из технологического потока в виде фильтрационного осадка в количестве 6...8 % к массе свеклы.

1.1 Известково-углекислотная очистка диффузионного сока в технологии сахара

Основной технологический поток производства белого сахара из сахарной свеклы условно можно представить в виде укрупненных четырех

участков: подготовка корнеплодов к переработке и получение диффузионного сока с образованием жома; известково-углекислотная его очистка с образованием фильтрационного осадка; сгущение очищенного сока с получением сиропа; кристаллизация сахарозы с получением кристаллического белого сахара и образованием мелассы. Одним из важных участков технологического потока производства белого свекловичного сахара является известково-углекислотная очистка диффузионного сока. Именно от эффективности ее проведения в значительной степени зависит результативность протекания дальнейших процессов – сгущения очищенного сока, кристаллизации сахарозы, и, соответственно, выход и качество белого сахара, потери сахарозы в производстве, ресурсозатраты предприятия.

Диффузионный сок, направляемый на очистку, представляет собой сложную поликомпонентную дисперсную систему с размером частиц в диапазоне $10^{-9} \dots 10^{-3}$ м. Основу ее составляет жидкая водная фаза, в которой растворены целевой компонент сахароза и несахара; содержание твердой фазы – нерастворимых взвешенных примесей в виде частиц свекловичной мякоти небольшое. Диффузионный сок содержит: 14,0...16,0 % сухих веществ, из них около 90 % сахарозы и 2 % растворимых несахаров; 1...3 г/л мякоти.

Несахара диффузионного сока представлены различными низкомолекулярными соединениями – редуцирующими веществами, аминокислотами, амидами кислот, солями органических и неорганических кислот и др.; высокомолекулярными соединениями (ВМС) – веществами коллоидной дисперсности: белковыми и пектиновыми веществами, продуктами их распада, красящими веществами, полисахаридами. Значительная часть несахаров препятствует кристаллизации сахарозы, т.е. выделение ее в кристаллическом виде из диффузионного сока невозможно.

Поэтому диффузионный сок подвергают химической и физико-химической очистке с целью удаления максимально возможного количества несахаров.

Учитывая разную химическую природу и физико-химические свойства присутствующих в диффузионном соке несахаров, для удаления каждого из них необходимо создание соответствующих оптимальных условий. Для очистки диффузионного сока было предложено много способов с применением более 700 различных химических реагентов. Теоретически обосновано и практически подтверждено, что наиболее эффективным и универсальным является способ очистки с использованием гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и диоксида углерода CO_2 . Именно только этот способ, называемый известково-углекислотным, является общепринятым на практике. Для удаления различных несахаров из диффузионного сока он обеспечивает протекание многих реакций: коагуляции, осаждения, двойного обмена, разложения, гидролиза, адсорбции, ионного обмена, которые протекают в щелочной, наиболее благоприятной для сахарозы среде, снижая до минимума ее разложение. В связи с тем, что большинство реакций требует для полного завершения разных, иногда полярно отличных условий, обработку сока известковым молоком и углекислым газом осуществляют несколько раз.

Гидроксид кальция в сахарном производстве применяют уже более 220 лет, диоксид углерода – более 180 лет. Такому длительному использованию этих реагентов способствует универсальность функциональных действий к удаляемым несахарам, простота технологических операций с их использованием, наибольший эффект очистки, природное происхождение и безопасность этих химических реагентов. Применять гидроксид кальция для очистки свекловичного сока впервые предложил академик Петербургской академии наук Т.Е. Ловиц, а практическое его применение осуществил Я.И. Есипов на первом свеклосахарном заводе в селе Алябьево Тульской губернии в 1802 г.

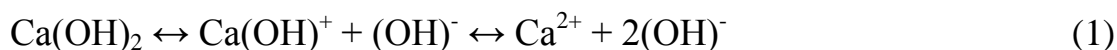
На протяжении двух столетий большой вклад в исследование физико-химических процессов, совершенствование технологии и техники

известково-углекислотной очистки диффузионного сока внесли многие ученые: П.М. Силин, Н.В. Логинов, А.К. Карташов, К.Д. Жура, А.Р. Сапронов, Л.П. Рева, М.И. Даишев, И.Ф. Бугаенко, В.А. Лосева, В.А. Голыбин, Д.В. Озеров, Р.С. Решетова, А.В. Савостин, Ю.И. Молотилин, Л.М. Хомичак и др. Ими глубоко изучено поведение различных несахаров в разных условиях; разработаны технологические параметры, обеспечивающие максимальное их удаление, формирование структуры осадка несахаров соков с оптимальными фильтрационно-седиментационными показателями; создано высокоэффективное технологическое оборудование.

На основе полученных результатов были изменены технологические режимы и приемы проведения локальных процессов, включены отдельные дополнительные стадии, расход известкового молока фракционирован по стадиям; предложены новые варианты технологических схем, их техническое исполнение. К концу XX века насчитывалось более 100 вариантов и модификаций известково-углекислотной очистки, каждый из которых успешно решает определенные конкретные задачи в зависимости от технологического качества перерабатываемых корнеплодов сахарной свеклы.

Современная технология известково-углекислотной очистки диффузионного сока основана на многократной последовательной его обработке известковым молоком плотностью 1,18...1,20 г/см³ и сатурационным газом, содержащим 32...36 % диоксида углерода, с выводом образующегося осадка несахаров.

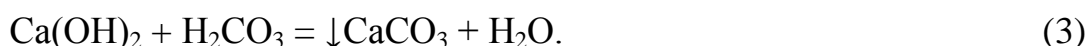
При известково-углекислотной очистке диффузионного сока все химические реакции взаимодействия реагирующих веществ протекают по ионному и свободно-радикальному механизмам. Вводимые химические реагенты известковое молоко и углекислый газ с точки зрения их двухступенчатой диссоциации принято изображать следующим образом:



С позиций ионного механизма химические реакции осаждения, нейтрализации, обмена, разложения, протекающие под воздействием щелочи Ca(OH)_2 и кислоты H_2CO_3 и сопровождаемые физическими явлениями адсорбцией, десорбцией, адгезией и т.д., осуществляются на основе разрыва связи в молекулах органических веществ с образованием заряженных частиц – катионов и анионов, участвующих в осуществлении реакций.

С точки зрения свободно-радикального механизма протекания химических реакций разрыв ковалентной связи в молекулах органических веществ происходит с образованием электронейтральных частиц, представляющих собой свободные радикалы, которые являются основными участниками многих реакций.

Для протекающих при очистке реакций доминирующей является нейтрализация щелочи Ca(OH)_2 кислотой H_2CO_3 , которая может быть представлена уравнением:



Именно на этих механизмах химических реакций базируются все совершенствования способов углекислотной очистки диффузионного сока.

Принципиальная блок-схема наиболее применяемого на сахарных заводах варианта известково-углекислотной очистки диффузионного сока производства белого сахара из сахарной свеклы приведена на рисунке 1.

Она включает совокупность специальных технологических процессов очистки: предварительная дефекация (преддефекация), основная дефекация, первая степень сатурации, дополнительная дефекация перед второй степенью сатурации, вторая степень сатурации, нагревание и фильтрование

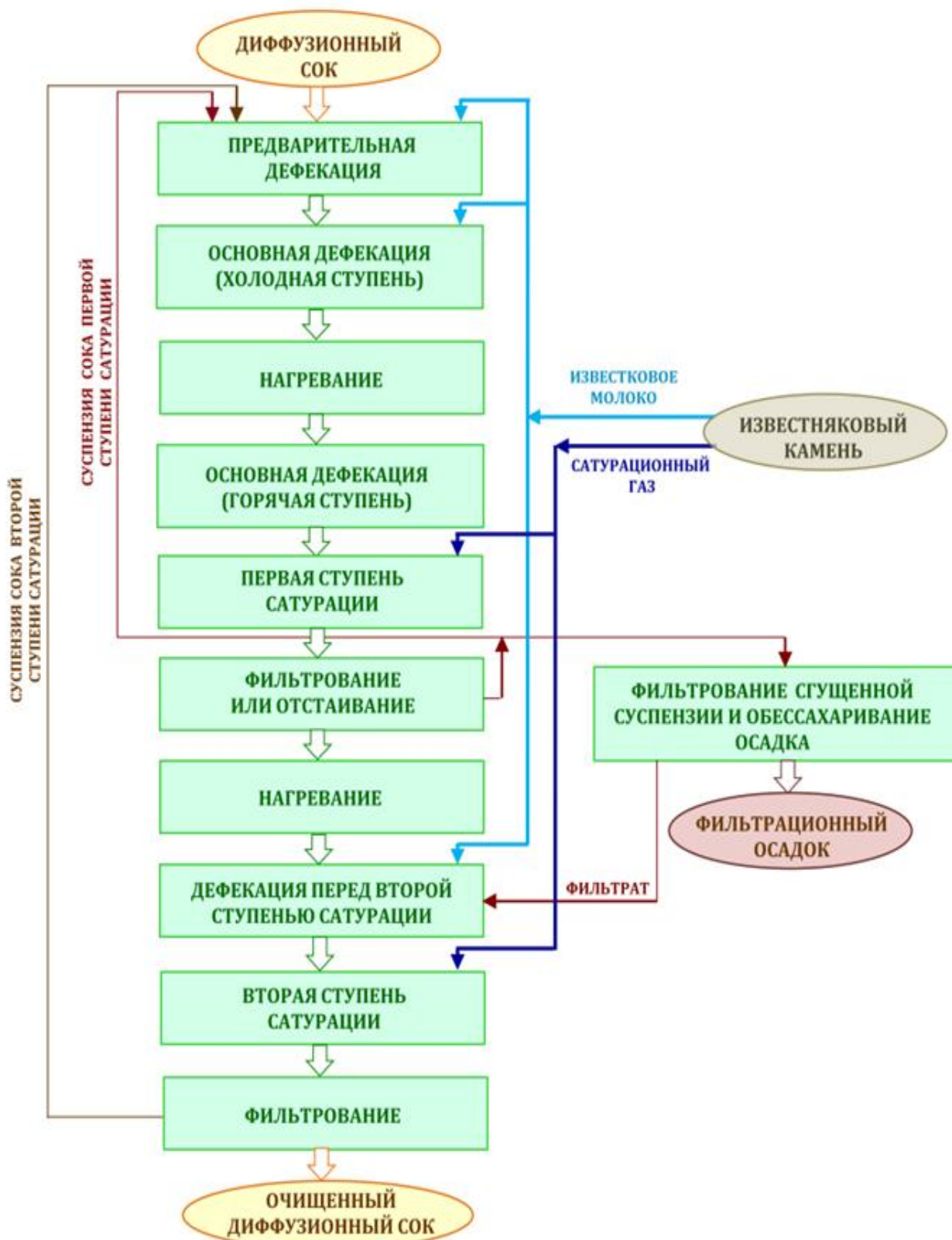


Рисунок 1 – Принципиальная блок-схема известково-углекислотной очистки диффузионного сока производства белого сахара из сахарной свеклы

соков. Все процессы связаны в единую технологическую цепочку, каждый со своей целевой направленностью, проводимый в определенной последовательности с установленными технологическими параметрами.

Сложившаяся последовательность указанных процессов подчинена подготовке сока на предыдущем процессе для более эффективного протекания последующего.

Целью известково-углекислотной очистки является получение очищенного сока второй степени сатурации с высокими функционально-технологическими свойствами: термоустойчивого, с максимально возможным содержанием сахарозы и минимальными: содержанием солей кальция и цветностью, а также образование компактного, хорошо структурированного фильтрационного осадка с минимальным содержанием сахарозы.

Согласно современным представлениям, для достижения своей цели известково-углекислотная очистка диффузионного сока в целом решает следующие задачи: осаждение ВМС; осаждение анионов, например, фосфорной, серной, яблочной, щавелевой, лимонной кислот; разложение редуцирующих веществ и амидов; адсорбция несахаров на осадках первой и второй ступеней сатурации; получение осадка с хорошими фильтрационными и седиментационными свойствами; получение очищенного сока высокого технологического качества. Каждый специальный процесс характеризуется определенным диапазоном значений эффекта очистки, который зависит от многих факторов, и, в первую очередь, от количества, природы и свойств удаляемых несахаров диффузионного сока.

Основные решаемые задачи, технологические параметры (рН, щелочность, температура, длительность, расход известкового молока) и ориентировочно достигаемые эффекты удаления несахаров процессов известково-углекислотной очистки диффузионного сока представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Решаемые задачи и технологические параметры процессов известково-углекислотной очистки диффузионного сока

Процесс	Решаемая задача	Технологические параметры				Ориентировочно достигаемый эффект очистки, %
		расход извести, % CaO к массе свеклы	pH, щелочность, % CaO	температура, °C	длительность, мин	
Преддефекация холодная теплая горячая	Коагуляция и осаждение пектиновых и белковых веществ, кислот в виде малорастворимых солей кальция; формирование структуры осадка несахаров.	0,25...0,30	10,8...11,4 0,20...0,30	35...50 50...65 85...90	30...40 12...15 5...7	21...27
Основная дефекация холодная теплая горячая	Разложение редуцирующих веществ, амидов кислот, солей аммония; омыление жиров, доосаждение анионов кислот; создание избытка гидроксида кальция; обеспечение термоустойчивости очищенного сока.	0,9...1,0	12,2...12,4 0,8...1,2	40...45 50...65 85...90	20...30 10...15 10	3...5
Первая ступень сатурации	Образование осадка карбоната кальция; удаление несахаров анионной природы адсорбцией.	-	10,8...11,4 0,08...0,15	82...86	8...10	8...9
Дефекация перед второй сатурацией	Разложение остаточных количеств редуцирующих веществ и амидов.	0,4...0,7	11,5	85...88	2...5	-
Вторая ступень сатурации	Перевод свободных гидроксидов кальция, магния, калия, натрия в карбонаты; осаждение растворимых солей кальция адсорбцией на карбонатах.	-	9,0...9,5 0,015...0,025	92...94	10	3...5

Наибольший ориентировочно достигаемый эффект очистки принадлежит начальному процессу – преддефекации. Процесс преддефекации исторически появился в технологической схеме известково-углекислотной очистки последним, но является одним из наиболее важных, поскольку от результативности его проведения в значительной степени зависит эффективность дальнейших процессов очистки. Именно при проведении преддефекации обеспечивается удаление ВМС и создание максимально благоприятных условий для последующей адсорбционной очистки несaxаров. Сформированный осадок преддефекованного сока должен быть максимально дегидратирован с минимальной поверхностью, что обеспечивает его высокую стойкость к пептизации в условиях основной дефекации и хорошие седиментационно-фильтрационные свойства сока первой сатурации.

Основными реакциями процесса преддефекации являются коагуляция, дегидратация, конгломерация, нейтрализация, осаждение и расщепление несaxаров, протекающие под действием иона кальция и гидроксильных ионов. Некоторая часть ВМС гидрофобна и легко коагулирует с образованием нерастворимых соединений с кальцием в виде мелкодисперсного осадка; большая часть ВМС (белковые и пектиновые вещества, сапонин, арабан, галактан) гидрофильна, их коагуляция протекает труднее, а образовавшийся гелеобразный осадок занимает большой объем. Под действием гидроксильных ионов катионы магния, алюминия и железа начинают осаждаться в форме их гидроксидов. Под действием иона кальция свободные кислоты нейтрализуются: некоторые органические кислоты (лимонная, щавелевая, винная) и минеральные (фосфорная, серная) образуют слаборастворимые, выпадающие в осадок соли кальция; другие – остаются в соке в виде растворимых солей кальция. Некоторые безазотистые органические кислоты, а также аминокислоты и

бетаин, проявляя устойчивость к действию указанных реагентов, в неизменном виде остаются в соке.

Поэтому все усовершенствования преддефекации преследуют две основные цели: заложить основу для образования хорошо структурированного осадка, способного отстаиваться и фильтроваться, и получить высококачественный очищенный сок. Полученные теоретические знания об осаждении ВМС диффузионного сока и факторах, влияющих на эффективность осаждения, позволили предложить различные вариации осуществления преддефекации: с разными видами возвратов и точек их ввода, фракционированной дачей извести, пониженным температурным режимом; предложены различные механические и химические методы для повышения активности извести.

Доказано, что лучшая структура осадка несахаров достигается при прогрессивной противоточной преддефекации в аппаратах специальной конструкции. Это объясняется регулированием количества вводимой извести с выдерживанием щелочности и рН сока в четко установленных пределах по зонам преддефекатора, что позволяет улучшить условия формирования осаждаемых несахаров в компактные агрегаты и их коагуляцию. На рисунке 2 приведены оптимальные значения рН и щелочности сока для шестисекционного преддефекатора.

В первых трех секциях преддефекатора происходят следующие основные процессы: коагуляция осаждаемых макромолекул ВМС и адсорбция на поверхности карбоната кальция, содержащегося во введенной суспензии сока первой и второй ступеней сатурации; нейтрализация кислот диффузионного сока.

В последующих трех секциях при прогрессивном увеличении рН образовавшиеся конгломераты укрупняются, что приводит к формированию плотной структуры осадка несахаров. Контроль процесса

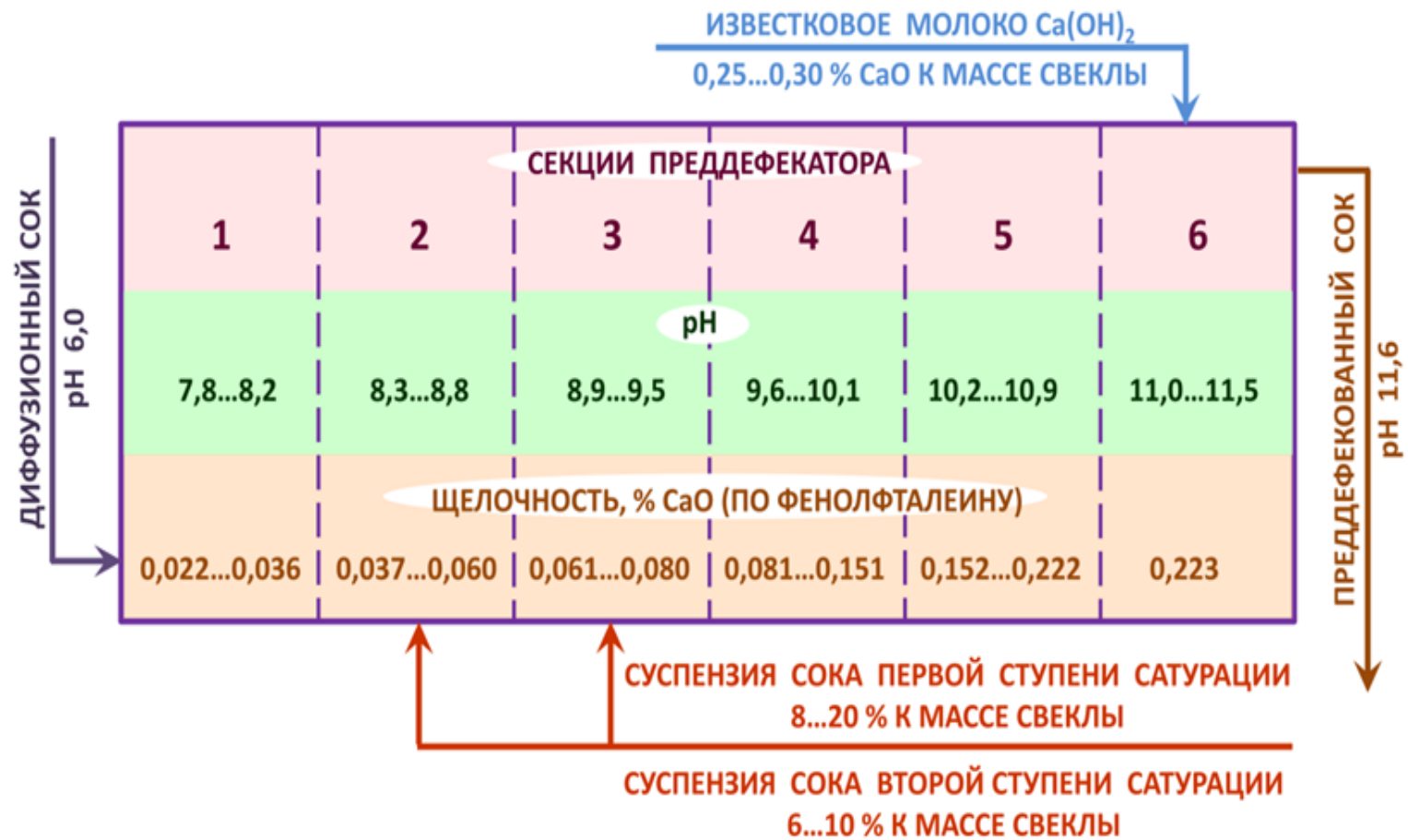


Рисунок 2 – Схема процесса преддефекации диффузионного сока

преддефекации ведут по величине рН, оптимальное значение которого определяют согласно максимальной скорости отстаивания преддефекованного сока, составляющей 1,5...3,0 см/мин, и минимальному объему осадка.

