

УДК 668.393.51

ОЧИСТКА АГАРОИДА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ ИОНИТАМИ**Ю. Г. Воронова, Н. И. Рехина, М. А. Тюганова**

Существующий в настоящее время на Одесском агаровом заводе способ очистки растворов с помощью активированного угля не обеспечивает получения агароида высокого качества. Мельчайшие частицы угля остаются в готовом продукте, придавая ему серый цвет, что ухудшает вид изделий, для приготовления которых агароид используется.

Агароид — сульфатированный полисахарид, по своим свойствам является природным активным ионообменником.

Цель настоящей работы — исследовать возможность использования целлюлозных ионообменников для очистки растворов агароида, определить влияние химической формы и состава ионообменников, их физической структуры на степень очистки агароида.

Сравнительные опыты по очистке растворов агароида проводили в лабораториях ВНИРО и МТИ и в Одесском агаровом заводе с помощью целлюлозных ионообменников, различающихся по физической структуре и по типу активных групп: COO^- — катионит и $\equiv\text{N}^+$ — анионит и по форме, зависящей от характеристики подвижного иона (например, Cl^- -форма и K^+ -форма). Воздействие анионитов и катионитов на очищаемые среды различное. Аниониты применяются для осветления окрашенных растворов, например сахарных сиропов, а также для ионообменной обработки молока [1, 2].

Образцы ионообменников, характеристика которых приведена в табл. 1, были изготовлены на основе различных типов целлюлоз (природной и гидратцеллюлозы) в одинаковых условиях проведения привитой сополимеризации.

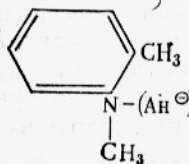
Нами были испытаны анионит (сильноосновный), представляющий собой привитой сополимер с четвертичной солью полиметилвинилпиридина (ПМВП) и катионит (слабокислотный), представляющий собой привитой сополимер целлюлозы с полиметакриловой кислотой. Аналитическая характеристика этих ионитов представлена в табл. 1.

Эти иониты, полученные на основе целлюлозы с введением указанных ионогенных групп, не токсичны, соответствуют требованиям, предъявляемым к веществам, которые используют в пищевой промышленности.

Процесс очистки агароида целлюлозными ионитами осуществляли путем фильтрации определенного объема горячего раствора ($t = 80^\circ\text{C}$) через навески тканей и прессованную хлопковую целлюлозу (линтер) и волокна с содержанием влаги 65% в условиях вакуума и под давлением. Такие условия фильтрации улучшали контакт ионита со студнеобразующим раствором. Качество получаемого агароида определялось по ОСТ 15-95—75 «Агароид».

Таблица 1

Характеристика использованных целлюлозных ионитов

Ионит	Исходный материал	Сополимер	Характер ионогенных групп	Объемная емкость, мг-экв/г
Анионит (сильно-основной)	Хлопковая целлюлоза	Четвертичная соль полиметилвинил-пиридина		1,2—2,0
Катионит (слабо-кислотный)	Гидратцеллюлоза	Полиметакриловая кислота	COO Кат ⁺	1,4—3,5

Исследовано влияние формы анионита на характер обесцвечивания растворов. Для исследования были использованы аниониты в Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻-формах с одинаковой обменной емкостью ($E_{об} = 1,4$ мг-экв/г). При применении ионита в SO₄-форме окраска раствора агароида не изменялась, что можно объяснить влиянием химического строения пигментно-белково-полисахаридного комплекса, находящегося в растворе агароида. Этот комплекс характеризуется высоким содержанием SO₄-групп, которые не могут обмениваться на одноименные ионы.