Следующим процессом известково-углекислотной очистки является основная дефекация, при протекании которой несахара из дефекованного сока практически не удаляются, а, наоборот, образуются. Основное ее предназначение состоит в создании условий для получения сока первой ступени сатурации с высокими функционально-технологическими свойствами – термоустойчивого с низкой цветностью и хорошими фильтрационными и седиментационными показателями.

Реакциями основной дефекации являются в основном разложение, реакции двойного обмена, осаждения, коагуляции несахаров, которые протекают под влиянием высокой концентрации гидроксильных ионов. В высокощелочной среде соли аммония, амиды кислот (аспарагин, глутамин), разлагаясь, выделяют аммиак, а в соке остаются растворимые соли кальция; редуцирующие вещества разрушаются с образованием молочной, уксусной, муравьиной и других кислот; жиры гидролизуются с образованием нерастворимых, выпадающих в осадок кальциевых солей высших жирных кислот, и глицерина, который остается в соке.

К основным реакциям, имеющим место при протекании процесса дефекации и оказывающим отрицательное влияние на качество соков последующих процессов очистки, следует отнести: гидролиз протопектина мезги с образованием труднофильтруемого гелеобразного осадка пектата кальция; пептизация коагулята ВМС и малорастворимых солей кальция, образовавшихся на преддефекации; деструкция белковых веществ до пептидов и аминокислот; образование красящих веществ; разложение сахарозы.

Интенсификация основной дефекации направлена на снижение расхода извести и улучшение функционально-технологических свойств получаемого очищенного сока. Она заключается в различных приемах повышения растворимости извести, создании условий для ускоренного протекания реакций с целью нивелирования имеющих место отрицательных последствий.

Основным условием, обеспечивающим эффективное протекание процесса дефекации, является поддержание постоянного содержания СаО в дефекованном соке в пределах $\pm 0,1$ % от требуемой величины, которое обеспечивается автоматическим дозированием известкового молока в зависимости от его плотности и количества поступающего диффузионного сока. Результативность основной дефекации определяют по содержанию редуцирующих веществ в очищенном соке: для получения термоустойчивых соков оно не должно превышать 0,02 % к массе сока.

Первая ступень сатурации обеспечивает удаление несaxаров на образовавшемся из известкового молока и сатурационного газа осадке карбоната кальция, обладающем высокой адсорбционной способностью.

Основными реакциями этого технологического процесса являются: растворение углекислого газа с образованием угольной кислоты, взаимодействие ее и растворенного гидроксида кальция с получением зародышей кристаллов карбоната кальция, имеющих положительный заряд; взаимодействие их с отрицательно заряженными частицами несaxаров, прежде всего, анионной природы (кислот, красящих веществ, остаточных белковых и пектиновых веществ) в условиях непрерывного роста кристаллов карбоната кальция; адсорбция последних на поверхности коагулята ВМС, образованного на преддефекации, что делает формируемый осадок несaxаров более плотным.

Оптимальной щелочностью первой ступени сатурации считают щелочность, при которой получают сок минимальной цветности и

фильтрационный осадок с хорошими седиментационно-фильтрационными свойствами. В связи с этим оптимальный режим на первой ступени сатурации систематически устанавливаются и корректируются с учетом эксплуатируемого фильтрационного оборудования, поскольку оптимальной щелочностью сока первой сатурации считается максимальная его щелочность, при которой в работе фильтрационного оборудования не наблюдается затруднений и отклонений. Фильтрационные и седиментационные свойства сока первой ступени сатурации контролируются по фильтрационному коэффициенту и скорости отстаивания, составляющих, соответственно, 4,0...5,0 и 2,5...3,0 см/мин.

Известно, что пересатурированный сок хорошо фильтруется, но он имеет повышенную цветность и повышенное содержание кальциевых солей, что связано с десорбцией красящих веществ. На рисунке 3 приведена зависимость эффекта удаления отдельных несахаров от конечного значения рН сока первой степени сатурации, полученного из здоровых корнеплодов сахарной свеклы.

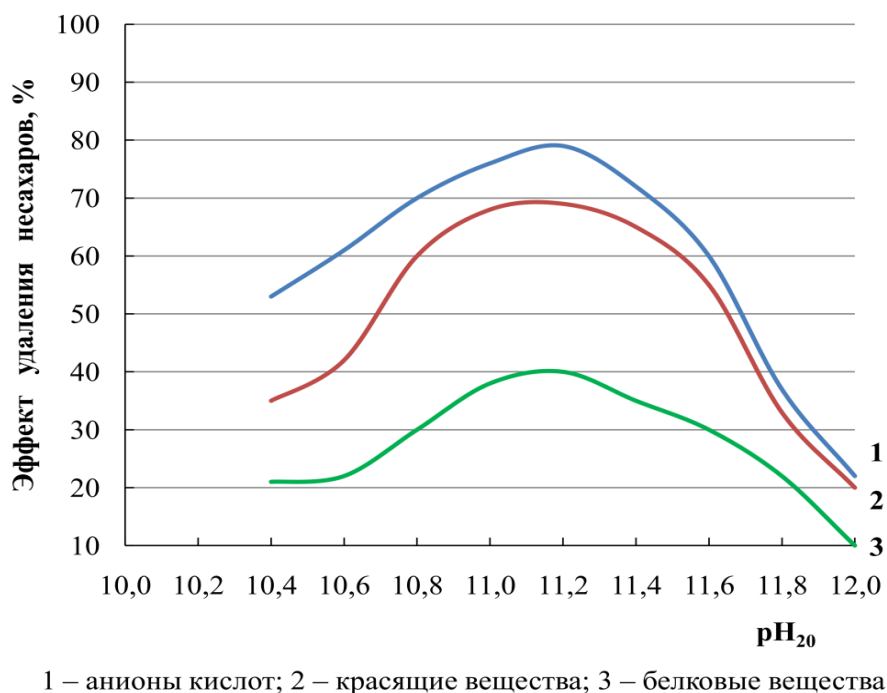


Рисунок 3 – Зависимость эффекта удаления отдельных несахаров от конечного значения рН сока первой степени сатурации [по данным 1]

Из рисунка 3 следует, что оптимальная величина рН, соответствующая наибольшему адсорбционному удалению анионов кислот, красящих и белковых веществ (на уровне, соответственно, 80; 70; 40 %), находится в пределах рН = 11,2. Пересатурирование сока (снижение рН) приводит к снижению эффекта удаления нес сахаров за счет обратного их перехода из осадка в сок, ухудшая его качество. Недосатурирование сока также вызывает снижение эффекта удаления нес сахаров, что приводит к затруднениям при фильтрации и отстаивании сока, способствует увеличению потерь сахарозы в фильтрационном осадке за счет неполного разложения углекальциевых сахаратов.

Для улучшения фильтрационных свойств сока первой ступени сатурации осуществляют рециркуляцию 5...10-кратного его количества внутри сатуратора, которая способствует более полному растворению гидроксида кальция и превращению его в карбонат кальция.

Усовершенствования процесса первой ступени сатурации направлены в основном на достижение консенсуса между параметрами процесса и итоговым результатом, поскольку оптимальные с точки зрения химической кинетики параметры вступают в противоречие с технологической возможностью; а также на разработку новых конструкций сатураторов для повышения эффективности массообмена.

Дефекация перед второй ступенью сатурации предназначена для разложения остаточных количеств редуцирующих веществ и дополнительного разложения амидов, которые неполно разлагаются на основной дефекации; создания благоприятных условий для улучшения качества сока второй ступени сатурации за счет адсорбции на карбонате кальция части красящих веществ, в первую очередь, меланоидинов, солей кальция и неосажденных ранее ВМС.

Вторая ступень сатурации заключается в переводе свободных гидроксидов кальция, магния, калия, натрия в карбонаты; максимальном

удалении растворимых солей кальция; дополнительной адсорбционной очистке на карбонате кальция; создание условий для сульфитации, сгущения сока и уваривания утфелей при оптимальных значениях рН, препятствующих повышенному разложению сахарозы.

Основными реакциями этого технологического процесса являются аналогичные первой ступени сатурации реакции. Разница в том, что в соке второй ступени сатурации содержание извести почти на порядок меньше, конечная щелочность сока менее в среднем в 5 раз, содержание ВМС незначительное, поэтому кристаллизация частиц карбоната кальция протекает в других условиях.

Оптимальная щелочность сока второй ступени сатурации должна соответствовать минимальному содержанию солей кальция в фильтрованном соке. Как правило, она соответствует значению $pH = 9,25$, но это значение не является неизменным, а может колебаться в диапазоне $pH = 8,6...9,8$ в зависимости от качественного и количественного состава несахаров.

Все направления усовершенствования процесса аналогичны тем, которые применяются на первой ступени сатурации с учетом того, что на второй ступени необходимо получать осадок с крупными и однородными средними размерами для достижения хорошей фильтрации.

В последнее время большое внимания по окончании сатурирования уделяют «дозреванию» сока – выдерживанию в течение 10...20 мин при интенсивном перемешивании. Указанное приводит к снижению пересыщения карбоната кальция для предотвращения его кристаллизации при фильтровании или на последующих стадиях технологического потока.

Для отделения осадка несахаров соки первой и второй ступеней сатурации фильтруют. Фильтрационные и седиментационные свойства сока первой и второй ступени сатурации существенно различаются. Сок первой ступени сатурации характеризуется менее стабильной способностью к фильтрованию и осаждению за счет того, что значительная часть осадка сока

состоит из агрегатов скоагулированных ВМС, инкрустированных частицами карбоната кальция разной формы и размера, степени агрегации и прочности агрегатов. В то время как сок второй ступени сатурации имеет достаточно стабильные фильтрационные и седиментационные свойства за счет того, что осадок сока сформирован из частиц карбоната кальция с небольшим количеством адсорбированных на их поверхности несхаров, что делает осадок более плотным и агрегатоустойчивым.

Сок первой ступени сатурации фильтруют в два этапа: вначале сгущают осадок до плотности 1,18...1,24 г/см³, сгущенную суспензию в количестве 10 % направляют на преддефекацию, остальное – на фильтрование и обессахаривание фильтрационного осадка до остаточного содержания в нем сахарозы 0,06...0,08 % к массе свеклы. Сок второй ступени сатурации фильтруют с получением суспензии плотностью 1,15...1,18 г/см³, которую направляют на преддефекацию. Образующийся фильтрационный осадок представляет собой смесь отделенных осадков соков первой и второй ступеней сатурации.

Совершенствование процессов фильтрации и отстаивания заключается в модификации конструкции фильтрационного оборудования, применении современных фильтровальных перегородок, позволяющих эффективно задержать частицы, обуславливающие мутность раствора сахара.

Техническое исполнение процессов известково-углекислотной очистки диффузионного сока осуществляется в специальных непрерывно действующих аппаратах: преддефекаторах, дефекаторах и сатураторах разных конструкций. Для отделения осадка несхаров эксплуатируется широкий и разнообразный парк фильтрационного оборудования, отстойники, именно они предъявляют определенные требования к физико-химическим показателям отделяемого осадка и используемым технологическим приемам получения такого осадка. Дополнительно к основному технологическому

оборудованию используются: подогреватели, насосы, сборники, дозирующие устройства, средства автоматизации и компьютеризации.

Согласно современным экологическим требованиям действующего с 1 июня 2018 г. информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС 44-2017 «Производство продуктов питания», на сахарных заводах должны использоваться сатураторы и фильтрационное оборудование для выделения фильтрационного осадка определенной конструкции, позволяющие снизить негативное воздействие на окружающую среду, повысить ресурсосбережение. К ним отнесены барботерные сатураторы новой конструкции или модернизированные существующие, которые предусматривают многократную циркуляцию сатурируемого сока и диспергирование сатурационного газа в соке. Такие сатураторы обеспечивают снижение выбросов оксида углерода в атмосферу на уровне не более 0,32 кг на 1 т свеклы, а также позволяют увеличить степень утилизации сатурационного газа на 15...20 % (достичь степени утилизации газа на первой ступени сатурации 80 %, на второй – 65 %), уменьшить расход известнякового камня на 0,2 % к массе свеклы. Камерные фильтр-прессы позволяют получать фильтрационный осадок в обезвоженном виде с влажностью 25...30 %. Они обеспечивают уменьшение количества сточных вод в среднем на 60 % к массе свеклы, увеличение выхода сахара на 0,05 %, исключение образования такого отхода как фильтрационный осадок и получение нового готового продукта.

Аппаратурная схема одного из наиболее применяемых вариантов известково-углекислотной очистки диффузионного сока, представленная на рисунке 4, характеризуется использованием широкой номенклатуры различного оборудования, в т.ч. преддефекатора системы Бригель-Мюллера, барботерных сатураторов, камерного фильтр-пресса, и большим расходом материально-энергетических ресурсов. Конструктивно все единицы технологического оборудования постоянно совершенствуются в

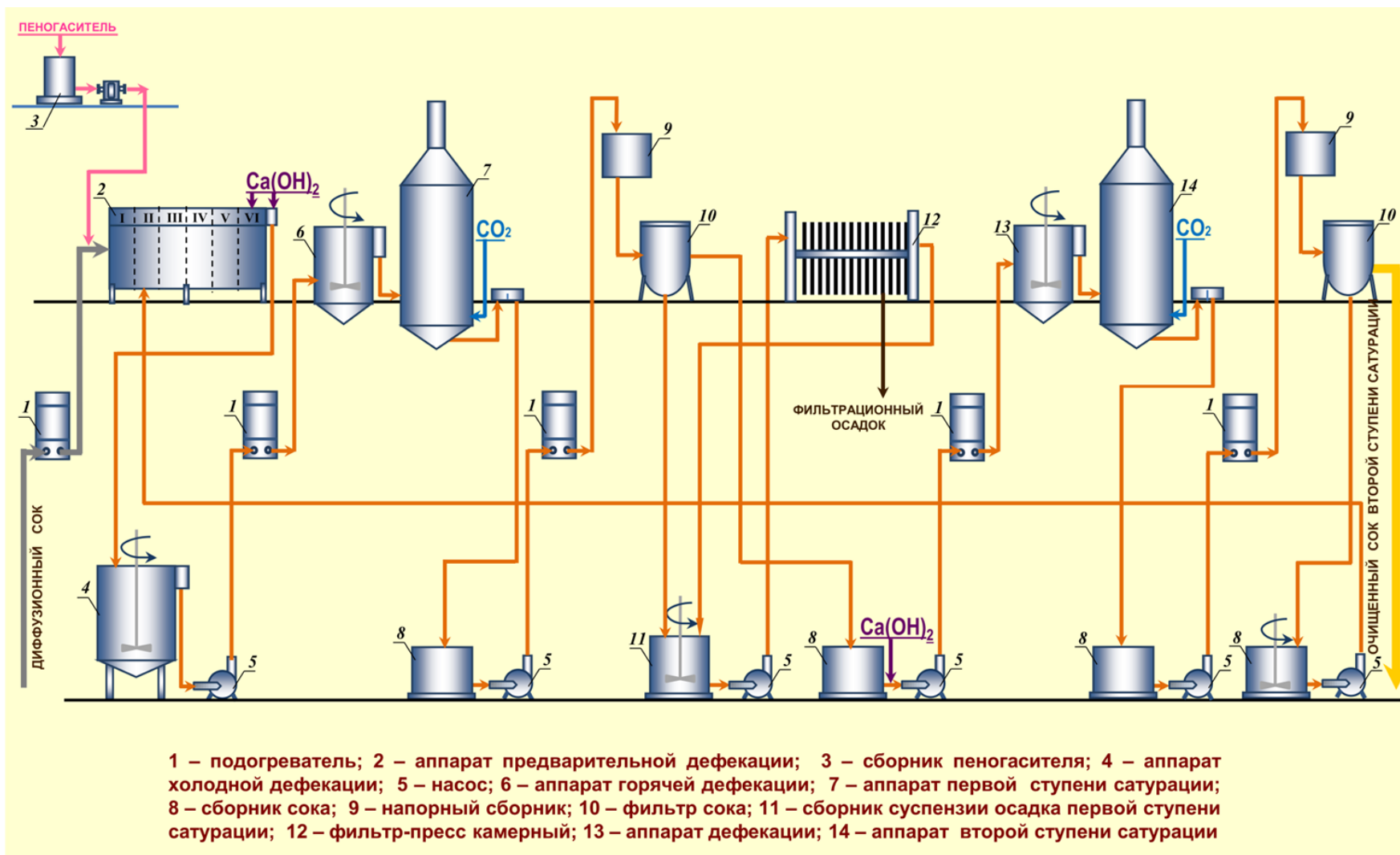


Рисунок 4 – Аппаратурная схема известково-углекислотной очистки диффузионного сока производства белого сахара из сахарной свеклы

направлении интенсификации процессов очистки, повышении технико-экономических показателей работы сахарного завода.

Основные показатели технологических соков известково-углекислотной очистки производства сахара из сахарной свеклы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные показатели технологических соков известково-углекислотной очистки производства свекловичного сахара

Технологический сок	Масса сока, % к массе свеклы	Содержание сухих веществ, %	Содержание сахарозы, %	Содержание несахаров, %	Чистота, %
Диффузионный	110...120	14,0...16,0	12,5...14,5	,50...1,70	88,0...91,0
Преддефекованный	285...290	-	-	-	-
Дефекованный	295...300	-	-	-	-
Сок первой ступени сатурации (фильтрованный)	115...125	13,5...15,5	12,3...14,3	1,20	91,0...92,0
Сок второй ступени сатурации (фильтрованный)	114...124	13,0...15,0	12,0...14,0	1,00	92,0...93,0

Полученный очищенный сок второй ступени сатурации визуально должен быть прозрачным, его мутность составлять менее 100 мг/дм³, цветность – менее 20 ед. опт. пл., содержание веществ коллоидной дисперсности – менее 0,08 %, содержание солей кальция – в диапазоне 0,2...0,4 % СаО к массе сухих веществ сока; содержание редуцирующих веществ – на уровне 0,02 %; общий эффект очистки диффузионного сока – на уровне 35,0...37,0 %.

Таким образом, процессы известково-углекислотной очистки диффузионного сока предназначены для максимального удаления несахаров и получения очищенного сока с высокими функционально-технологическими свойствами для дальнейшего эффективного извлечения из него кристаллической сахарозы.

Превалирующим направлением развития известково-углекислотной очистки является снижение расхода извести, максимально возможное уменьшение потерь сахарозы.

Величина расхода извести на очистку диффузионного сока оказывает влияние на эффект его очистки: с увеличением количества вводимой извести величина эффекта возрастает, но не в линейной зависимости. Для максимально возможного удаления несахаров и получения хорошо отделяемого фильтрованием осадка расход извести на очистку должен составлять 80...120 % к массе несахаров диффузионного сока. Согласно последним исследованиям, расход извести на очистку диффузионного сока высокого качества составляет 0,80 кг СаО на 1 кг несахаров диффузионного сока, нормального качества – 1 кг СаО и низкого качества – 1,2 кг СаО.

Считается, что в среднем при очистке диффузионного сока нормального качества при расходе извести 1,5 % СаО общий эффект очистки составляет около 30 %; при увеличении расхода извести с 1,5 до 2,0 % общий эффект очистки возрастает в среднем до 35 %, с 2,0 до 2,5 % – до 37 %; дальнейшее увеличение расхода извести приводит к незначительному увеличению общего эффекта очистки сока; предельное значение общего расхода извести на очистку сока составляет 3,0 % СаО.

Расход извести также зависит от чистоты диффузионного сока, содержания в нем сухих веществ и величины отбора сока из диффузионного аппарата. На рисунке 5 показан примерный расход извести на очистку диффузионного сока в зависимости от его чистоты для отдельных конкретных значений указанных варьируемых показателей.

Снижение расхода извести способствует: уменьшению количества поступающей с известковым молоком воды, которую в последующем необходимо выпарить; снижению продолжительности пребывания соков в технологическом потоке и нагрузки на насосный парк и фильтрационное оборудование, и соответственно, экономии энерго- и теплоресурсов.

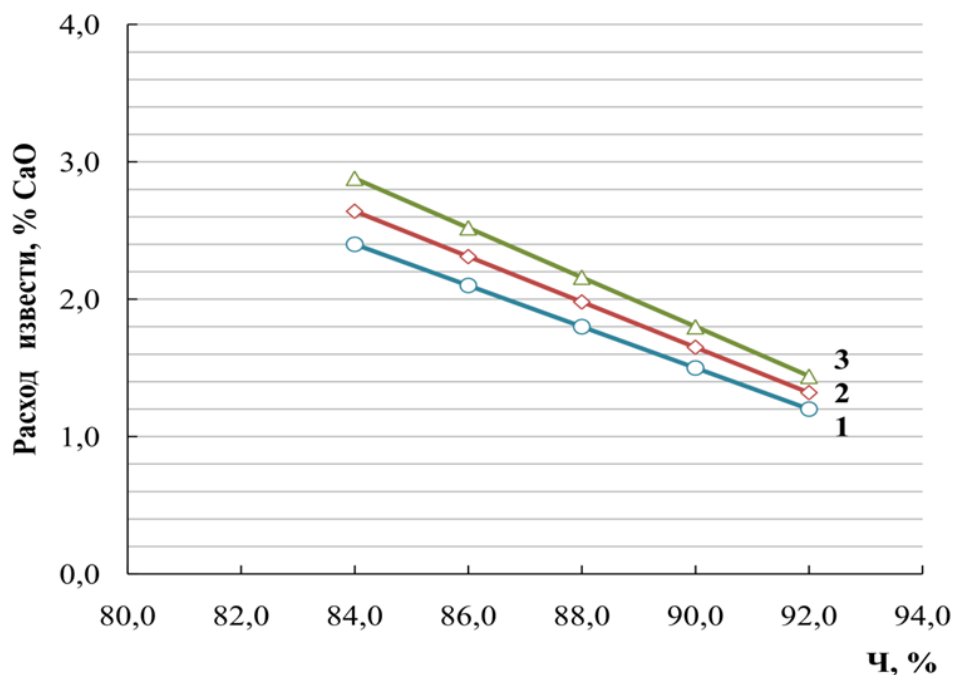


Рисунок 5 – Примерный расход извести на очистку диффузионного сока с содержанием сухих веществ 15,0 % в зависимости от его чистоты при отборе сока из диффузионного аппарата, % к массе свеклы:
1 – 100; 2 – 110; 3 – 120 [по данным 2]

Потери сахарозы при проведении известково-углекислотной очистки, составляют примерно 1/5 часть от суммарных потерь в производстве сахара. Они состоят из учтенных потерь в фильтрационном осадке (определяемые, производственные) и неучтенных (неопределяемые), обусловленных термическим разложением сахарозы в процессах очистки. Нормативное содержание сахарозы в фильтрационном осадке составляет не более 0,08 % к массе свеклы, поскольку при более низком содержании возрастает расход воды на его промывку и увеличивается переход несахаров из осадка в промой. Потери сахарозы в фильтрационном осадке зависят от многих факторов: количества расходуемой на очистку извести, качества получаемого осадка, параметров его отделения и промывки и др. Ряд сахарных заводов имеют потери сахарозы в осадке ниже нормативных, на некоторых заводах этот показатель в 1,2...1,5 раза превышает их.

Суммарная величина неучтенных потерь сахарозы в процессах очистки

при даже при самых неблагоприятных условиях их проведения, как правило, не превышает 0,10...0,15% к массе свеклы. Расход извести на очистку, потери сахарозы, энерго- и материалозатраты во многом зависят от качественного и количественного состава нес сахаров очищаемого диффузионного сока, определяемого качеством поступающей в переработку сахарной свеклы.

Диффузионный сок, полученный из здоровых корнеплодов сахарной свеклы, в условиях оптимального технологического режима процесса экстрагирования сахарозы характеризуется максимально возможным содержанием сахарозы и минимальным количеством нес сахаров; большая их часть сформирована для удаления; его чистота находится на уровне 90...92 %.

Расход извести на очистку такого сока колеблется в интервале 2,0...3,0 % к массе свеклы, при соблюдении оптимального режима очистки потенциальный эффект очистки составит 34...35 %; потери сахарозы в фильтрационном осадке будут на уровне нормативных; применение функциональных ТВС сведено к минимуму в части набора средств, в основном используются пеногасители, флокулянты, антимикробные средства с минимальным расходом; использование ТВС дополнительных функциональных групп не требуется. Получаемый очищенный сок обладает высокими технологическими качествами, обеспечивающими получение конкурентоспособного белого сахара.

Диффузионный сок, полученный из инфицированной, незрелой, хранившейся сахарной свеклы, содержит повышенное количество нес сахаров, представленных трудноудаляемыми ВМС – продуктами деструкции белковых и пектиновых веществ и продуктами гидролиза сахарозы. Эти вещества плохо осаждаются на преддефекации, образуют рыхлый коагулят осадка с повышенной растворимостью на основной дефекации. Кроме того, переходя в технологические сока, они снижают их функциональные свойства: повышают вязкость и способность к пенообразованию и

газовыделению, ухудшают фильтрационную способность. Чистота такого диффузионного сока может снижаться до 79...80 %, соответственно, оптимальный расход извести на его очистку увеличивается: он возрастает примерно на 0,15 % CaO при снижении чистоты сока на 1,0 %; возрастает расход известнякового камня и топлива. Это сопровождается перегрузкой фильтрационного оборудования, повышенными потерями сахарозы в фильтрационном осадке.

В связи с этим, при установлении рационального режима очистки дополнительно используют ТВС функциональных групп химические реагенты (сода, тринатрийфосфат, окись магния), пеногасители, коагулянты, флокулянты, фильтрующие средства (кизельгур, перлит) и др., позволяющие минимизировать негативные последствия и повысить эффект очистки диффузионного сока. При этом, чем ниже технологическое качество сахарной свеклы, а, соответственно, и качество диффузионного сока, тем перечень ТВС шире и расход их больше. Указанное приводит к дополнительному введению нес сахаров в процесс очистки, снижению выхода белого сахара и его конкурентоспособности.

Расход основных ТВС на 1 т перерабатываемой сахарной свеклы в среднем составляет: 36 кг известнякового камня; 0,15 кг серы; 0,2 кг углекислого натрия; 0,2 кг тринатрийфосфата; 0,9 кг гипса; 0,2 кг антимикробных средств (формалина, хлорной извести и др.); 0,06 кг пеногасителей; 0,03 кг антинакипина; 0,01 кг ПАВ; 0,04 кг флокулянтов; 0,02 кг ферментных препаратов.

Анализ технологии и техники сахарного производства в России и за рубежом показывает, что в ближайшем будущем известково-углекислотная очистка остается безальтернативной. При этом, наряду с достоинствами известково-углекислотной очистки отмечается ряд ее недостатков: полнота удаления нес сахаров не превышает 40 %, что приводит к повышенному выходу мелассы; расход известнякового камня в среднем по стране также

остаётся повышенным, хотя имеет тенденцию к снижению – от 4,5 % к массе свеклы в 2012 г. до 3,7 % в 2022 г., а доля российских сахарных заводов, достигших расхода известнякового камня на уровне 3,0 % к массе свеклы составила 8 % от общего числа заводов; на его обжиг используется твердое топливо в количестве 6,0...8,0 % к массе известнякового камня. Прогрессивным дополнением к известково-углекислотному способу служат разработанные и применяемые другие способы очистки – ионообменные, мембранные технологии (ультрафильтрация, диализ), электрообработка, комплексное применение ТВС различной функциональной направленности и др. В совокупности они позволяют упростить существующую технологическую схему очистки диффузионного сока, увеличить эффект его очистки, снизить расход извести, повысить функционально-технологические свойства очищенного сока и, соответственно, увеличить выход белого сахара, улучшить его потребительские свойства.

1.2 Известняковый камень как сырьё для производства реагентов в технологии сахара

Известняковый камень или известняк относится к нерудным природным ископаемым; представляет собой осадочную карбонатную породу морского происхождения, образовавшуюся в результате отложения раковин и скелетов простейших морских животных на дне древних водоемов. Он состоит преимущественно из карбоната кальция CaCO_3 в виде кристаллов кальцита различного размера и сопутствующих минеральных компонентов, к которым относятся углекислый магний MgCO_3 , окись кремния SiO_2 , окислы железа Fe_2O_3 , окислы алюминия Al_2O_3 , сернокислый кальций CaSO_4 – макропримеси; микропримеси – другие неорганические вещества, которые находятся в малых количествах: натрий, калий, фосфор, медь, фтор, хлориды и др., а также битумные вещества.

Из зарегистрированных Геологическим фондом Российской Федерации 2500 месторождений нерудных полезных ископаемых в стране с общими балансовыми запасами около 14 млрд. м³ на долю карбонатных приходится более 1100 месторождений, из них 60 % известняковые. Известняки нашли широкое применение в металлургии, строительстве, химической промышленности, в производстве цемента, резины, стекла, сахара, в сельском хозяйстве.

В свеклосахарном производстве известняковый камень используется с целью получения химических реагентов – известкового молока и сатурационного газа для известково-углекислотной очистки диффузионного сока; известковое молоко используют также для дезинфекции кагатных площадок перед укладкой корнеплодов сахарной свеклы на хранение и обработки поверхности кагатов, очистки и обеззараживания транспортерно-моечных вод.

Ежегодно свеклосахарными заводами страны потребляется около 1,5...1,7 млн т известняка. Его добычу и поставки на свеклосахарные заводы осуществляют по стране в основном 19 карьеров, преимущественно расположенных в Липецкой, Тульской, Ростовской, Свердловской, Кемеровской областях, Республике Башкортостан, Карачаево-Черкесской Республике.

Добытый известняк визуально представляет собой камень различной плотности и цвета (рисунок 6). Высокое содержание CaCO₃ придает им светлый, почти белый цвет; примеси битуминозных составляющих: нефть, битум – серый или черный цвет; железа – грязно-желтый или цвет ржавчины.

Качество известнякового камня характеризуют физические свойства и химический состав.

Известняковый камень должен быть чистым, без примесей песка, глины и других горных пород; обладать высокой механической прочностью – не ниже 40 кПа; сопротивление его на раздавливание должно составлять

200...900 кг/см³, плотность – 2,4...2,7 г/см³. При таких характеристиках поступивший на свеклосахарные заводы известняковый камень хорошо хранится, его куски не коробятся и не образуют трещин при перепадах температур и влажности, сохраняет качественные показатели.



Рисунок 6 – Внешний вид известнякового камня

Химический состав известнякового камня определяет качество известкового молока, получаемого при гашении образующейся при обжиге извести (CaO). Считается, что в технологии сахара необходимо использовать известняки с содержанием основного вещества карбоната кальция не менее 93,0 %, так как именно эта величина определяет невысокое содержание примесей, правильную работу известково-обжигательной печи с выходом активного оксида кальция в извести более 85 % и содержанием CO₂ в сатурационном газе на уровне 28...35 %.

Требования к химическому составу известнякового камня при производстве сахара по содержанию основного и сопутствующих компонентов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Требования по содержанию основного и сопутствующих компонентов в известняковом камне при производстве сахара

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля углекислого кальция, %, не менее	93,0
Массовая доля углекислого магния, %, не более	3,0
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте (окись кремния), %, не более	3,0
Массовая доля полуторных окислов алюминия и железа в сумме, %, не более	1,5
Массовая доля сернокислого кальция (гипс), %, не более	0,2
Массовая доля влаги, %	естественная

Использование известнякового камня требуемого качества, как сырья для производства соответствующих химических реагентов, обеспечит выполнение задач очистки диффузионного сока.

1.3 Особенности получения известкового молока и сатурационного газа

Технология получения известкового молока и сатурационного газа основана на обжиге известнякового камня в шахтной печи при температуре 900...1250 °С с образованием печной извести и печного газа, с последующим гашением извести водой и очисткой печного газа.

Для обжига используют известняковый камень размером 80...120 мм с долей мелочи размером менее 80 мм не более 10 %. В качестве топлива для обжига применяют кокс или антрацит марок АК и АО с теплотворной способностью 28...33 МДж/кг. Кокс используют с размером кусков 30...80 мм в поперечнике, антрацит – 50...100 мм (АК) и 25...50 мм (АО). Смесь известняка и твердого топлива, подаваемых в печь в массовом соотношении (10...12):1, называют шихтой.

Процесс обжига известнякового камня протекает непрерывно в вертикальной известково-обжигательной печи (рисунок 7) при

противоточном движении шихты и воздуха.

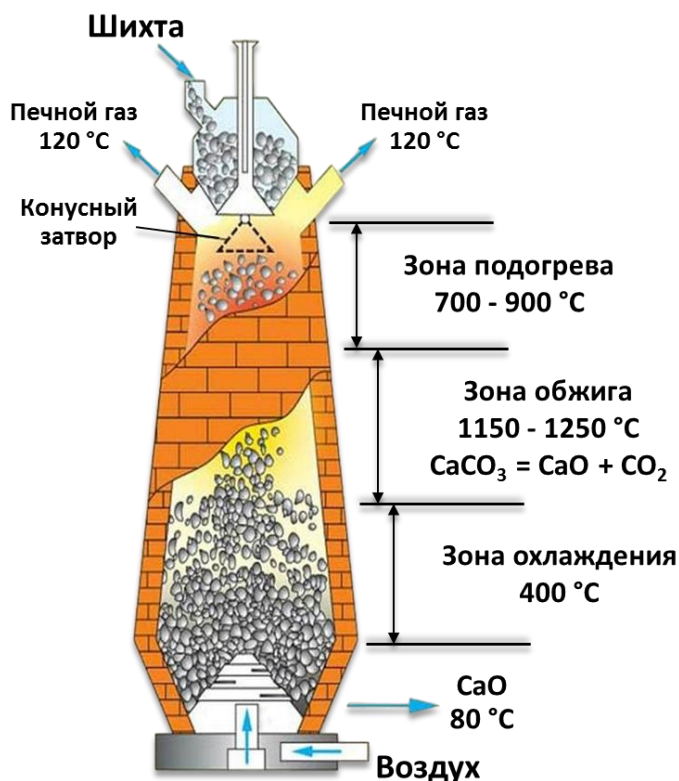
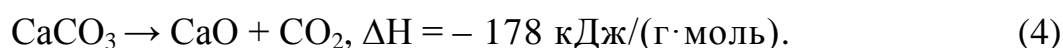


Рисунок 7 – Схема вертикальной известково-обжигательной печи известнякового камня

Печь представляет собой вертикальную цилиндрическую с небольшим сужением внизу шахту, стены которой выполнены из огнеупорного и изоляционного кирпича и заключены в стальной кожух, имеет внутренний диаметр 2,2...4,5 м и высоту 12...24 м. Шахта печи внизу опирается на железобетонный или кирпичный фундамент, в верхней части закрыта сводом из огнеупорного кирпича. Конструкция печи предусматривает в верхней части шахты загрузочно-распределительное устройство, патрубки для отвода образующегося печного газа, в нижней – выгрузочное устройство. Загрузочно-распределительное устройство снабжено конусным затвором и поворотным лотком для равномерного распределения шихты по сечению. Попадая в печь, шихта движется вниз под воздействием гравитационных сил

и последовательно проходит три зоны: верхнюю – подогрева до температуры диссоциации карбоната кальция и выделения летучих веществ 900 °С, среднюю – обжига известняка при температуре 1150...1250 °С и разложения карбоната кальция на СаО и СО₂, нижнюю – охлаждения извести до температуры 80° С при нагревании воздуха до 400 °С. Выгрузочное устройство представляет собой двухскатный стол, набранный из чугунных колосников и совершающий возвратно-поступательное движение, что обеспечивает равномерный отбор печной извести по поперечному сечению шахты и равномерный подвод воздуха в шахту снизу.

Основная реакция обжига в печи протекает под воздействием тепла, выделяющегося при сгорании топлива:

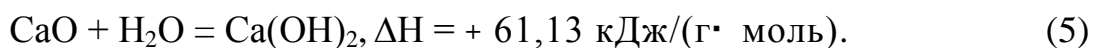


Воздух поступает в нижнюю часть шахты печи благодаря разрежению, создаваемому газовым насосом отбираемого печного газа. Двигаясь навстречу шихте, он нагревается в зоне охлаждения извести, затем участвует в зоне обжига в реакции горения топлива. Продукты сгорания, смешавшись с продуктами разложения известнякового камня, поступают в зону подогрева, где отдают свое тепло шихте, охлаждаясь до температуры 120 °С.

Печной газ, выходящий из известково-обжигательной печи, содержит: азота – около 60 %; СО₂ – 32...36 %; О₂ – 3...4 %; СО – 0,8...1,5 %, а также оксиды азота, хлориды щелочных металлов, смолистые вещества, сероводород, диоксид серы, пыль известняка и топлива. Печная известь представляет собой рыхлые кусочки белого цвета размером 20...50 мм, состоящие преимущественно из СаО и примесей известняка; выход печной извести 85...87 %; степень обжига известняка 92...95 %.

Из печной извести и печного газа, выходящих из печи, получают известковое молоко и сатурационный газ для очистки диффузионного сока.

Известковое молоко получают путем гашения печной извести водой или промоями температурой 80...90 °С в соотношении 1:0,62 в известегасителе, разбавляя до оптимальной плотности 1,19...1,20 кг/дм³. Гашение извести протекает по экзотермической реакции:



Известегаситель представляет собой горизонтальный цилиндрический барабан, вращающийся на роликовых опорах. Внутри барабана по винтовой линии расположены лопатки для перемешивания и перемещения извести в выгрузочное устройство, которое состоит из неподвижного кожуха, где один в другом помещены два цилиндра. Внутренний, целиком перфорированный цилиндр, соединен с барабаном и вращается вместе с ним. Наружный цилиндр с нижней перфорированной стенкой неподвижно прикреплен к кожуху. Известковое молоко процеживается через сита обоих цилиндров и выводится в песколовушку.

Далее известковое молоко подвергается дополнительной очистке в гидроциклонах и с плотностью 1,19...1,20 кг/дм³ поступает в приемную мешалку над мерниками-дозаторами, где его температура поддерживается в пределах 80...90 °С.

Печной газ механически очищают от взвешенных примесей, пропуская через сухую ловушку (циклон). Далее газ промывают водой и охлаждают до 30...40 °С в газопромывателе, где он проходит через слой керамических насадок и освобождается от капель воды. Очищенный и охлажденный печной газ называют сатурационным газом.

Технологическая схема получения известкового молока и сатурационного газа приведена на рисунке 8. Известняковый камень определенного фракционного состава подают из склада конвейером 1 на виброгрохот 2 с целью удаления от него мелочи и посторонних примесей. Удаленные примеси собирают в бункере-накопителе 3 и выводят в отвал.