Наибольшей эффективностью обладают аниониты, содержащие хлор-ион. При использовании этой формы анионита возможно дополнительное отбеливание раствора агароида образующимися соединениями хлора. Учитывая это обстоятельство, все последующие исследования, в частности, исследование влияния физической формы материала, проводились при использовании анионитов в хлор-форме. Полученные результаты проведенных лабораторных опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение качества растворов К-агароида, очищаемых анионитами различной физической структуры

Анионит	$E_{об}$, мг-экв/г	Визуальная оценка раствора (цвет)	Влага, %	Содержание на сухое вещество, %		pH раствора
				азотистые вещества	зола	
Ткань						
вискозная штапельная	1,2	Темно-коричневый, слегка помутневший	96,7	9,8	20,1	7,8
белтинг	1,4	Светло-желтый, прозрачный	96,5	8,4	18,8	7,1
свансбой	1,2	То же	96,6	8,2	18,9	7,2
Вискозное штапельное волокно	1,3	Светло-желтый, почти прозрачный	96,2	8,7	19,0	7,5
Хлопковая целлюлоза (линер)	1,4	Светло-желтый, прозрачный	97,0	8,8	19,1	7,4
Неочищенный раствор агароида (контроль)		Темно-коричневый, мутный	96,7	10,5	20,4	8,4

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что наибольшая степень осветления растворов до светло-желтой окраски и их прозрачность достигается при фильтрации растворов через ткани свансбой и белтинг и через хлопковую целлюлозу (линтер). Растворы светло-желтого цвета, но с меньшей прозрачностью были получены при фильтрации через штапельное волокно. При фильтрации через вязкую ткань раствор практически не осветлялся.

Во всех случаях фильтрации растворов через аниониты, полученные на основе регенерированной гидратцеллюлозы (вязкое штапельное волокно, вязкую штапельную ткань), наблюдалось заметное набухание целлюлозного материала, что в значительной степени уменьшает доступность ионогенных групп. При использовании ионитов на основе гидратцеллюлозы необходима дополнительная обработка анионитов сшивающими агентами (например, эпихлоргидрином). После такой обработки снизится набухание волокна и повысится его эффективность в процессе ионного обмена.

Иониты, полученные на основе природной целлюлозы (ткани белтинг и свансбой, хлопковая целлюлоза — лентер) обладают меньшей набухаемостью и большей эффективностью при одном и том же количестве введенных ионогенных групп. Наиболее высокое осветление наблюдалось при использовании модифицированной ворсовой хлопковой ткани свансбой.

Однако получение ионообменных материалов на основе хлопчатобумажных тканей типа свансбой и белтинг, обладающих высокой плотностью, вызывает ряд трудностей технологического характера. В то же время привитая сополимеризация с целью получения ионитов на основе линтера может быть осуществлена в больших масштабах. Поэтому, с нашей точки зрения, наиболее целесообразным является применение ионитов в виде линтера с последующим его прессованием в брикеты нужного размера.

Данные, полученные при определении зависимости степени очистки растворов агароида от физической структуры анионитов, на наш взгляд, правомерны и для катионитов такой же физической структуры.

При исследовании влияния формы катионообменного материала использовался раствор агароида, предварительно обработанный анионообменным материалом. В опытах использовали растворы К- и Na-агароида, полученные из водорослей после предварительной обработки их растворами натриевой или калиевой щелочи. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что наибольшая степень сорбции азотистых веществ наблюдается при последовательной обработке раствора К-агароида анионитом в хлор-форме и катионитом в калиевой форме. При обработке катионитом содержание азотистых веществ снижалось с 9,5 до 4,0% (на 58,0%), а при применении катионита в натриевой или водородной формах содержание азотистых веществ составило 5,8 и 6,6% соответственно.

Очистка раствора К- и Na-агароида ионообменниками приводит к повышению прочности студня агароида и снижению содержания золы. Однако во всех проведенных опытах при одинаковых условиях процесса степень очистки К-агароида выше, чем степень очистки Na-агароида. Можно предположить, что диссоциация, а следовательно, и реакционная способность аминогруппы белков в ионном обмене зависит от типа катионита, связанного с карбоксильной группой аминокислоты (белка).