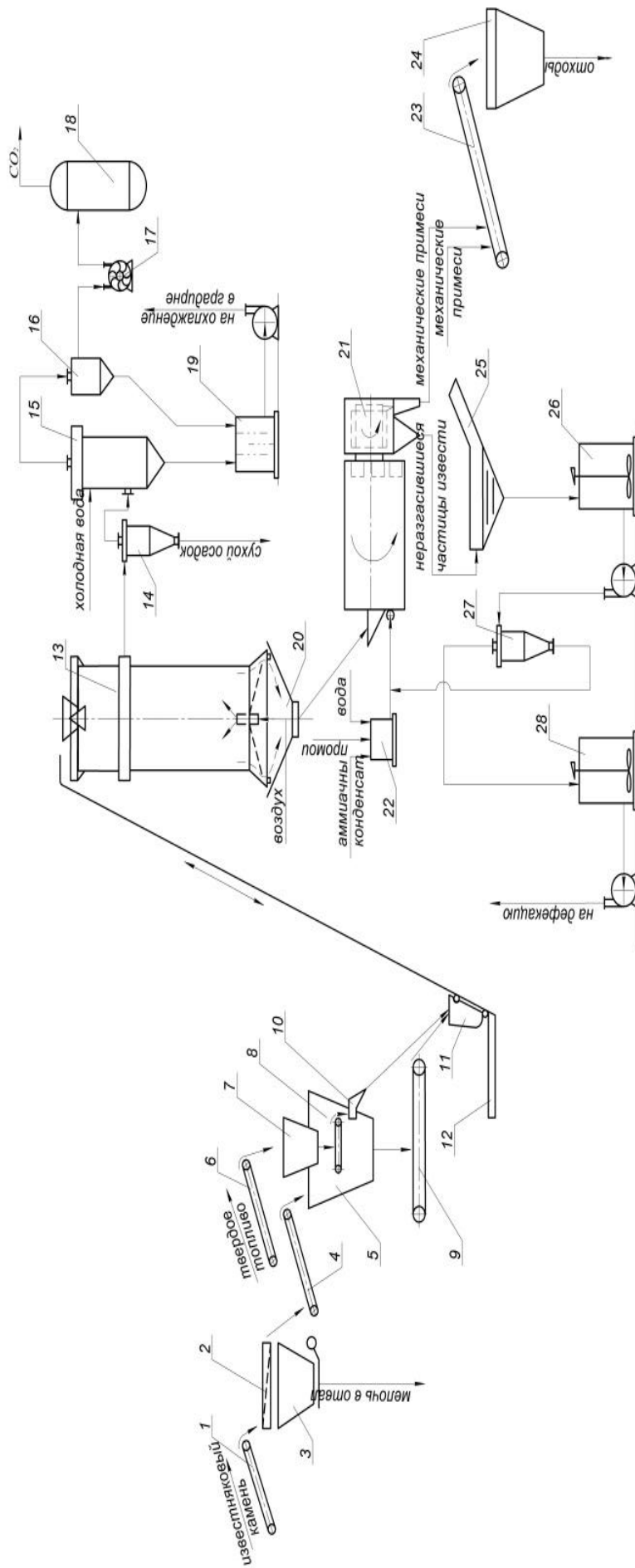


Рисунок 8 – Технологическая схема получения известкового молока и насыщенного газа

1, 4, 6, 8, 9, 23 – конвейер, 2 – вибропрохот, 3, 5, 7, 24 – бункер-накопитель, 10 – дозатор топлива, 11 – ковш скипового подъемника, 12 – весы, 13 – печь известняково-обжигательная, 14 – ловушка циклонного типа, 15 – газопромыватель, 16 – каплеулавливатель, 17 – компрессор газовый, 18 – сборник насыщенного газа, 19 – сборник-гидрозатвор, 20 – бункер приемный, 21 – аппарат известгасильный, 22, 26, 28 – сборник, 25 – виброритон, 27 – гидроциклон

Отсортированный известняковый камень конвейером 4 подают в бункер-накопитель 5. Твердое топливо конвейером 6 из склада подают в бункер-накопитель 7. Известняк и твердое топливо конвейерами 8, 9 и дозатором топлива 10 подают в ковш скипового подъемника 11 в массовом соотношении (10...12):1, которые образуют шихту. Ковш с шихтой взвешивают на весах 12 и по направляющим скипового подъемника поднимают вверх, где содержимое ковша через загрузочную воронку, снабженную клапаном, подают в известняково-обжигательную печь 13. Печной газ отбирают из коллектора отбора газа, расположенного в верхней части печи. Далее он поступает на обеспыливание в ловушке циклонного типа 14, где от него отделяются мелкие механические примеси, а затем в газопромыватель 15 для окончательной очистки, отделения воды и охлаждения до температуры 30...40 °С; с целью дополнительной осушки печной газ поступает в каплеулавливатель 16. Для поддержания разрежения в газопромывателе и каплеулавливателе воду из них выводят в сборник 19 через гидравлический затвор. Очищенный и охлажденный газ, с содержанием по объему до 40 % CO₂, в виде сатурационного газа газовым компрессором 17 направляют в сборник 18, из которого он поступает на очистку диффузионного сока. Образовавшаяся при обжиге известь через выгрузочное устройство печи поступает в приемный бункер 20, затем в известегасильный аппарат барабанного типа 21 через загрузочное устройство. В известегасильный аппарат из сборника 22 подают воду или сахаросодержащий промой с содержанием сухих веществ не более 1,0 % или конденсат выпарной установки. Образовавшееся известковое молоко, содержащее примеси песка и пескообразного известкового осадка, перемещается в ситчатые барабаны выгрузочного устройства известегасильного аппарата, при прохождении через поверхности которых от него отделяются примеси. Оставшиеся в известковом молоке неразгасившиеся частицы размером более 1,2 мм отделяют на вибросите 25,

после чего оно поступает в сборник с перемешивающим устройством 26. Из сборника известковое молоко подают насосом в гидроциклон 27 для отделения более мелких частиц размером 1,2...0,3 мм. Неразгасившиеся частицы извести из гидроциклонов возвращают в известегасильный аппарат. Очищенное молоко с плотностью 1,19...1,20 кг/дм³ поступает в сборник 28, из которого его направляют в технологический поток. Не прошедшие через сита барабанов известегасильного аппарата примеси, отделенные от известкового молока, шнеками выводят из выгрузочного устройства на конвейер 23, куда также поступают механические примеси, отделенные на вибросите 25. Далее отходы с конвейера поступают в бункер-накопитель 24 для последующей утилизации.

Технологические параметры процессов получения извести, сатурационного газа и известкового молока представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Технологические параметры процессов получения извести, сатурационного газа и известкового молока

Наименование показателя	Единица измерения	Значение
Температура печного газа на выходе	°С	120...150
Состав печного газа:	%	
- азот		60
- двуокись углерода		32...36
- кислород		3...4
- окись углерода		0,8...1,5
Температура сатурационного газа	°С	30...40
Температура печной извести	°С	80
Содержание свободной окиси кальция в извести	%	75...85
Температура воды для гашения извести	°С	80...90
Плотность известкового молока	г/см ³	1,19...1,20
Активность известкового молока	%	90

Правильная организация процессов обжига известнякового камня, получения сатурационного газа и известкового молока позволит получить продукты соответствующего качества для эффективного проведения известково-углекислотной очистки диффузионного сока.

ГЛАВА 2. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА САХАРА УПРАВЛЕНИЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ

2.1 Влияние качества известнякового камня на технологические процессы обжига и состояние пищевой системы технологического потока производства сахара

Химический состав известнякового камня непосредственно связан с качеством образующихся при обжиге оксида кальция и печного газа, а также получаемого известкового молока, поскольку технология обжига во многом определяет физико-химические свойства извести (оксида кальция), а затем при его гашении и свойства гидроксида кальция (известкового молока).

В любой породе известняка всегда присутствуют сопутствующие примеси в виде углекислого магния, сернокислого кальция, оксидов кремния, алюминия, железа – макропримеси; к микропримесям относятся другие неорганические вещества, которые находятся в малых количествах: натрий, калий, фосфор, медь, фтор, хлориды и др., а также битумные вещества. Многие из них возгоняются при обжиге и переходят в печной газ, в основном соединения натрия и калия, битумные вещества.

Все примеси известнякового камня считаются нежелательными, поскольку в процессе обжига приводят к снижению температуры плавления, вызывают рекристаллизацию частиц обожженной печной извести; образуют плавы и перепалы, тормозят процесс гашения извести. Попадание этих примесей в технологический поток вызывает снижение эффекта очистки сахаросодержащих растворов, требует изменений технологического режима, осадки отлагаются на поверхностях фильтрации и теплообмена, способствуют коррозии труб выпарных аппаратов. Они оказывают влияние и на качество сахара: несут риск включения в кристаллы, увеличения золы,

образования мутных растворов.

Рассмотрим основные примеси известнякового камня с точки зрения влияния на параметры эффективного обжига, качество получаемой извести, известкового молока и в конечном итоге на качество белого сахара.

Карбонат магния.

Свойства таких близких по характеру соединений как карбонаты кальция и магния, отличаются. Температура плавления карбоната кальция 900 °С, а карбоната магния – 350 °С. Поэтому при обжиге первым диссоциирует $MgCO_3$ при температуре 400-750 °С, затем диссоциирует $CaCO_3$ при температуре 900 °С. Если при работе печи устанавливается температурный режим обжига около 1250 °С, оксид магния, который образовался в результате диссоциации $MgCO_3$, рекристаллизуется и в крупнокристаллическом виде присутствует в жестко обожженной печной извести.

Кроме того, карбонат магния известняка содействует созданию жидкой фазы в процессе обжига, поскольку оксид магния снижает температуру плавления и сам растворяется в жидкой фазе.

Пережог MgO мало активный и во время гашения даже высокоактивной печной извести практически не вступает в реакцию с водой. Непогасившийся MgO почти полностью удаляется с отходами в процессе очистки известкового молока от примесей. Однако высокое содержание MgO в печной извести значительно увеличивает потери CaO с примесями во время очистки известкового молока.

В процессе обжига известняков с высоким содержанием карбоната магния какая-то часть оксида магния всегда попадает в полуфабрикаты технологического потока, вызывая снижение эффекта очистки, быстрое загорание фильтровальных тканей и поверхностей нагрева выпарных аппаратов.

При работе на доломитистых породах с целью уменьшения содержания кальций-магниевых солей в соках, следует поддерживать высокую щелочность в сатурационных соках: в соке I сатурации на уровне 0,11 % CaO, в соке II сатурации – на уровне 0,05 % CaO. Связано это опять-таки с разными свойствами кальция и магния. В данном случае роль играет разная растворимость солей магния и кальция: у соли магния она выше, чем у соли кальция. Кроме того, при высокой щелочности магний находится в виде слабо растворимого $Mg(OH)_2$, лишь при снижении щелочности он превращается в аморфоподобный $MgCO_3$, растворимость которого в 10 раз больше, чем $Mg(OH)_2$. При щелочности соков ниже 0,05 % CaO карбонат магния переходит в раствор, что может вызвать затруднения при фильтровании сока II сатурации, отложении его в порах фильтровальной ткани, а в последующем в виде накипи и на поверхности нагрева выпарных аппаратов. Поэтому при повышенном содержании магния в известняке рекомендуется не вводить известь на вторую сатурацию.

Оксид кремния (силикаты).

Силикаты в известняках могут встречаться в виде отдельных вкраплений, имеющих кристаллическую структуру, либо в виде аморфного вещества, распределенного по всей породе. Они определяются как вещества, нерастворимые в соляной кислоте. Их вредоносность проявляется как при обжиге известнякового камня, так и при дальнейших процессах вплоть до кристаллизации сахарозы.

При обжиге известняка силикаты обуславливают фактор риска спекания и образования перепала в печи, что оказывает негативное влияние на стойкость ее футеровки. Связано это с тем, что кремнезем начинает вступать в реакцию с оксидом кальция и другими оксидами уже при температуре 700-800 °С. Если в печи есть жидкая фаза, они в ней растворяются. Именно эта жидкая фаза ошлаковывает зерна и куски извести стекловидной пленкой, поэтому они не плавятся, но способствуют

расплавлению других соединений, сами растворяясь в них (а созданию жидкой фазы способствует магний). Такая обожженная известь характеризуется большей усадкой и плотностью, низкой пористостью и в результате низкой химической активностью. Из-за образования силикатных пленок на поверхности частиц извести, последние становятся неактивными, т.к. пленка препятствует доступу воды к ним при гашении извести. Неактивная ошлакованная известь удаляется с отходами известкового отделения, составляя безвозвратные потери извести. Количество отходов в виде ошлакованной извести может достигать 12 % массы всей извести, которая выгружается из печи.

Под действием силикатов возможно слипание кусков известняка в конгломераты, которые, в свою очередь, спекаются с футеровкой печи, что несет риск их зависания в виде неоседающего свода.

Если оксид кремния из известняка перешел в известь и был плохо удален во время очистки известкового молока от примесей, он портит рабочие детали насосов, засоряет вентили и трубопроводы, увеличивая количество продувок аппаратов дефекосатурации.

При получении известкового молока силикаты частично переходят в раствор в коллоидном виде, мигрируя в очищенный диффузионный сок. Наличие их в полуфабрикатах технологического потока приводит к образованию накипи на поверхности выпарных аппаратов при его выпаривании, а также способствует коррозии труб выпарных аппаратов. В конечном итоге присутствие силикатов в соке, а затем в сиропе определяет наличие мути в растворе, создает риск включения в кристаллы сахара. Такой сахар может давать мутные растворы.

Полуторные окислы алюминия и железа.

Наличие повышенного количества оксида железа в известняках обуславливает грязно-желтый цвет или цвет ржавчины породы. Окислы алюминия и железа считаются наиболее опасной примесью в известняках,

которая приводит к образованию плавов в печи, оказывает негативное влияние на стойкость футеровки печи.

В реакцию с оксидом кальция окислы железа вступают при температуре 800-900 °С, образуя монокальциевый и двукальциевый ферриты ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Оксид железа снижает температуру плавления ферритов, способствует обволакиванию зерен извести или кусков жидкой фазой, переводя в неактивное состояние. Оксид алюминия начинает вступать в реакцию с оксидом кальция при 500-900 °С, но активная реакция проходит при 1000 °С с образованием моноалюмината кальция ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и трикальциевого алюмината ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Последний имеет исключительную способность переводить известь в малоактивную форму. В расплавленных алюминатах и ферритах кальция растворяются оксиды кальция и магния, силикаты. Именно этим объясняется образование плавов в печах, облицованных шамотным кирпичом (содержит глинозем и оксид железа).

Учитывая, что соединения оксида кальция с оксидами алюминия и железа наиболее легкоплавкие, то именно они образуют первые порции жидкой фазы в печи и в оплавлении извести играют более важную роль, чем силикаты.

При плохой очистке известкового молока оксиды алюминия и железа попадают в полуфабрикаты технологического потока, отлагаясь на фильтровальных тканях в виде аморфных осадков, содержащих до 5 % гидратов окисей.

Сульфат кальция.

Термическая диссоциация сульфата кальция начинается при температуре 1100 °С, но лишь с увеличением температур выше 1400 °С распад CaSO_4 ускоряется, поэтому примеси гипса переходят в обожженную известь. Основное влияние примесей сульфата кальция на процесс обжига заключается в снижении температуры образования жидкой фазы, а также

участии в образовании этой фазы.

При гашении извести гипс существенно тормозит процесс ее гашения. На стадии дефекации часть гипса вследствие его повышенной растворимости в сахарных растворах переходит в сок. В последующем мелкие кристаллы гипса могут забивать поры фильтровальных тканей, при попадании с соком на выпарную установку гипс откладывается в виде накипи на поверхности нагрева аппаратов.

Оксиды и хлориды калия и натрия.

Содержатся в известняке в малых количествах, но не упомянуть об их роли в получении извести нельзя. Так, при обжиге оксиды щелочных металлов K_2O и Na_2O мешают спеканию кусков извести, т.е. мешают уплотнению кусков извести с закрытием их пор. А поскольку спекание – процесс негативный, в последующем препятствующий доступу воды к середине частиц при гашении, то действие оксидов натрия и калия можно охарактеризовать как позитивное.

Хотя оксиды калия и натрия плава не образуют, но если он уже присутствует, увеличивают его общую массу.

Хлорид натрия также позитивно влияет на процесс обжига, а именно на размер кристаллов CaO : в присутствии хлорида натрия они увеличены в размерах и образуют пористые рыхлые агрегаты.

Хлориды калия и натрия в процессе обжига сублимируются и уходят с печным газом, попадают в газовые компрессоры, засоряя их и ускоряя изнашивание.

Переходя в полуфабрикаты, калий и натрий увеличивают содержание активных мелассообразующих несахаров.

Хотя известняк имеет естественную *влагу*, чрезмерное ее содержание может вызывать увеличение расхода топлива и снижать концентрацию CO_2 в печном газе. При этом считается, что влага известняка не должна превышать 5 %. Однако обжиг известнякового камня во влажную погоду протекает

интенсивнее и печь выдает больше извести. Это связано с тем, что влага, которая попадает в зону обжига с воздухом, ускоряет процесс распада карбоната кальция. Такой механизм каталитического действия паров воды на диссоциацию CaCO_3 объясняется адсорбцией H_2O поверхностью кристаллов карбоната кальция, что снижает их стойкость к высоким температурам.

В то же время присутствие влаги в больших количествах вызывает увеличение расхода топлива и снижает концентрацию CO_2 в печном газе.

Печная известь (CaO) состоит из свободной и связанной форм. Связанная форма извести – оксид кальция, который вступил во взаимодействие с примесями и образовал новые химические соединения, а также углекислый кальций. Связанная известь считается безвозвратной потерей. Свободная известь включает активную и неактивную. Активная известь – свободная известь, которая без дополнительных условий реагирует с водой, превращаясь в гидроксид кальция. Неактивная известь – часть свободной извести, которая не реагирует с водой в обычных условиях, но при тонком помоле превращается в активную.

Примерный состав печной извести представлен на рисунке 9.

Процесс обжига должен вестись так, чтобы получить как можно больше активной извести. Известь считается нормального качества, если содержит более 88 % свободной и более 85 % активной формы. Печная известь является сырьем для получения известкового молока и оценивается по массовой доле активной извести, продолжительности гашения (должна быть минимальной), максимальной температуре при гашении (более 95 °C).

Скорость гидратации извести (гашения) зависит от размеров кристаллов; наличия пережога и недожога; температуры гашения; количества воды, подаваемой на гашение; присутствие сульфата кальция, оксида магния замедляет скорость гашения извести.

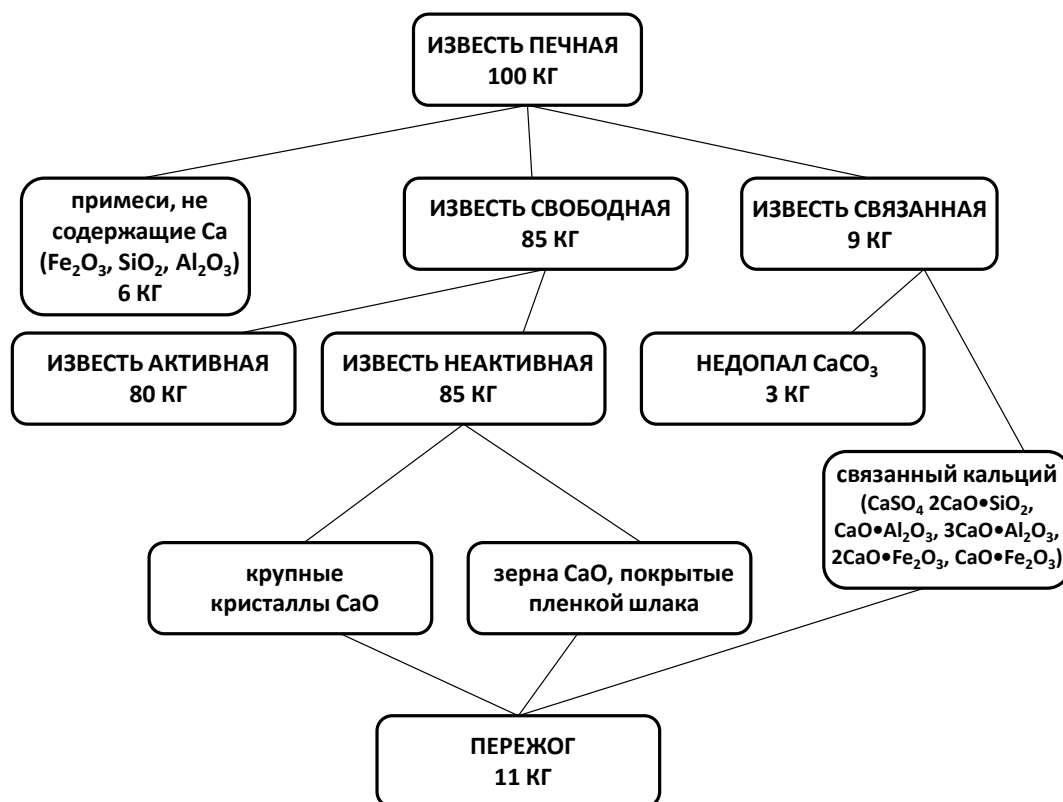


Рисунок 9 – Примерный состав печной извести

Известковое молоко – суспензия гидроксида кальция с плотностью 1,18...1,20 г/см³; не должна содержать непогасившихся частиц извести, иметь минимальное содержание примесей и частиц, размером более 0,3 мм, иметь высокое содержание активной извести.

Качество известкового молока определяет расход извести на очистку диффузионного сока и ее эффективность, уровень неучтенных потерь сахарозы, потерь сахарозы с фильтрационным осадком, расход фильтровальных тканей, количество продувок оборудования, долговечность работы технологического оборудования и насосного парка и др.

Печной газ, производимый в известковообжигательных печах, многокомпонентен и непостоянен по составу. Его состав зависит от условий производства, в первую очередь, от конструкции печи, вида известняка и топлива, технологического режима обжига. Объемная часть его компонентов

колеблется в следующих пределах, %: CO_2 – 25...40; O_2 – 1...7; CO – 0,5...4; остальное – в основном азот N_2 .

В значительно меньшем количестве в состав печного газа входят и другие вещества, источниками которых являются карбонатсодержащее сырье и топливо. Эти вещества представлены оксидами азота, некоторыми органическими веществами (метан), смолообразными соединениями, включающими фенолы. Они в основном уходят с водами газопромывателя, повышая их токсичность; в меньшей мере оседают в трубопроводах и попадают в сок.

Действие O_2 , содержащегося в сатурационном газе, проявляется следующим образом. При содержании O_2 1,5-2,0 г/л в сиропе начинается заметная тенденция к увеличению содержания редуцирующих веществ и повышенной цветности, содержания солей кальция и снижения чистоты.

Кислород сатурационного газа способен растворяться в соке и может находиться в физически и химически растворенном состояниях. Физически растворенный кислород присутствует в виде тонкодиспергированных пузырьков, повышающих пенообразующую способность сока. Химически растворенный кислород вызывает коррозию трубопроводов, поверхностей нагрева подогревателей и выпарных аппаратов, фильтрационного оборудования.

Содержащийся в соке CO увеличивает длительность сатурации при содержании 1 % – на 11,5 %; 2 % – на 13,4 %; 4 % – на 40 %. Увеличение длительности процесса I сатурации сказывается на размерах частиц образующегося CaCO_3 . С ростом содержания CO в газе повышается процент крупных фракций в осадках, что свидетельствует о процессах рекристаллизации крупных частиц за счет мелких при увеличении длительности сатурации. Увеличение длительности сатурации ведет к снижению чистоты сока I и II сатурации при повышении содержания солей кальция.

Исходя из этого, необходимо поддерживать режим обжига извести, обеспечивающий минимальное содержание СО в сатурационном газе, не превышающее 1,4...1,6 % объемных, O₂ – не более 1,0...1,8 % объемных.

Приведенные данные показывают неразрывную связь между качеством известнякового камня и получаемыми из него реагентами, состав которых влияет на протекание процессов технологического потока. Чем выше качество известняка, меньше в нем содержание примесей, лучше протекают реакции обжига, образуется более качественная и активная известь, не содержащая балласта. Это, в свою очередь, приводит к образованию меньшей массы фильтрационного осадка при очистке диффузионного сока, что сопряжено с меньшим расходом воды на его промывку, меньшим разбавлением продуктов и снижением расхода пара на ее испарение. Иными словами, качество известнякового камня определяет расход водных и энергетических ресурсов в производстве сахара.

2.2. Повышение эффективности работы свеклосахарных заводов за счет контроля качества используемого известнякового камня

С целью снижения издержек при производстве сахара свеклосахарные заводы стремятся минимизировать затраты на производство известкового молока, уменьшить его расход. Поэтому расход известняка является одним из основных технико-экономических показателей, характеризующих эффективность работы свеклосахарного завода.

Расход известняка варьирует в зависимости от различных причин: качества сахарной свеклы, технологии очистки диффузионного сока, технического уровня свеклосахарного завода, уровня автоматизации процессов, длительности производственного сезона, качества известняка и др. Множество причин влияния открывает возможность для предприятия управления этими причинами.

В Российской Федерации до 2000 года расход известняка в среднем составлял более 7 % к массе переработанной свеклы, за последние 20 лет имело место постепенное снижение расхода, в последние 5 лет расход известняка в среднем составлял менее 4 % к массе переработанной свеклы. В производственном сезоне 2022/2023 года из 65 свеклосахарных заводов только 2 имели расход известняка выше 5 % к массе переработанной сахарной свеклы, 15 заводов – от 4 до 5 %, 22 завода – менее 3,5 % к массе переработанной сахарной свеклы, что подтверждает существование резервов для его снижения у отдельных свеклосахарных заводов.

К мероприятиям по снижению расхода технологической извести на переработку сахарной свеклы относят совершенствование схем очистки и оборудования дефекосатурации. Так, полученные новые теоретические знания об осаждении высокомолекулярных соединений (ВМС) диффузионного сока и факторах, влияющих на эффективность осаждения позволили предложить различные вариации осуществления предварительной дефекации, в т.ч. с фракционированной дачей извести, пониженным температурным режимом, разными видами возвратов и точек их ввода.

Для повышения активности извести также предложены различные механические и химические методы. Все направления совершенствования основной дефекации посвящены приемам повышения растворимости извести, созданию условий для ускорения протекания реакций для нивелирования негативного влияния длительного нахождения соков в технологическом потоке. Усовершенствования процесса первой ступени сатурации направлены в основном на достижение консенсуса между параметрами процесса и итоговым результатом, поскольку оптимальные с точки зрения химической кинетики параметры вступают в противоречие с технологической возможностью, а также на разработку новых конструкций сатураторов для повышения эффективности массообмена.

Кроме интенсификации и оптимизации отдельных элементов в схеме очистки, отдельно позиционируются схемы с отделением осадка до основной дефекации, которые имеют следующие преимущества: снижение расхода извести на очистку диффузионного сока, повышение эффекта очистки, который обуславливает улучшение качества сахара, утилизация ценных нес сахаров свеклы. Для дальнейшего усовершенствования схем очистки диффузионного сока рекомендуют внедрять дополнительные химические реагенты для повышения эффекта очистки диффузионного сока уже в экстракторе, природные сорбенты для дополнительной очистки диффузионного сока.

Важным резервом снижения расхода известнякового камня являются соблюдение технологических норм и требований ведения процесса обжига, параметров приготовления и очистки известкового молока.

Так, необходимо соблюдать определенные размеры и равномерность кусков известняка. Слишком крупные куски известняка требуют больше времени на обжиг; мелкие куски оказывают большее сопротивление движению газа, что увеличивает разрежение перед газовым насосом и увеличивает количество засасываемого воздуха. Следует также соблюдать соотношение угля и камня: в «мягком» режиме обжига (для известняков, обладающих механической прочностью до 100 кг/см^3) – $6,8 \dots 7,0 \%$ к массе известняка; в «жестком» режиме обжига (для известняков, обладающих механической прочностью выше 400 кг/см^3) – $7,6 \dots 8,0 \%$ к массе известняка.

Отклонение от нормативных величин режимных показателей обжига обычно приводит к ухудшению качества печной извести, перерасходу топлива, а для приведения их в норму требуется весьма продолжительный период времени. Наиболее распространенной причиной нарушения режима обжига известнякового камня является изменение производительности печи по факту изменения потребления извести в технологическом потоке. Как правило, персонал такое изменение осуществляет регулированием

производительности выгрузочного устройства, что приводит к смещению зоны горения в верхнюю или нижнюю часть печи.

В этом случае увеличиваются потери тепла с отходящими газами, в первом случае, или с выгружаемой известью, во втором. Далее последует рост содержания недопала в извести по причине недостаточности установленной дозы топлива, а попытки увеличить дозу топлива приводят к получению «пережога» и даже оплавлению шихты.

Восстановление режимных показателей обжига следует осуществлять приведением в соответствие изменения производительности выгрузочного устройства с количеством отбираемого печного газа путем регулирования производительности газового компрессора.

Основными эксплуатационными показателями, которые должны непрерывно поддерживаться в заданных пределах, являются температура печного газа на выходе из печи 130 ± 10 °С; уровень загрузки печи и доза топлива.

Показателями хорошей работы печи считаются следующие: активность печной извести не менее 80 %, содержание недопала 1,5...2,0 %; содержание CO_2 в печном газе не ниже 32 %, CO – 0,5...1,0 %, O_2 – 2,0...4,0 %.

При приготовлении известкового молока температура воды, подаваемой на гашение, не должна быть ниже 80 °С.

Грамотное ведение процессов должно сопровождаться учетом всех потоков известнякового камня, топлива и отходов.

Добываемые известняки могут иметь разный состав, и при использовании на свеклосахарных заводах положительно или отрицательно сказываться на расходе, влиять на общую эффективность производства сахара.

Результаты оценки влияния качества известняка на его расход на свеклосахарных заводах представлены в таблице 5 на примере 5 различных месторождений.

Таблица 5 – Расход известняка на свеклосахарных заводах в зависимости от его месторождения

Наименование свеклосахарного завода	Расход известняка, % к массе переработанной сахарной свеклы		Номер месторождения известняка
Перелешинский	4,20	4,30	1
Залегощенский	4,39		
Хохольский	3,94	3,85	2
Лискинский	3,75		
Лебедянский	3,54	3,90	3
Елань-Коленовский	4,21		
Олымский	3,94		
Льговский	3,95	3,91	4
Кривецкий	3,87		
Дмитротарановский	3,67	3,81	5
Елань-Коленовский	3,94		

Ряд месторождений известняка по его расходу на свеклосахарных заводах, расположенный в возрастающем порядке, имеет вид: 5>2>3>4>1.

Результаты оценки качества известняков указанных карьеров представлены в таблице 6, где в числителе приведены диапазоны варьирования показателей, в знаменателе – средняя величина.

Таблица 6 – Диапазоны содержания основного и сопутствующих компонентов известняка, %

Номер месторождения	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaSO ₄
1	<u>90.2...93.7</u> 92.3	<u>1.5...3.9</u> 2.8	<u>1.6...4.9</u> 2.9	<u>0.1...1.5</u> 0.7	<u>0.1...0.2</u> 0.2
2	<u>92.5...95.4</u> 93.7	<u>1.6...2.9</u> 2.0	<u>1.5...2.5</u> 2.0	<u>0.3...0.7</u> 0.5	<u>0.1...0.2</u> 0.2
3	<u>91.6...93.9</u> 93.1	<u>1.4...3.3</u> 2.7	<u>1.7...3.4</u> 2.7	<u>0.2...0.7</u> 0.5	<u>0.1...0.2</u> 0.2
4	<u>91.1...94.2</u> 92.8	<u>1.5...3.5</u> 2.8	<u>1.7...3.5</u> 2.5	<u>0.3...0.7</u> 0.5	<u>0.1...0.1</u> 0.1
5	<u>94.1...96.6</u> 95.3	<u>1.1...2.4</u> 1.7	<u>0.2...1.4</u> 0.6	<u>0.1...0.5</u> 0.4	<u>0.1...0.2</u> 0.1
Среднее	93.4±0.2	2.4±0.1	2.1±0.2	0.5±0.04	0.2±0.02

Наиболее высокое качество известнякового камня отмечается у месторождения 5. Среднее содержание углекислого кальция составляет 95,3 %, соответственно, содержание сопутствующих примесей ниже по отношению к средним величинам по результатам оценки, при этом количество проанализированных образцов по данному месторождению самое большое – 80. При дальнейшем анализе будем рассматривать состав данного известняка как эталонный.

Далее следует месторождение 2, у которого содержание углекислого кальция составляет 93,7 %. При этом содержание магниевых примесей у данного месторождения в 1,2 раза выше эталонного, силикатов – в 3,3 раза. Далее располагается месторождение 3 со средним содержанием углекислого кальция 93,1 %. При этом содержание магниевых примесей у данного месторождения в 1,6 раза выше эталонного, силикатов – в 4,5 раза. Месторождения 1 и 4 в среднем имеют содержание углекислого кальция ниже принятого в Российской Федерации норматива.

Лидерами по высокому содержанию сопутствующих компонентов являются: углекислого магния – месторождения 1 и 4 (в среднем 2,8 %, отдельные образцы – до 3,9 %); силикатов – месторождения 1 и 3 (в среднем 2,8 %, отдельные образцы – до 4,9 %); окислов алюминия и железа – месторождение 1, у которого отдельные образцы содержат 1,5 %; сернокислого кальция – месторождения 1, 2, 3 (в среднем 0,2 %).

Учитывая количество проанализированных образцов, долю соответствующих требованиям образцов по каждому месторождению, которая варьировала от 100 % (месторождение 5) до 40 % (месторождение 1), можно составить ряд месторождений по убыванию качества известняка, который выглядит следующим образом: 5>2>3>4>1.

Как видно, ряд месторождений известняка по его расходу на свеклосахарных заводах совпадает с рядом по убыванию качества

известняка. Это свидетельствует о существовании обратной зависимости расхода известняка на свеклосахарных заводах от его качества.

Следовательно, выбор известняка определенного месторождения для использования в производстве сахара является одним из факторов повышения эффективности работы свеклосахарного завода. Контроль качества потребляемого известнякового камня следует вести по методикам, приведенным в Приложении.

ГЛАВА 3. ОБЗОР КАЧЕСТВА ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО РОССИЙСКИМИ СВЕКЛОСАХАРНЫМИ ЗАВОДАМИ

На протяжении многих лет испытательная лаборатория ФГБНУ «Курский ФАНЦ» осуществляет мониторинг качества известнякового камня, используемого российскими свеклосахарными заводами. За истекшие годы проанализировано более 800 образцов известняка, отобранных как с площадок хранения известнякового камня сахарных заводов, так и непосредственно в добывающих карьерах. Отмечено, что сахарные заводы с каждым годом все тщательнее следят за качеством поступающего к ним известнякового камня в рамках входного контроля. А добывающие карьеры осуществляют производственный контроль для выявления «плодородного» известнякового пласта, что обеспечивает им возможность регулировать поставки добытого известняка для той или иной промышленности (металлургической, строительной, химической, сахарной и др.).

Для целей обзора качества известнякового камня, используемого российскими сахарными заводами, приняты во внимание только те образцы, которые были отобраны сахарными заводами на своих площадках хранения.

Всего в рамках мониторинга был исследован 541 образец известнякового камня, добытого на территории 19 карьеров, расположенных в 6 регионах 4 федеральных округов в период 2014-2023 гг. Перечень карьеров, место их расположения и количество исследованных проб по карьерам приведены в таблице 7.

Параметры мониторинга включали определение содержания следующих основного и сопутствующих компонентов известнякового камня: углекислого кальция (CaCO_3), углекислого магния (MgCO_3), силикатов (определяются как вещества, нерастворимые в соляной кислоте, SiO_2),

Таблица 7 – Перечень карьеров и количество исследованных образцов известнякового камня в ходе мониторинга

Номер карьера	Наименование карьера, место расположения	Количество исследованных образцов
Центральный федеральный округ		
Липецкая область		
1	ЗАО «Ольшанский карьер»	89
2	ЗАО «Хмелинецкий карьер»	64
3	ЗАО «Рождественский карьер»	43
4	ООО «Горняк»	52
5	АО «Студеновская акционерная горнодобывающая компания»	5
6	ООО «Первая горная компания»	5
7	ООО «Достояние»	1
8	АО «Лавский карьер»	5
9	АО «Цемтрио»	1
Тульская область		
10	ООО «Восточные Берники»	116
11	АО «Пореченский карьер»	25
Рязанская область		
12	АО «Касимовнеруд» Акишинский карьер»	3
Приволжский федеральный округ		
Республика Башкортостан		
13	ЗАО «Пугачевский карьер»	9
14	ООО «Сибайский щебеночный завод»	73
Уральский федеральный округ		
Свердловская область		
15	ООО «Михайловский карьер»	34
Сибирский федеральный округ		
Кемеровская область		
16	ООО «Нобел» Карачинский карьер»	7
17	ООО «Гурьевский рудник»	3
18	ООО «Власковское карьероуправление»	3
19	ООО «Уралдоломит»	1
Всего исследованных образцов		541

полупроцентных окислов алюминия и железа ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$), сернокислого кальция ($CaSO_4$), влаги. По данным таблицы 7 видно, что у карьеров ООО «Достояние», АО «Цемтрио», АО «Касимовнеруд» Акишинский карьер», ООО «Гурьевский рудник», ООО «Власковское карьероуправление», ООО «Уралдоломит» анализировались только единичные пробы. В этой связи при анализе данных результаты указанных образцов не использовались, т.е. рассматривалось 529 образцов 13 карьеров, расположенных в 5 регионах страны. При этом нумерацию карьеров сохраняли согласно таблице 7.

Результаты химического состава известнякового камня представлены таблице 8, в числителе приведены диапазоны варьирования показателей, в знаменателе – средняя величина.

Таблица 8 – Диапазоны содержания основного и сопутствующих компонентов (в %) в известняковом камне, поступающем на сахарные заводы

Номер карьера	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	$CaSO_4$
1	<u>90,2...95,6</u> 92,7	<u>0,5...5,0</u> 2,1	<u>0,6...5,1</u> 2,5	<u><0,1...1,7</u> 0,5	<u>0,1...0,8</u> 0,2
2	<u>90,6...95,7</u> 92,8	<u>0,6...5,1</u> 2,2	<u>1,5...5,1</u> 2,6	<u>0,1...1,8</u> 0,6	<u><0,1...2,5</u> 0,3
3	<u>90,0...94,2</u> 92,6	<u>1,1...4,4</u> 2,6	<u>1,6...5,3</u> 2,8	<u>0,1...0,9</u> 0,5	<u><0,1...0,9</u> 0,2
4	<u>91,1...95,3</u> 93,1	<u>1,1...3,6</u> 2,2	<u>0,4...5,5</u> 2,3	<u>0,1...0,8</u> 0,4	<u><0,1...0,2</u> 0,1
5	<u>92,8...93,3</u> 93,1	<u>1,2...1,6</u> 1,4	<u>1,5...1,8</u> 1,7	<u>0,2...0,3</u> 0,3	<u>0,2...0,2</u> 0,2
6	<u>92,4...96,6</u> 93,5	<u>2,2...4,1</u> 2,7	<u>0,3...2,6</u> 1,8	<u>0,3...0,4</u> 0,4	<u><0,1...0,1</u> 0,1
8	<u>91,8...96,0</u> 93,3	<u>1,4...2,1</u> 1,7	<u>1,8...4,3</u> 3,5	<u>0,4...0,7</u> 0,6	<u><0,1...0,1</u> 0,1
10	<u>93,0...97,9</u> 95,1	<u>0,3...2,8</u> 1,5	<u>0,1...2,9</u> 0,7	<u>0,1...1,4</u> 0,3	<u>0,1...0,3</u> 0,2
11	<u>90,5...95,8</u> 92,4	<u>1,4...8,4</u> 3,2	<u>0,5...2,3</u> 2,3	<u>0,1...0,5</u> 0,4	<u><0,1...0,2</u> 0,1
13	<u>93,0...96,1</u> 94,3	<u>1,5...3,2</u> 2,3	<u>0,2...2,2</u> 0,9	<u>0,1...0,4</u> 0,3	<u>0,1...0,2</u> 0,1
14	<u>91,5...96,8</u> 94,3	<u>0,5...3,8</u> 1,5	<u>0,2...3,2</u> 1,2	<u>0,1...0,6</u> 0,2	<u><0,1...1,0</u> 0,2
15	<u>91,8...97,5</u> 94,4	<u>0,5...3,1</u> 2,0	<u>0,2...3,0</u> 0,8	<u>0,1...0,8</u> 0,2	<u><0,1...0,3</u> 0,1
16	<u>91,0...95,3</u> 94,1	<u>1,2...2,6</u> 1,8	<u>0,6...5,5</u> 2,3	<u>0,2...0,5</u> 0,3	<u>0,1...0,1</u> 0,1
среднее значение	93,5	2,1	2,0	0,4	0,2

Для подробного анализа содержания компонентов использовали более наглядное графическое представление результатов. На рисунке 10 показано распределение образцов известнякового камня разных карьеров по содержанию углекислого кальция в порядке убывания, там же в виде сплошной линии приведен норматив по данному показателю.