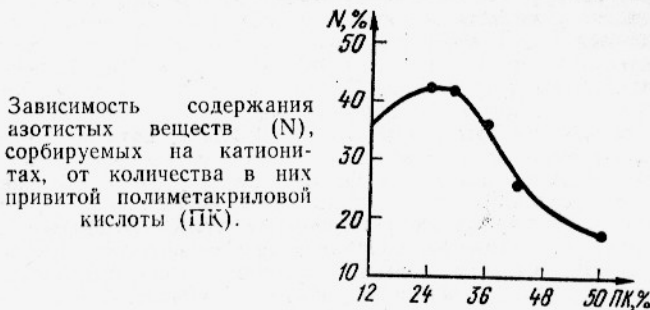
Было исследовано влияние количества привитого сополимера (полиметакриловой кислоты) на количество извлекаемых веществ (см. рисунок).

Таблица 3

Характеристика агароида, полученного в результате последовательной обработки анионитом и катионитом в различных формах

Раствор агароида	Тип и форма ионита	Влага, %	Содержание на сухое вещество, %		рН раствора	Прочность водного студня, г
			азотистые вещества	зола		
Опыт 1						
К-агароид	Анионит в хлор-форме (N = 1,9%)	96,2	9,5	18,7	7,32	470
	Анионит в хлор-форме + катионит (COOH = 12%) в форме					
	K ⁺	96,5	4,0	18,0	7,03	600
	Na ⁺	96,1	5,8	18,5	6,62	450
	H ⁺	96,5	6,6	17,6	6,54	420
Опыт 2						
Na-агароид	Анионит в хлор-форме (N = 1,9%)	97,6	9,0	16,0	7,62	250
	Анионит в хлор-форме + катионит (COOH = 12,0%) в форме					
	K ⁺	97,8	5,2	16,7	7,45	310
	Na ⁺	97,0	6,0	16,9	7,87	200

Максимальная сорбция азотистых веществ наблюдается в случае применения катионита, содержащего 24—28% полиметакриловой кислоты, что соответствует 12—15% содержанию COOH-групп. Дальнейшее повышение содержания полиметакриловой кислоты (COOH-групп) в



составе катионитов приводит к снижению количества сорбируемых веществ. Очевидно, увеличение карбоксильных групп в катионите затрудняет доступ крупных молекул азотистых веществ, молекулярная масса которых свыше 200 тыс., в результате их взаимного экранирования.

Выводы

1. Очистку растворов агароида можно производить целлюлозными ионообменными материалами, представляющими привитые сополимеры целлюлозы с четвертичной солью полиметилвинилпиридина (анионит)

и привитые сополимеры целлюлозы с полиметакриловой кислотой (катиониты). При последовательной фильтрации растворов агароида через анионит и катионит изменяется цвет растворов от темно-коричневого до светло-желтого и снижается содержание азотистых веществ на 58—60%.

2. Химический состав и физическая структура ионитов влияют на качество растворов агароида. Эффективное удаление веществ пигментно-белкового комплекса наблюдается при обработке растворов агароида в хлор-форме. Максимальное извлечение азотистых веществ возможно при использовании катионита в калиевой форме. Наиболее целесообразно использовать иониты на основе природного хлопкового волокна (линтера).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осветление сиропов сахарорафинадного производства целлюлозным анионитом ЦМ-А2.— «Сахарная промышленность», 1976, № 2, с. 15—17. Авт.: М. Ю. Мазов, М. А. Копьев, М. А. Тюганова, В. С. Павленко.
2. Термостабильность молока после ионообменной обработки.— «Известия вузов СССР. Пищевая технология», 1974, № 6, с. 81—83. Авт.: Л. И. Соколова, Е. А. Жданова, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова.

Purification of agaroid with ion exchange cellulose

Yu. G. Voronova, N. I. Rekhina, M. A. Tyuganova

SUMMARY

Results are presented of purification of agaroid solutions with ion exchange cellulose materials, such as the inoculated copolymer of cellulose with the quaternary salt of PMVP (anion exchanger) and the inoculated copolymer of cellulose with the polymethacrylic acid (cation exchanger). The effect of the form of ion exchangers is investigated. It is shown that when the agaroid solutions are treated with the anion exchanger in a Ch-form and later with the cation exchanger in a K-form the colour of the solutions changes and the content of nitrogen substances is reduced. The influence of the chemical composition and physical structure of the ion exchangers on the quality of agaroid solutions is ascertained. It is advisable to use natural cotton fibers as ion exchangers.