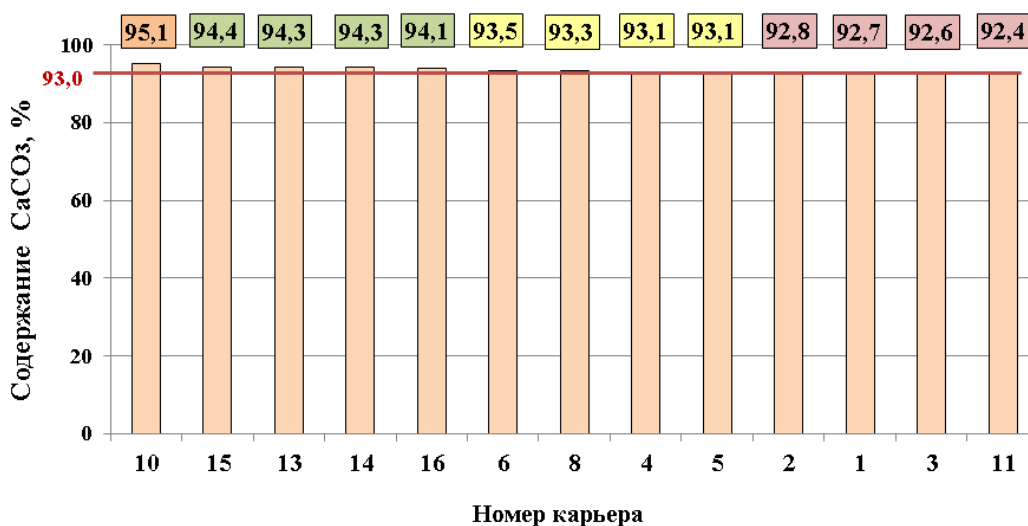


Рисунок 10 – Содержание углекислого кальция в известняковом камне для сахарной промышленности

Наиболее высокое качество известнякового камня отмечается у карьера ООО «Восточные Берники». Среднее содержание углекислого кальция составляет 95,1 %, соответственно, и содержание сопутствующих примесей ниже в сравнении со средними величинами примесей остальных карьеров, при том, что количество проанализированных образцов данного предприятия является самым большим – 116. При дальнейшем анализе будем рассматривать состав данного известнякового камня как эталонный.

Все карьеры могут быть распределены по диапазонам убывания углекислого кальция. Выделяется группа карьеров, у которых среднее содержание углекислого кальция превышает 94 %: ЗАО «Пугачевский карьер», ООО «Сибайский щебеночный завод», ООО «Михайловский карьер», ООО «Нобел» Карачинский карьер». Однако содержание магниевых примесей у карьеров ЗАО «Пугачевский карьер», ООО «Михайловский карьер», ООО

«Нобел» Карачинский карьер» в 1,2...1,5 раза выше, чем эталонное, а силикатов – в 1,1...3,3 раза выше.

В группу карьеров, у которых среднее содержание углекислого кальция превышает 93 %, вошли: ООО «Горняк», АО «Студеновская акционерная горнодобывающая компания», ООО «Первая горная компания», АО «Лавский карьер». При этом содержание магниевых примесей у ООО «Горняк» в 1,5 раза выше эталонного, силикатов – в 3,3 раза, у ООО «Первая горная компания» содержание магниевых примесей в 1,7 раза выше, у АО «Лавский карьер» содержание силикатов выше эталонного в 2,6 раза, а у АО «Студеновская акционерная горнодобывающая компания» отмечено превышение по содержанию силикатов в 1,9 раз в сравнении с эталоном.

В группу карьеров, у которых среднее содержание углекислого кальция ниже установленного норматива 93 %, вошли: ЗАО «Ольшанский карьер», ЗАО «Хмелинецкий карьер», ЗАО «Рождественский карьер» и АО «Пореченский карьер». Причем средневзвешенная доля соответствующих нормативу образцов у этих карьеров составляет 52 %, в то время как у других – 80...90 %. Содержание магниевых примесей известнякового камня данных карьеров выше эталона в 1,7...2,1 раза; силикатов – выше почти в 4 раза. На рисунке 11 показано распределение образцов известнякового камня разных карьеров по содержанию сопутствующих компонентов, с приведенными соответствующими нормативами в виде сплошных линий. Лидерами по высокому содержанию сопутствующих компонентов являются следующие карьеры: углекислого магния – АО «Пореченский карьер» (в среднем 3,2 %, что выше норматива, отдельные образцы – до 8,4 %); ООО «Первая горная компания» (в среднем 2,7 %, отдельные образцы – до 4,1 %); ЗАО «Рождественский карьер» (в среднем 2,6 %, отдельные образцы – до 4,4 %); силикатов – АО «Лавский карьер» (в среднем 3,5, отдельные образцы – до 4,3 %); ЗАО «Рождественский карьер» (в среднем 2,8 %, отдельные образцы – до 5,3 %); отдельные образцы с высоким содержанием более 5 % отмечаются у ЗАО «Ольшанский карьер», ЗАО «Хмелинецкий карьер», ООО «Горняк»,

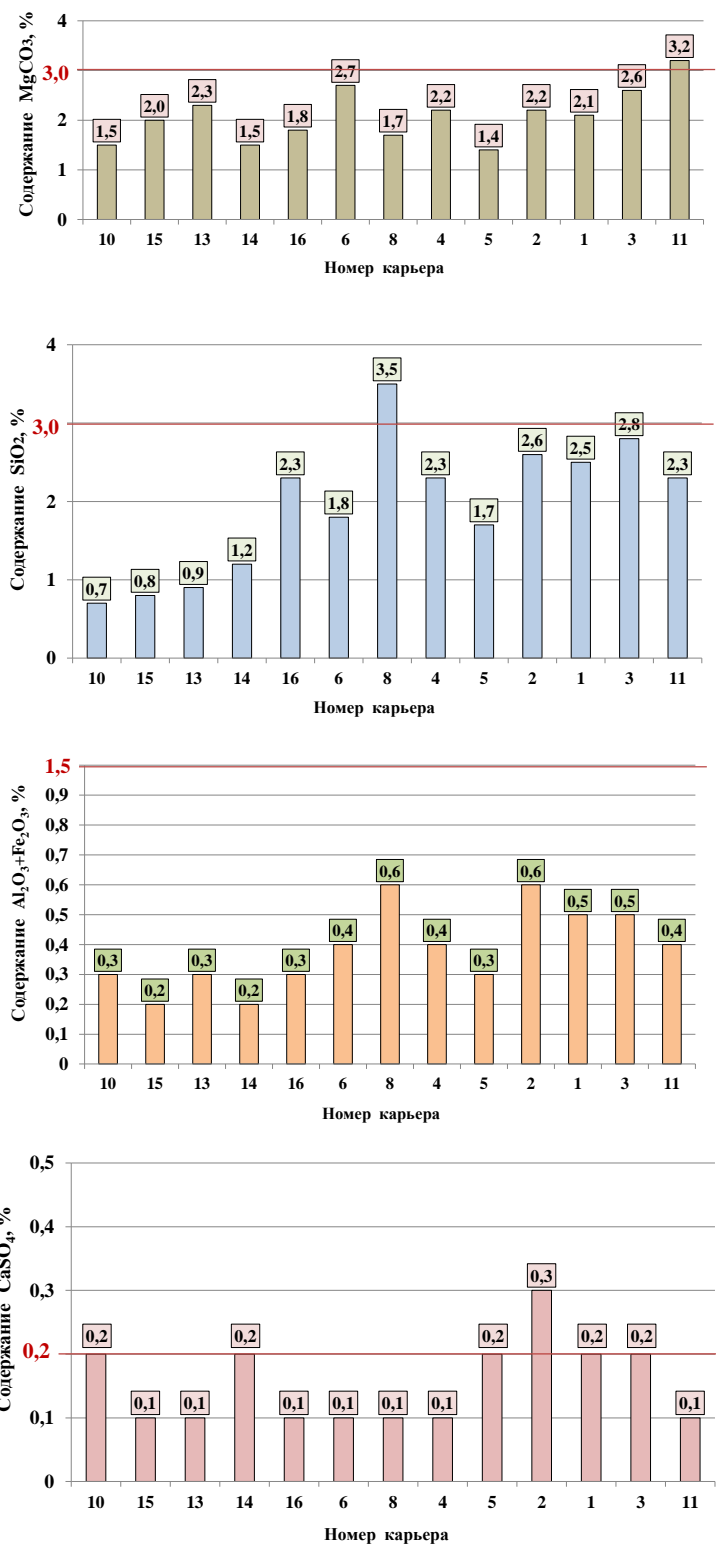


Рисунок 11 – Содержание сопутствующих компонентов в известняковом камне для сахарной промышленности

ООО «Нобел» Карачинский карьер»; окислов алюминия и железа – ЗАО «Ольшанский карьер», ЗАО «Хмелинецкий карьер», у которых отдельные

образцы содержат 1,8 %, что выше норматива; сернокислого кальция – «Хмелинецкий карьер» (в среднем 0,3 %, что выше норматива, отдельные образцы – до 2,5 %), высокое содержание отмечалось в отдельных образцах у карьера ООО «Сибайский щебеночный завод» – до 1,0 %, ЗАО «Рождественский карьер» – до 0,9 %. Влага рассматриваемых образцов является естественной и по результатам анализа варьировала в диапазоне 0,1...0,8 %, преимущественно не превышая 0,4 %.

Учитывая количество проанализированных образцов, долю соответствующих требованиям образцов по каждому карьере, которая варьировала от 100 % (ООО «Восточные Берники») до 40 % ЗАО «Хмелинецкий карьер», можно составить ряд карьеров по убыванию качества известнякового камня, который выглядит следующим образом: 10>14>15>13>16>6>8>4>5>1>2>3>11. Территориально это соответствует месторождениям Тульской обл. (ООО «Восточные Берники»), Республике Башкортостан, Свердловской обл., Кемеровской обл, Липецкой обл., Тульской обл. (АО «Пореченский карьер»).

В целом поступающий на сахарные заводы известняковый камень содержит 93,5 % углекислого кальция, 2,1 % углекислого магния, 2,0 % силикатов, 0,4 % окислов железа и алюминия, 0,2 % сернокислого кальция, т.е. по содержанию основного компонента превышает общепринятый норматив для сахарной промышленности – не менее 93 % углекислого кальция. По сопутствующим компонентам картина следующая: содержание углекислого магния составляет 60 % от предела норматива, силикатов – 56 %, окислов железа и алюминия – 26 %, сернокислого кальция – соответствует нормативу.

Таким образом, поступающий на сахарные заводы известняковый камень соответствует установленным требованиям сахарной промышленности. Наиболее высокое качество камня отмечено у карьера ООО «Восточные Берники», наиболее низкое – у карьера АО «Пореченский карьер».

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Активность известкового молока – показатель качества известкового молока, представляющий собой массовую долю активной извести в общем содержании извести известкового молока, выраженный в процентах.

Газопромыватель – аппарат для охлаждения и очистки печного газа водой от содержащихся в нем пылевидных и газовых примесей.

Гашение извести – процесс взаимодействия извести с водой в целях получения водной суспензии гидроксида кальция заданной плотности.

Дефекация – стадия известково-углекислотной очистки, на которой осуществляется взаимодействие сахаросодержащего раствора с известковым молоком с целью разложения несахаров.

Дефекованный сок – диффузионный сок, обработанный известковым молоком.

Известегасительный аппарат – аппарат для получения известкового молока путем гашения извести водой.

Известковое молоко – продукт гашения извести, представляющий собой водную суспензию гидроксида кальция заданной плотности.

Известково-углекислотная очистка диффузионного сока – совокупность процессов и операций удаления несахаров из диффузионного сока с применением в качестве реагентов извести и диоксида углерода.

Известняковый камень (известняк) – природный материал, содержащий не менее 93 % карбоната кальция, служащий для получения известкового молока и сатурационного газа в свеклосахарном производстве.

Известь активная – часть свободной извести, которая без дополнительных условий реагирует с водой, превращаясь в гидроксид кальция.

Известь неактивная – часть свободной извести, которая не реагирует с водой в обычных условиях, но при тонком помоле превращается в

активную.

Известь общая – показатель, характеризующий совокупное содержание оксида, гидроксида и карбоната кальция в извести или растворе, выраженный в процентах СаО.

Известь печная (известь) – продукт обжига известняка, включающий оксид кальция, примеси, присущие известняковому камню, продукты их взаимодействия с оксидом кальция, не разложившийся карбонат кальция.

Известь свободная – показатель, характеризующий содержание оксида кальция в извести, выраженный в процентах.

Известь связанная – показатель, характеризующий содержание совокупность соединений кальция, кроме оксида кальция, входящих в состав извести, выраженный в процентах.

Недопал (недожог) – неразложившийся карбонат кальция в обожженной извести.

Обжиг известнякового камня – технологический процесс термического воздействия на известняковый камень с целью разложения содержащегося в нем карбоната кальция на оксид кальция и диоксид углерода в известково-обжигательной печи при заданной температуре.

Очистка печного газа – технологическая операция удаления из печного газа механических примесей и смолистых веществ с последующим его охлаждением.

Перепал (пережог) – часть обожженной извести, включающая в себя неактивную известь и связанный кальций (силикаты, ферриты, алюминаты, сульфат кальция).

Печной газ – газ, образующийся в процессе обжига известнякового камня.

Печь известково-обжигательная (известково-газовая) – шахтная печь для обжига известняка с целью получения извести и сатурационного газа в свеклосахарном производстве.

Предварительная дефекация – стадия известково-углекислотной очистки, на которой осуществляется взаимодействие диффузионного сока с известковым молоком и кальцийсодержащими реагентами с целью коагуляции высокомолекулярных соединений и осаждения нерастворимых солей кальция.

Сатурация – стадия известково-углекислотной очистки, на которой дефекованный сахаросодержащий раствор взаимодействует с диоксидом углерода сатурационного газа до заданного значения рН и щелочности, сопровождающаяся образованием осадка карбоната кальция, с целью удаления несхаров путем адсорбции на осадке.

Сатурационный газ – печной газ, охлажденный и очищенный в газопромывателе, содержащий не менее 32 % диоксида углерода, используемый для сатурации при известково-углекислотной очистке диффузионного сока.

Степень обжига известняка – показатель, характеризующий массовую долю известняка, превратившегося в свободную известь в процессе обжига, выраженный в процентах.

Технологическое вспомогательное средство – вещество или материал или их производные, за исключением оборудования, упаковочных материалов, изделий и посуды, которое, не являясь компонентами пищевой продукции, преднамеренно используется при переработке продовольственного сырья или при производстве пищевой продукции для выполнения определенных технологических целей.

Условное топливо – топливо, при сгорании 1 кг которого выделяется 29309 кДж или 7000 ккал энергии.

Шихта – смесь известняка и твердого топлива, подаваемых в известково-обжигательную печь для обжига известняка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория и практика разделения суспензий в свеклосахарном производстве. Книга I. Образование суспензий и их свойства: Монография / Н.Н. Пушанко, В.А. Лагода, В.Н. Шурбованный и др. – К. : Изд-во Сталь, 2017. – 541 с.
2. Очистка диффузионного сока в сахарном производстве / З.В. Ловкис, Т.И. Турбан, Н.Н. Петюшев и др. ; под общ. ред. З.В. Ловкиса. – Минск : Беларуская навука, 2013. – 232 с.
3. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства: учебник. – М. : Колос, 1998. – 495 с.
4. Спичак В.В., Остроумов В.Б., Пузанова Л.Н. и др. Карбонатное сырье для сахарной промышленности // Сахар. – 2011. – № 3. – С. 55-57.
5. Верченко Л.М., Кос Т.С., Васылив В.П. Карбонатное сырье и топливо для получения извести в сахарном производстве // Цукор України. – 2011. – № 9-10. – С. 80-89.
6. Лосева В.А., Наумченко И.С., Ефремов А.А. Известь: производство и применение в сахарной промышленности. – Воронеж : ВГТУ, 2003. – 224 с.
7. Беяева Л.И., Лабузова В.Н., Остапенко А.В. Входной контроль технологических вспомогательных средств для обеспечения качества и безопасности сахара // Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции : матер. Междунар. науч.-практ. конф., Краснодар, 6-26 апреля 2015 г. – Краснодар : ВНИИТТИ, 2019. – С. 359-362.
8. Николаева Е.С. Качество известнякового камня как резерв повышения эффективности производства сахара // Проблемы и перспективы научно-инновационного обеспечения агропромышленного комплекса

регионов : сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф., Курск, 11-13 сентября 2019 г. – Курск : Курский ФАНЦ, 2019. – С. 295-299.

9. Милых А.А., Думченков В.М. Известняковый камень в сахарной промышленности // Сахар. – 2012. – № 10 – С. 33-35.

10. Сапронов А.Р., Жушман А.И., Лосева В.А. Общая технология сахара и сахаристых веществ: учебник. – М. : Пищевая промышленность, 1979. – 464 с.

11. Гребенюк С.М. Технологическое оборудование сахарных заводов: учебник. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 520 с.

12. Энциклопедия «Пищевые технологии». Т. 7. Технологии сахарной промышленности / М.И. Егорова, Л.И. Беляева, Н.М. Сапронов и др. – Углич : ИД «Углич», 2018. – 297 с. DOI: 10.18411/rniisp-2018-297.

13. Egorova M., Puzanova L., Nikolaeva E. Quality of technological limestone quality as an important aspect of the efficiency of sugar beet factories // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – 845. – № 012107.

14. Физико-химические свойства и технологическая оценка качества известкового молока в сахарной промышленности / И.С. Наумченко, В.А. Лосева, А.А. Ефремов и др. // Известия вузов. Пищевая технология. – 2003. – № 5-6. – С. 55-58.

15. Бугаенко И.Ф., Тужилкин В.И. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара : учебник для студентов вузов. Ч. 1.; под ред. Бугаенко И.Ф. – СПб. : ГИОРД, 2007. – 512 с.

16. Производство извести и сатурационного газа на сахарных заводах / Н.П. Табунщиков, Р.Я. Гуревич, Э.Т. Аксенов и др. – М : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 176 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

МЕТОДИКА

отбора и подготовки пробы известнякового камня для определения химического состава

Пробы отбирают с целью проведения приемочного контроля на предприятии-изготовителе, входного контроля на предприятии-потребителе, а также для определения свойств карбонатных пород и получаемого из него известнякового камня при геологической разведке.

Отбор и подготовка проб на предприятии-изготовителе

Отбор и подготовку проб известнякового камня для контроля качества на предприятии-изготовителе проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 8269.0

Отбор проб и подготовка проб на предприятии-потребителе

При входном контроле на предприятии-потребителе пробу отбирают от каждой партии в 100 т.

Средства для отбора и подготовки проб

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 10 г.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ г.

Совок или совковая лопата.

Набор сит лабораторных с размером ячеек сит: 0,5; 0,2 мм с крышкой и поддоном.

Емкость для хранения проб с крышкой.

Бумага глянцевая.

Шпатель.

Ложка.

Отбор точечных проб и формирование лабораторной пробы

Для определения химического состава известняка отбирают точечные пробы массой около 1 кг из 20 различных мест партии, формируя объединенную пробу.

Объединенную пробу известнякового камня измельчают на кусочки размером 10-15 мм, тщательно перемешивают и сокращают квартованием до получения пробы массой около 2 кг. Отквартованную пробу делят на две равные части, одну из которых помещают в чистую сухую, плотно закрывающуюся емкость, опечатывают или пломбируют и хранят в течение трех месяцев на случай возникновения разногласий в оценке качества известнякового камня. Вторую часть пробы измельчают небольшими порциями в ступке до порошкообразного состояния, проходящего сквозь сито с диаметром отверстия 0,5 мм. Затем полученный порошок известняка методом квартования сокращают до 0,3 кг. Лабораторную пробу помещают в чистый сухую емкость, плотно закрывают, опечатывают или пломбируют и передают на анализ в испытательную лабораторию. При этом каждую пробу маркируют этикетками, где указывают следующую информацию:

- наименование продукции;
- наименование предприятия-поставщика;
- масса партии;
- дата и место отбора пробы;
- подписи лиц, отбировавших пробу.

Подготовка аналитической пробы

Лабораторную пробу порошкообразного известнякового камня помещают на чистый лист глянцевой бумаги, тщательно перемешивают и распределяют по площади в виде прямоугольника ровным тонким слоем толщиной не более 0,5 см при помощи шпателя. Прямоугольник делят на 16 равных квадратов рядом вертикальных и горизонтальных параллельных линий. Затем из каждого квадрата или через один отбирают ложкой равное

количество порошкообразного известняка (примерно 4 г), чтобы его общая масса составляла не менее 50 г. Полученную массу растирают в ступке до мелкодисперсного состояния, полностью проходящего через сито с диаметром отверстий 0,2 мм, получая аналитическую пробу.

МЕТОДИКА

определения массовой доли влаги известнякового камня методом высушивания в сушильном шкафу

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на высушивании навески мелкодисперсного известняка нагретым воздухом при температуре 105 °С до постоянной массы и расчете массовой доли влаги, выраженной в процентах.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 3) °С;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 2) °С с автоматическим регулированием.

Часы механические по ГОСТ 10733 или электронные по ГОСТ 23350.

Стаканчик для взвешивания стеклянный СН-85/15 по ГОСТ 25336 или другие, изготовленные из платины, никеля, алюминия.

Эксикатор 2-140,190, 250 по ГОСТ 25336, содержащий осушающее вещество, например, силикагель по ГОСТ 3956 или калий хлористый по ГОСТ 450.

Щипцы тигельные.

Ложка по ГОСТ 9147.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, пробы.

Подготовка посуды

Пустой открытый стаканчик для взвешивания вместе с крышкой помещают в предварительно нагретый до температуры 105 °С сушильный шкаф и выдерживают в течение 30 мин. Затем стаканчик вынимают, закрывают крышкой и помещают в эксикатор. Охлаждают до комнатной температуры не менее 25 мин, взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_3).

Подготовка пробы

В подготовленный стаканчик ложкой помещают навеску мелкодисперсного известняка массой 5 г таким образом, чтобы она была равномерно распределена по дну стаканчика тонким слоем. Затем закрывают крышкой и взвешивают с точностью до третьего десятичного знака (m_1).

Проведение измерений

Открытый стаканчик, содержащий навеску мелкодисперсного известняка, и крышку от него, помещают в сушильный шкаф. Высушивание навески начинают при температуре 50 °С, постепенно повышая ее до 105 °С в течение примерно 30 мин. Высушивание навески проводят в течение 2 часов с момента достижения температуры в сушильном шкафу 105 °С.

Стаканчик с пробой закрывают крышкой, вынимают из сушильного шкафа, помещают в эксикатор, охлаждают, взвешивают, записывая результат взвешивания до третьего десятичного знака (m_2). Операции высушивания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница

между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Обработка результатов

Массовую долю влаги, W , %, вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100, \quad (1)$$

где m_1 – масса стаканчика с навеской до высушивания, г;

m_2 – масса стаканчика с навеской после высушивания, г;

m_3 – масса стаканчика, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Вычисления выполняют с точностью до третьего десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до второго десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 %.

МЕТОДИКА

определения массовой доли влаги известнякового камня экспресс-методом на влагомере термогравиметрическом инфракрасном

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на обезвоживании навески мелкодисперсного известняка инфракрасным излучением при заданной температуре с индикацией результата измерения, выраженного в процентах.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, посуда

Влагомер термогравиметрический инфракрасный, обеспечивающий: диапазон измерения влажности 0,1-99,95 %; диапазон устанавливаемых температур сушки 40-160 $^\circ\text{C}$; допускаемую абсолютную погрешность 0,5 %.

Ложка.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Проведение измерения

Навеску мелкодисперсного известняка ложкой помещают в оттарированную съемную кювету для образцов влагомера таким образом, чтобы она была равномерно распределена по всей площади кюветы. Откидную крышку влагомера с нагревательным элементом опускают и проводят обезвоживание навески. Масса навески и температура

обезвоживания определяются методикой выполнения измерений для применяемого типа влагомера. По окончании обезвоживания отображаемый на дисплее результат измерения фиксируют с точностью до второго десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Окончательный результат записывают с точностью до первого десятичного знака.

МЕТОДИКА
определения в известняковом камне массовой доли
веществ, нерастворимых в соляной кислоте,
гравиметрическим методом

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на выделении осадка, образовавшегося после обработки соляной и азотной кислотами навески мелкодисперсного известняка, прокаливании его в камерной печи при 1000 °С до постоянной массы и расчете массовой доли веществ, нерастворимых в соляной кислоте, выраженной в процентах.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 3) °С;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Печь камерная электрическая, обеспечивающая нагрев в диапазоне температуры от 50 °С до 1100 °С с погрешностью ± 2 °С.

Плита электрическая по ГОСТ 14919.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 2) °С с автоматическим регулированием.

Эксикатор 2-140,190,250 по ГОСТ 25336, содержащий осушающее вещество, например, силикагель по ГОСТ 3956 или калий хлористый по ГОСТ 450.

Фильтр беззольный (белая лента) $d = 11$ см, из бумаги по ГОСТ 12026.

Бумага белая писчая по ГОСТ 18510.

Тигель высокий 5 по ГОСТ 9147.

Цилиндр стеклянный 1-50-2 по ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80).

Стакан лабораторный В-1-300 ТС по ГОСТ 25336.

Воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-250-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 1-2-1, 2-2-15 по ГОСТ 29169.

Груша резиновая.

Стекло часовое $d = 80$ мм.

Палочка стеклянная.

Щипцы тигельные.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, ч.д.а.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов, пробы.

Подготовка посуды

Пустой фарфоровый тигель с помощью тигельных щипцов помещают в холодную камерную печь, затем печь постепенно нагревают до 1000 °С в течение примерно 1 часа. С момента достижения температуры в камерной печи 1000 °С проводят прокаливание в течение 1 часа. Затем тигель вынимают из печи и помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры не менее 1 часа. Тигель взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_5). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Остальную посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора соляной кислоты массовой долей 1 %

Отмеренный цилиндром объем концентрированной соляной кислоты (24 см³ соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³) осторожно вливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, содержащую 400-600 см³ дистиллированной воды, доводят до метки объем дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Подготовка пробы

На часовом стекле взвешивают 5 г мелкодисперсного известняка с точностью до третьего десятичного знака (m_6), навеску количественно переводят в стакан вместимостью 300 см³. Частицы, прилипшие к стеклу, смывают в стакан струей дистиллированной воды. Объем воды в стакане

доводят до 30-50 см³, стакан накрывают тем же часовым стеклом, и, приподнимая стекло, добавляют небольшими порциями (по 2-3 см³) 15 см³ концентрированной соляной кислоты и 1 см³ концентрированной азотной кислоты. После прекращения выделения пузырьков СО₂ накрытый часовым стеклом стакан ставят на электрическую плитку, нагревают до кипения, кипятят содержимое в течение 5 минут, поддерживая умеренное кипение. Стакан снимают с электрической плитки, аккуратно обмывают внутреннюю поверхность часового стекла струей дистиллированной воды в стакан. Содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры, количественно переводят на фильтр в воронке, помещенной в мерную колбу вместимостью 250 см³, обмывая стенки стакана примерно 50 см³ 1 %-ного раствора соляной кислоты, а затем примерно 100 см³ горячей дистиллированной воды. Образовавшийся фильтрат с промывными водами в колбе доводят до метки дистиллированной водой при температуре 20 °С (фильтрат 1) и используют для определения содержания суммы полуторных окислов алюминия и железа, сернокислого кальция.

Воронку с фильтром вместе с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги, ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, защищая фильтр с осадком от попадания в него посторонних примесей и пыли. Воронку с фильтром и осадком помещают в предварительно нагретый до температуры 105 °С сушильный шкаф, оборудованный полкой с круглыми отверстиями, и выдерживают в течение 30 мин. Затем воронку с фильтром и осадком вынимают, охлаждают до комнатной температуры.

В случае прокаливания осадка на следующий день, операцию высушивания фильтра в сушильном шкафу не осуществляют.

Проведение измерений

Подготовленный фарфоровый тигель ставят на лист белой бумаги. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа

над тиглем, сворачивают, после чего аккуратно укладывают в тигель. Крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при сворачивании фильтра, также переносят в тигель. Тигель помещают с помощью тигельных щипцов в холодную камерную печь, печь постепенно нагревают до 300 °С в течение примерно 20-30 мин, где при открытом отверстии в дверце поддерживают эту температуру в течение 30 мин, после чего отверстие печи закрывают и постепенно повышают температуру в печи до 1000 °С в течение примерно 30-40 мин. Прокаливание проводят в течение 1 часа с момента достижения температуры в камерной печи 1000 °С. Тигель с осадком вынимают из печи и охлаждают в эксикаторе, взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_4). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Обработка результатов

Массовую долю веществ, нерастворимых в соляной кислоте, X , % вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(m_4 - m_5) \times 100}{m_6} \times \frac{100}{100 - B}, \quad (1)$$

где m_4 – масса тигля с осадком нерастворимых веществ после прокаливания, г;

m_5 – масса пустого тигля после прокаливания, г;

m_6 – масса навески пробы известняка, г;

B – содержание влаги в известняке, %.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

МЕТОДИКА

определения в известняковом камне массовой доли содержания суммы полуторных окислов алюминия и железа гравиметрическим методом

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на выделении осадка, образовавшегося в результате осаждения оксидов алюминия и железа водным раствором аммиака из фильтрата, полученного после отделения веществ, нерастворимых в соляной кислоте, прокаливании его в камерной печи при 900 °С до постоянной массы и расчете массовой доли оксидов алюминия и железа в сумме, выраженных в процентах.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 3) °С;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,1$ г.

Печь камерная электрическая, обеспечивающая нагрев в диапазоне температуры от 50 °С до 1100 °С с погрешностью ± 2 °С.

Плита электрическая по ГОСТ 14919.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 2) °С с автоматическим регулированием.

Фильтр беззольный (красная лента) $d = 11$ см, из бумаги по ГОСТ 12026

Тигель высокий 5 по ГОСТ 9147.

Эксикатор 2-140, 190, 250 по ГОСТ 25336, содержащий осушающее вещество, например, силикагель по ГОСТ 3956 или калий хлористый по ГОСТ 450.

Цилиндр стеклянный 1-100-2 по ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80).

Пипетка 1-2-10, 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Стакан лабораторный В-1-100, 300 ТС по ГОСТ 25336.

Воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Колба Кн-2-250-40 ТХС по ГОСТ 25336.

Груша резиновая.

Палочка стеклянная.

Трубочка стеклянная.

Стекло часовое.

Щипцы тигельные.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ 5962, сорт первый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, ч.д.а.

Метиловый красный индикатор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч.д.а.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов, пробы.

Подготовка посуды

Пустой фарфоровый тигель с помощью тигельных щипцов помещают в холодную камерную печь, затем печь постепенно нагревают до 1000 °С в течение примерно 1 часа. С момента достижения температуры в камерной печи 1000 °С проводят прокаливание в течение 1 часа. Затем тигель вынимают из печи и помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры не менее 1 часа. Тигель взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_8). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Остальную посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора водного аммиака массовой долей 10 %

Отмеренный цилиндром объем раствора водного аммиака (212,5 см³ массовой долей 25 %) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленный раствор водного аммиака массовой долей 10 % должен иметь плотность 960 г/см³, контролируемую ареометром.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из полимерного материала при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление раствора аммония азотнокислого массовой долей 2 %

В стеклянном стакане вместимостью 100 см³ взвешивают 20 г аммония азотнокислого с точностью до первого десятичного знака и растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление спиртового раствора метилового красного массовой долей 0,2 %

Навеску 0,2 г метилового красного, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в 20 %-ном этиловом спирте в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Приготовление раствора этилового спирта массовой долей 20 %

Отмеренный цилиндром объем этилового спирта (26 см³ массовой долей 96 %) переносят в стеклянную емкость объемом 100...200 см³, добавляют 70 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Приготовление раствора азотнокислого серебра массовой долей 1 %

Навеску 0,5 г азотнокислого серебра, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Подготовка пробы

Пипеткой отмеряют 100 см^3 фильтрата 1, полученного после отделения осадка веществ, нерастворимых в соляной кислоте, что соответствует 2 г известняка (m_9), переводят в стакан вместимостью 300 см^3 . Стакан ставят на электрическую плитку, нагревают, не доводя раствор до кипения, вносят 2-3 капли метилового красного и приливают 10 %-ный раствор аммиака до изменения окраски раствора от красной к желтой и появления слабого запаха аммиака.

Раствор выдерживают на плитке 10 мин, не допуская кипения, для выпадения осадка в виде отдельных или скоагулированных хлопьев. Стакан снимают с плитки, его содержимое охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 200 см^3 . Стакан тщательно ополаскивают горячим 2 %-ным раствором азотнокислого аммония, сливая на фильтр с осадком. Указанную процедуру повторяют до тех пор, пока объем раствора в колбе не достигнет уровня, близкого к метке. Уровень раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (фильтрат 2) и используют для определения массовой доли углекислого кальция и углекислого магния.

Воронку с фильтром и осадком переносят в коническую колбу и продолжают промывать осадок горячим 2 %-ным раствором азотнокислого аммония до удаления ионов хлора. Промывание считается окончанным, если промывные воды, собранные с кончика воронки на часовое стекло, при прибавлении к ним 2-3 каплей 0,5 %-ного раствора азотнокислого серебра имеют слабую опалесценцию.

Воронку с фильтром вместе с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги, ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, защищая фильтр с осадком от попадания в него посторонних

примесей и пыли. Воронку с фильтром и осадком помещают в предварительно нагретый до температуры 105 °С сушильный шкаф, оборудованный полкой с круглыми отверстиями, и выдерживают в течение 30 мин. Затем воронку с фильтром и осадком вынимают, и охлаждают до комнатной температуры.

В случае прокаливания осадка на следующий день, операцию высушивания фильтра в сушильном шкафу не осуществляют.

Проведение измерений

Подготовленный фарфоровый тигель ставят на лист белой бумаги. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, сворачивают, после чего аккуратно укладывают в тигель. Крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при сворачивании фильтра, также переносят в тигель. Тигель помещают с помощью тигельных щипцов в холодную камерную печь, печь постепенно нагревают до 300 °С в течение примерно 20-30 мин, где при открытом отверстии в дверце поддерживают эту температуру в течение 30 мин, после чего отверстие печи закрывают и постепенно повышают температуру в печи до 900 °С в течение примерно 30-40 мин. Прокаливание проводят в течение 1 часа с момента достижения температуры в камерной печи 900 °С. Тигель с осадком вынимают из печи и охлаждают в эксикаторе, взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_7). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Обработка результатов

Массовую долю полуметаллов алюминия и железа в сумме, X_1 , % вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(m_7 - m_8) \times 100}{m_9} \times \frac{100}{100 - B}, \quad (1)$$

где m_7 – масса тигля с осадком полуторных окислов алюминия и железа после прокаливания, г;

m_8 – масса пустого тигля после прокаливания, г;

m_9 – масса навески пробы известняка, г;

B – содержание влаги в известняке, %.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

МЕТОДИКА

определения в известняковом камне массовой доли сернокислого кальция гравиметрическим методом

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на выделении осадка, образовавшегося в результате осаждения сульфата бария раствором хлористого бария из фильтрата, полученного после отделения веществ, нерастворимых в соляной кислоте, прокаливании его в камерной печи при 800-850 °С до постоянной массы и расчете массовой доли сернокислого кальция, выраженного в процентах.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха (22 ± 3) °С;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы, материалы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Печь камерная электрическая, обеспечивающая нагрев в диапазоне температуры от 50 °С до 1100 °С с погрешностью ± 2 °С.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 2) °С с автоматическим регулированием.

Баня электрическая водяная, обеспечивающая нагревание от 20 °С до 100 °С.

Фильтр беззольный (синяя лента) d =11 см, из бумаги по ГОСТ 12026

Тигель высокий 5 по ГОСТ 9147.

Эксикатор 2-140, 190, 250 по ГОСТ 25336, содержащий осушающее вещество, например, силикагель по ГОСТ 3956 или калий хлористый по ГОСТ 450.

Пипетка 1-2-10, 2-2-100 по ГОСТ 29169.

Стакан лабораторный В-1-300 ТС по ГОСТ 25336.

Стакан 4 по ГОСТ 9147.

Воронка В-56-80 ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770.

Колба Кн-2-250-40 ТХС по ГОСТ 25336.

Груша резиновая.

Палочка стеклянная.

Трубочка стеклянная.

Стекло часовое.

Щипцы тигельные.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, х.ч.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч.д.а.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов, пробы.

Подготовка посуды

Пустой фарфоровый тигель с помощью тигельных щипцов помещают в холодную камерную печь, затем печь постепенно нагревают до 1000 °С в течение примерно 1 часа. С момента достижения температуры в камерной печи 1000 °С проводят прокаливание в течение 1 часа. Затем тигель вынимают из печи и помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры не менее 1 часа. Тигель взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_{11}). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Остальную посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора хлористого бария массовой долей 5 %

Навеску 25 г хлорида бария, взвешенную с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление раствора азотнокислого серебра массовой долей 1 %

Навеску 0,5 г азотнокислого серебра, взвешенную с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Подготовка пробы

Пипеткой отмеряют 100 см³ фильтрата 1, полученного после отделения осадка веществ, нерастворимых в соляной кислоте, что соответствует 2 г известняка (m_{12}), переводят в стакан вместимостью 300 см³. стакан ставят на электрическую плитку, нагревают, не доводя раствор до кипения, приливают по каплям 5 см³ 5 %-ного раствора хлористого бария, по достижении в стакане прозрачного раствора добавляют еще 1-2 см³ 5 %-ного раствора хлористого бария. Отсутствие мути свидетельствует о полноте осаждения сульфата бария и достаточном количестве введенного реактива. стакан с раствором помещают в водяную баню так, чтобы уровень воды в бане был на 2 см выше уровня раствора в стакане при температуре 80 °С в течение 2-3 часов. стакан с содержимым охлаждают, накрывают часовым стеклом и оставляют на 24 часа.

Содержимое стакана отфильтровывают через беззольный фильтр в коническую колбу. стакан тщательно ополаскивают дистиллированной водой, сливая на фильтр с осадком. Осадок промывают дистиллированной водой до удаления хлор-ионов. Промывание считается окончанным, если промывные воды, собранные с кончика воронки на часовое стекло, при прибавлении к ним 2-3 капель 0,5 %-ного раствора азотнокислого серебра имеют слабую опалесценцию.

Воронку с фильтром вместе с осадком накрывают листком влажной фильтровальной бумаги, ее края плотно прижимают к наружной поверхности воронки, защищая фильтр с осадком от попадания в него посторонних примесей и пыли. Воронку с фильтром и осадком помещают в предварительно нагретый до температуры 105 °С сушильный шкаф, оборудованный полкой с круглыми отверстиями, и выдерживают в течение

30 мин. Затем воронку с фильтром и осадком вынимают, охлаждают до комнатной температуры.

В случае прокаливания осадка на следующий день операцию высушивания фильтра в сушильном шкафу не осуществляют.

Проведение измерений

Подготовленный фарфоровый тигель ставят на лист белой бумаги. Осторожно извлекают из воронки высушенный фильтр с осадком и, держа над тиглем, сворачивают, после чего аккуратно укладывают в тигель. Крупинки осадка, просыпавшиеся на бумагу при сворачивании фильтра, также переносят в тигель. Тигель помещают с помощью тигельных щипцов в холодную камерную печь, печь постепенно нагревают до 300 °С в течение примерно 20-30 мин, где при открытом отверстии в дверце поддерживают эту температуру в течение 30 мин, после чего отверстие печи закрывают и постепенно повышают температуру в печи до 800-850 °С в течение примерно 30-40 мин. Прокаливание проводят в течение 1 часа с момента достижения температуры в камерной печи 800-850 °С. Тигель с осадком вынимают из печи и охлаждают в эксикаторе, взвешивают, записывая результат взвешивания с точностью до третьего десятичного знака (m_{10}). Операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждый час до получения постоянной массы. Постоянная масса считается достигнутой, если разница между двумя взвешиваниями, проведенными через 1 час одно после другого, не превышает 0,001 г.

Обработка результатов

Массовую долю сернокислого кальция, X_2 , % вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{(m_{10} - m_{11}) \times 0,5832 \times 100}{m_{12}} \times \frac{100}{100 - B}, \quad (1)$$

где m_{10} – масса тигля с осадком сернокислого кальция в известняке после прокаливания, г;

m_{11} – масса пустого тигля после прокаливания, г;

m_{12} – масса навески пробы известняка, г;

B – содержание влаги в известняке, %;

0,5832 – коэффициент пересчета $BaSO_4$, г.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

МЕТОДИКА

определения в известняковом камне массовой доли углекислого кальция комплексонометрическим методом

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на методе комплексонометрического титрования комплексоном III (трилоном Б) и заключается в титровании аликвоты полученного после отделения суммы окислов алюминия и железа фильтрата в щелочной среде в присутствии металлоиндикатора мурексида, образующего с ионами кальция окрашенный комплекс, до изменения окраски титруемого раствора при переходе металлоиндикатора в свободную форму в момент разрушения указанного комплекса и полного связывания ионов кальция с комплексоном III, и расчете массовой доли углекислого кальция по объему комплексона III, израсходованного на титрование.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,1$ г.

Ступка фарфоровая 6 и пестик 2 по ГОСТ 9147.

Штатив лабораторный для бюреток.

Шпатель по ГОСТ 9147.

Пипетка 1(2)-2-1-5 (10,15,100) по ГОСТ 29227 (ИСО 835-1-81).

Бюретка стеклянная 1-3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251 (ИСО 385-1-84).

Цилиндр стеклянный 1-100-1 по ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80).

Колба Кн-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Стакан лабораторный В-1-300 ТС по ГОСТ 25336.

Стакан 4 по ГОСТ 9147.

Воронка В-100-150 ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Груша резиновая.

Палочка стеклянная.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N¹, N¹- тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б) по ГОСТ 10652, х.ч.

Магний серноокислый 7-водный по ГОСТ 4523, х.ч.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а.

Хромовый темно-синий, индикатор.

Мурексид, индикатор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.

Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ 5962, сорт первый.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов.

Подготовка посуды

Всю посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³

Содержимое стандарт-титра молярной концентрации 0,1 моль/дм³ в соответствии с информацией на упаковке количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Коэффициент поправки определяют по раствору сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ не реже одного раза в месяц.

Для этого 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора и 7-8 капель индикатора хромового темно-синего, интенсивно перемешивают и медленно оттитровывают полученный раствор сиреневого цвета раствором трилона Б до перехода окраски раствора в синий цвет.

На титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ должно пойти 10 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³. Если на титрование раствора сернокислого магния пошло другое количество раствора трилона Б, то его поправочный коэффициент определяют по формуле:

$$K = \frac{10}{A}, \quad (1)$$

где А – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, см³.

Приготовление раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/ дм³

Растворяют 1,233 г 7-водного сернокислого магния, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения можно использовать раствор сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление аммиачного буферного раствора

Растворяют 20,00 г хлористого аммония, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 100 см³ раствора аммиака массовой долей 25 % и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при комнатной температуре не более 2 месяцев.

Приготовление раствора гидроксида натрия массовой долей 20 %

В фарфоровом стакане вместимостью 250 см³ взвешивают 100 г гидроксида натрия с точностью до второго десятичного знака и растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Раствор в стакане охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор выстаивают в течение 10-14 суток до полного отделения в осадок нерастворимых примесей.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление раствора индикатора хромового темно-синего массовой долей 0,5 %

Растворяют 0,50 г индикатора, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в 10 см³ аммиачного буферного раствора в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора этиловым спиртом массовой долей 96 % до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Индикатор можно использовать в сухом виде. Такой индикатор готовят смешиванием с тщательно размельченным хлористым натрием в соотношении 1:100.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Приготовление индикатора мурексида

Навеску индикатора 0,100 г, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, смешивают с 10,000 г хлорида или сульфата натрия тонкого помола, взвешенного до третьего десятичного знака, и тщательно перетирают в ступке.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Проведение измерений

Пипеткой из колбы отбирают 15 см³ фильтрата 2, полученного после отделения суммы полуторных окислов алюминия и железа, и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 20 %-ного раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя 0,1-0,2 г индикатора мурексида. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода окраски из малиновой в фиолетовую. Записывают объем раствора Трилона Б, израсходованного на титрование (V₁).

Обработка результатов

Массовую долю углекислого кальция, X₄, %, вычисляют по формуле:

$$X_4 = \frac{V_1 \times K \times 0,005004}{m_{13}} \times 100, \quad (2)$$

где V₁ – объем раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании кальция, см³;

K – коэффициент поправки для раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

0,005004 – количество грамм CaCO₃, соответствующее 1 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

m₁₃ – масса известняка в аликвотной части раствора (0,15), г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 %.

МЕТОДИКА

определения в известняковом камне массовой доли углекислого магния комплексонометрическим методом

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на методе комплексонометрического титрования комплексоном III (трилоном Б) и заключается в титровании аликвоты полученного после отделения суммы окислов алюминия и железа фильтрата в щелочной среде в присутствии кислотного индикатора хромового темно-синего, образующего с ионами кальция и магния окрашенный комплекс, до изменения окраски титруемого раствора при переходе кислотного индикатора в свободную форму в момент разрушения указанного комплекса и полного связывания суммы ионов кальция и магния с комплексоном III, и расчете массовой доли углекислого магния по разности объемов комплекса III (трилона Б), израсходованных на титрование кальция и магния в сумме и отдельно кальция.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,1$ г.

Ступка фарфоровая 6 и пестик 2 по ГОСТ 9147.

Штатив лабораторный для бюреток.

Шпатель по ГОСТ 9147.

Пипетка 1(2)-2-1-5 (10,15,100) по ГОСТ 29227 (ИСО 835-1-81).

Бюретка стеклянная 1-3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251 (ИСО 385-1-84).

Цилиндр стеклянный 1-100-1 по ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80).

Колба КН-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Стакан лабораторный В-1-300 ТС по ГОСТ 25336.

Стакан 4 по ГОСТ 9147.

Воронка В-100-150 ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Груша резиновая.

Палочка стеклянная.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N¹, N¹- тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б) по ГОСТ 10652, х.ч.

Магний сернокислый 7-водный по ГОСТ 4523, х.ч.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Мурексид, индикатор.

Хромовый темно-синий, индикатор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ 5962, сорт первый.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов.

Подготовка посуды

Всю посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³

Содержимое стандарт-титра молярной концентрации 0,1 моль/дм³ в соответствии с информацией на упаковке количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Коэффициент поправки определяют по раствору сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ не реже одного раза в месяц.

Для этого 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора и 7-8 капель индикатора хромового темно-синего, интенсивно перемешивают и медленно оттитровывают полученный раствор сиреневого цвета раствором трилона Б до перехода окраски раствора в синий цвет.

На титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной

концентрации 0,01 моль/дм³ должно пойти 10 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³. Если на титрование раствора сернокислого магния пошло другое количество раствора трилона Б, то его поправочный коэффициент определяют по формуле:

$$K = \frac{10}{A}, \quad (1)$$

где А – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, см³.

Приготовление раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/ дм³.

Растворяют 1,233 г 7-водного сернокислого магния, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения можно использовать раствор сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление аммиачного буферного раствора

Растворяют 20,00 г хлористого аммония, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 100 см³ раствора аммиака массовой долей 25 % и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при комнатной температуре не более 2 месяцев.

Приготовление раствора индикатора хромового темно-синего массовой долей 0,5 %.

Растворяют 0,50 г индикатора, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в 10 см³ аммиачного буферного раствора в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора этиловым спиртом массовой долей 96 % до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Индикатор можно использовать в сухом виде. Такой индикатор готовят смешиванием с тщательно размельченным хлористым натрием в соотношении 1:100.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Приготовление индикатора хромового темно-синего

Навеску индикатора 0,100 г, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, смешивают с 10,000 г хлорида или сульфата натрия тонкого помола и тщательно перетирают в ступке.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Проведение измерений

Пипеткой из колбы отбирают 15 см³ фильтрата 2, полученного после отделения суммы полуторных окислов алюминия и железа, и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 10 см³ аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя 0,1-0,2 г индикатора хромового темно-синего. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода окраски из малиновой в синюю.

Записывают объем раствора Трилона Б, израсходованного на титрование (V_2).

Обработка результатов

Массовую долю углекислого магния, X_5 , % вычисляют по формуле:

$$X_5 = \frac{(V_2 - V_1) \times K \times 0,004216 \times 100}{m_{14}}, \quad (2)$$

где V_2 – объем, раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании суммы кальция и магния, см³;

V_1 – объем, раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании кальция, см³;

K – коэффициент поправки для раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

0,004216 количество грамм MgCO₃, соответствующее 1 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

m_{14} – масса известняка в аликвотной части раствора (0,15), г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 %.

МЕТОДИКА

определения в известняковом камне массовой доли углекислых кальция и магния комплексонометрическим методом (экспресс-метод)

Инструментальный метод в основе методики, сущность методики

Методика основана на методе комплексонометрического титрования комплексоном III (трилоном Б) и заключается в титровании аликвоты полученного после отделения веществ, нерастворимых в соляной кислоте, и оксидов алюминия и железа фильтрата в щелочной среде в присутствии металиндикатора мурексида для определения углекислого кальция и кислотного индикатора хромового темно-синего для определения суммы углекислых кальция и магния, образующих с ионами кальция и магния окрашенные комплексы, до изменения окраски титруемого раствора при переходе индикаторов в свободную форму в момент разрушения указанных комплексов и полного связывания суммы ионов кальция и магния с комплексоном III, и расчете массовой доли углекислого кальция по объему комплекса III, израсходованного на титрование, расчете массовой доли углекислого магния по разности объемов комплекса III (трилона Б), израсходованных на титрование кальция и магния в сумме и отдельно кальция.

Условия проведения измерений

При выполнении измерений и подготовке аналитических проб соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха, не более 80 %.

Частоту переменного тока и напряжение в сети поддерживают в соответствии с инструкциями по эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, посуда, реактивы

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,5$ мг.

Весы по ГОСТ Р 53228, обеспечивающие точность взвешивания с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,1$ г.

Плита электрическая по ГОСТ 14919.

Фильтр беззольный (белая лента) $d = 11$ см, из бумаги по ГОСТ 12026.

Ступка фарфоровая 6 и пестик 2 по ГОСТ 9147.

Штатив лабораторный для бюреток.

Шпатель по ГОСТ 9147.

Цилиндр стеклянный 1-50(100)-2 по ГОСТ 1770 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80).

Стакан лабораторный В-1-300 ТС по ГОСТ 25336.

Воронка В-56-80 (100-150) ХС по ГОСТ 25336.

Колба мерная 1-100-2, 1-200-2, 1-500-2, 1-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 1-2-2-5(10) по ГОСТ 29227 (ИСО 835-1-81).

Пипетка 2-2-15 (100) по ГОСТ 29169.

Бюретка стеклянная 1-3-2-25-0,1 по ГОСТ 29251 (ИСО 385-1-84).

Колба Кн-2-250-34 ТХС по ГОСТ 25336.

Стакан 4 по ГОСТ 9147.

Груша резиновая.

Стекло часовое.

Палочка стеклянная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а.

Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ 5962, сорт первый.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N¹, N¹- тетрауксусной кислоты 2-водная (Трилон Б) по ГОСТ 10652, х.ч.

Магний серноокислый 7-водный по ГОСТ 4523, х.ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Метиловый красный, индикатор.

Мурексид, индикатор.

Хромовый темно-синий, индикатор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х.ч.

Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды с метрологическими и техническими характеристиками не ниже приведенных.

Подготовка к проведению измерений

Перед выполнением измерений проводят подготовку посуды, реактивов.

Подготовка посуды

Всю посуду промывают водой по ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) или ГОСТ Р 58144, высушивают при естественных условиях окружающей среды или в сушильном шкафу при температуре 40 °С и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовление реактивов

Приготовление раствора водного аммиака массовой долей 10 %

Отмеренный цилиндром объем раствора водного аммиака ($212,5 \text{ см}^3$ массовой долей 25 %) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленный раствор водного аммиака массовой долей 10 % должен иметь плотность 960 г/см^3 , контролируемую ареометром.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из полимерного материала при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление раствора этилового спирта массовой долей 20 %

Отмеренный цилиндром объем этилового спирта (26 см^3 массовой долей 96 %) переносят в стеклянную емкость объемом $100...200 \text{ см}^3$, добавляют 70 см^3 дистиллированной воды и перемешивают.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Приготовление раствора трилона Б молярной концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$

Содержимое стандарт-титра молярной концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в соответствии с информацией на упаковке количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Коэффициент поправки определяют по раствору сернокислого магния молярной концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ не реже одного раза в месяц.

Для этого 100 см^3 раствора сернокислого магния молярной концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , добавляют 5 см^3 аммиачного буферного раствора и 7-8 капель индикатора хромового темно-синего, интенсивно перемешивают и медленно оттитровывают полученный раствор сиреневого цвета раствором трилона Б до перехода окраски раствора в синий цвет.

На титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³ должно пойти 10 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³. Если на титрование раствора сернокислого магния пошло другое количество раствора трилона Б, то его поправочный коэффициент определяют по формуле:

$$K = \frac{10}{A}, \quad (1)$$

где А – объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование 100 см³ раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, см³.

Приготовление раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/ дм³

Растворяют 1,233 г 7-водного сернокислого магния, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для определения можно использовать раствор сернокислого магния молярной концентрации 0,01 моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра молярной концентрации 0,1 моль/дм³.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление аммиачного буферного раствора

Растворяют 20,00 г хлористого аммония, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 100 см³ раствора аммиака массовой долей 25 % и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой при комнатной температуре не более 2 месяцев.

Приготовление раствора гидроксида натрия массовой долей 20 %

В фарфоровом стакане вместимостью 250 см³ взвешивают 100 г гидроксида натрия с точностью до второго десятичного знака и растворяют в небольшом количестве свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Раствор в стакане охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор выстаивают в течение 10-14 суток до полного отделения в осадок нерастворимых примесей.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Приготовление спиртового раствора метилового красного массовой долей 0,2 %

Навеску 0,2 г метилового красного, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, растворяют в 20 %-ном этиловом спирте в мерной колбе вместимостью 100 см³ и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из стекла при комнатной температуре не более 12 месяцев.

Приготовление раствора индикатора хромового темно-синего массовой долей 0,5 %

Растворяют 0,50 г индикатора, взвешенного с точностью до второго десятичного знака, в 10 см³ аммиачного буферного раствора в химическом стакане при перемешивании и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора этиловым спиртом массовой долей 96 % до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора в закрытой емкости из темного стекла при комнатной температуре не более 6 месяцев.

Индикатор можно использовать в сухом виде. Такой индикатор готовят смешиванием с тщательно размельченным хлористым натрием в соотношении 1:100.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из

темного стекла не более 12 месяцев.

Приготовление индикатора мурексида

Навеску индикатора 0,100 г, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, смешивают с 10,000 г хлорида или сульфата натрия тонкого помола, взвешенного до третьего десятичного знака, и тщательно перетирают в ступке.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Приготовление индикатора хромового темно-синего

Навеску индикатора 0,100 г, взвешенного с точностью до третьего десятичного знака, смешивают с 10,000 г хлорида или сульфата натрия тонкого помола и тщательно перетирают в ступке.

Смесь хранят в герметически закрытой стеклянной емкости из темного стекла не более 12 месяцев.

Подготовка пробы

На часовом стекле взвешивают 1 г мелкодисперсного известняка с точностью до третьего десятичного знака, навеску количественно переводят в стакан вместимостью 300 см³. Частички, прилипшие к стеклу, смывают в стакан струей дистиллированной воды. Объем воды в стакане доводят до 30-50 см³, стакан накрывают тем же часовым стеклом, и, приподнимая стекло, добавляют небольшими порциями (по 1 см³) 4 см³ концентрированной соляной кислоты. После прекращения выделения пузырьков СО₂ накрытый часовым стеклом стакан ставят на электрическую плитку, нагревают до кипения, кипятят содержимое в течение 5 минут, поддерживая умеренное кипение и, не отфильтровывая осадок, проводят осаждение оксидов алюминия и железа водным раствором аммиака. Для этого температуру плитки устанавливают на минимальный подогрев, и вносят 2-3 капли метилового красного и приливают 10 %-ный раствор

аммиака до изменения окраски раствора от красной к желтой и появления слабого запаха аммиака.

Раствор выдерживают на плитке 10 мин, не допуская кипения, для выпадения осадка в виде отдельных или скоагулированных хлопьев. стакан снимают с плитки, его содержимое охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см³. стакан тщательно ополаскивают дистиллированной водой, сливая на фильтр с осадком. Указанную процедуру повторяют до тех пор, пока объем раствора в колбе не достигнет уровня, близкого к метке. Уровень раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой при температуре 20 °С и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок с фильтром отбрасывают, а фильтрат используют для проведения измерений.

Проведение измерений для определения углекислого кальция

Пипеткой отбирают 15 см³ фильтрата, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ 20 %-ного раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя 0,1-0,2 г индикатора мурексида. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода окраски из малиновой в фиолетовую. Записывают объем раствора Трилона Б, израсходованного на титрование (V_1).

Проведение измерений для определения углекислого магния

Пипеткой отбирают 15 см³ фильтрата, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 10 см³ аммиачного буферного раствора и на кончике шпателя 0,1-0,2 г индикатора хромового темно-синего. Содержимое колбы тщательно перемешивают и титруют раствором Трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода окраски из малиновой в синюю. Записывают объем раствора Трилона Б, израсходованного на титрование (V_2).

Обработка результатов

Массовую долю углекислого кальция, X_4 , %, вычисляют по формуле:

$$X_4 = \frac{V_1 \times K \times 0,005004}{m_{15}} \times 100, \quad (2)$$

где V_1 – объем раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании кальция, см³;

K – коэффициент поправки для раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

0,005004 – количество грамм CaCO₃, соответствующее 1 см³ раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

m_{15} – масса известняка в аликвотной части раствора (0,15), г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 %.

Массовую долю углекислого магния, X_5 , % вычисляют по формуле:

$$X_5 = \frac{(V_2 - V_1) \times K \times 0,004216 \times 100}{m_{16}}, \quad (3)$$

где V_2 – объем, раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании суммы кальция и магния, см³;

V_1 – объем, раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный при титровании кальция, см³;

K – коэффициент поправки для раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/дм³;

0,004216 количество грамм MgCO_3 , соответствующее 1 см^3 раствора трилона Б молярной концентрации 0,1 моль/ дм^3 ;

m_{16} – масса известняка в аликвотной части раствора (0,15), г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Вычисления выполняют с точностью до второго десятичного знака, с последующим округлением результата испытаний до первого десятичного знака.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 %.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Теоретические и практические аспекты использования известнякового камня при производстве сахара.....	5
1.1 Известково-углекислотная очистка диффузионного сока в технологии сахара	5
1.2 Известняковый камень как сырье для производства реагентов в технологии сахара	29
1.3 Особенности получения известкового молока и сатурационного газа.....	32
Глава 2. Повышение эффективности производства сахара управлением применения известнякового камня.....	39
2.1 Влияние качества известнякового камня на технологические процессы обжига и состояние пищевой системы технологического потока производства сахара.....	39
2.2 Повышение эффективности работы свеклосахарных заводов за счет оптимизации расхода и контроля качества используемого известнякового камня	48
Глава 3. Обзор качества известнякового камня, используемого российскими свеклосахарными заводами.....	55
Терминологический словарь.....	62
Литература.....	65
Приложения.....	67
Оглавление.....	118

**НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ИЗВЕСТНЯКОВОГО КАМНЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САХАРА**

Егорова Марина Ивановна

кандидат технических наук

Пузанова Любовь Николаевна

кандидат сельскохозяйственных наук

Беляева Любовь Ивановна

кандидат технических наук

Бердникова Екатерина Сергеевна

Сдано в набор 11.12.2023 г. Подписано в печать 15.12.2023 г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Усл. печ. л. 6,86. Тираж 500 экз. Заказ № 518.

Отпечатано: «Деловая полиграфия»

ИП Бескровный Александр Васильевич

г. Курск, ул. К. Маркса, 61 Б.

e-mail: zakaz-zachetka@mail.ru