

Príspevok ku skvalitneniu cukrovarníckej technológie

L. ZÁVODSKÝ A KOL.

Kolektív zaoberajúci sa cukrovarníckou technológiou zameriaval sa v úlohe R-529-10-00 na zvýšenie výťažnosti finálneho produktu, ktorý je v poslednom čase veľmi nízky. Vyplýva to zo zhoršenej kvality suroviny — zníženého kvocientu epurovanej šťavy, ktorý postupne klesol z 93—94 v 50-tych rokoch na 89—90 v súčasnej dobe. Z toho vyplývajú i disproporcie v spracovateľských kapacitách, pretože v prevádzkach stúplo množstvo žltých cukrovín, u zadinových až o 200 % i pri klesajúcej cukornatosti.

I. Výpočet látkovej bilancie pre operatívne riadenie výroby

Pre čiastočné odstránenie nepriaznivých podmienok vyplývajúcich zo zhoršenej kvality suroviny, odvodili sa vzťahy pre zjednodušený a spresnený výpočet látkovej bilancie vo varni. Podľa odvodených vzťahov možno v krátkom čase (10—15 min.) pri danom množstve cukru a necukrov vypočítať množstvá cukrovín i sirupov. Výpočet dáva konečnú hodnotu cukrovín, melasy i rafinády. Doteraz používaný spôsob trval za použitia rovnakej techniky 30—40 hodín, pričom výsledky sa len približovali konečnej hodnote. Odvodené vzťahy umožňujú použiť výpočet v operatívnom riadení výroby.

Volbou kvocientov jednotlivých cukrovín a sirupov možno prispôsobiť technologický postup daným dimenziám zariadenia. Výpočet vychádza z množstva necukrov a z množstva sacharózy vstupujúcej do výroby, pričom množstvo melasy určuje kvocient a množstvo necukrov.

Pre množstvo polarizačného cukru v melase platí:

$$M_{pc} = N_c \frac{Q_M}{1 - Q_M},$$

potom celkové množstvo sušiny melasy bude:

$$M = N_c \frac{Q_M}{1 - Q_M} + N_c = N_c \frac{Q_M + 1 - Q_M}{1 - Q_M} = \frac{N_c}{1 - Q_M}.$$

Výraz vyjadruje množstvo sušiny melasy v % na repu, keď N_c je množstvo necukrov v % na repu.

Množstvo zadinovej cukroviny udáva vzťah:

$$Z = M \frac{Q_{cz} - Q_M}{Q_{cz} - Q}$$

Podobne sa odvodlia všetky hodnoty pre sirupy a cukroviny. Všetky vzťahy však vyjadrujú percento produktu v sušine, počítaného na repu. Pre úplnosť uvádzame vzorce pre výpočet množstva ostatných cukrovín. Pre medziprodukt platí vzťah:

$$B = M \frac{Q_{A2} - Q_M}{Q_{A2} - Q_{SČ}} \cdot \frac{Q_{A1} - Q_{SČ}}{Q_{A1} - Q_B},$$

kde Q_{A1} = kvocient I. afinády,
 Q_{A2} = kvocient II. afinády,
 $Q_{SČ}$ = kvocient čierneho sirupu,
 Q_B = kvocient medziproduktu.

Pre kryštalovú cukrovinu platí:

$$K = B \frac{Q_B - 1}{Q_K - 1},$$

pričom Q_K = kvocient kryštálovej cukroviny.

Pre kontrolu výpočtu možno uviesť vzťah:

$$K = A_1 + A_2 + \check{T}\check{S} ,$$

kde $\check{T}\check{S}$ je množstvo ťažkej šťavy v % sušiny na repu.

Odvedenie vzťahov i výpočet množstva jednotlivých produktov je publikované v *Bulletine VÚP* 1977/2, str. 10—21.

II. Termodynamické rovnováhy systému sacharóza — voda — CaO a ich vplyv na cukr. technológiu

Štúdiom termodynamických rovnováh v roztokoch sacharózy, najmä interakcie sacharóza — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa dospelo pre technológiu dôležitým záverom. Interakcia sacharóza — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ určuje viaceré faktory cukrovarníckej technológie, vysvetľuje a mení názory na niektoré procesy.

Väčšina autorov v cukrovarníckom priemysle sa zaoberala interakciou necukrov, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaCO_3 . V podstate mal spôsob zlučovania určiť štruktúru kalu a stupeň koagulácie. V práci sa zistilo, že podmienky koagulácie sú určované afinitou sacharózy k $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. zlučovanie sacharózy so spomínaným hydroxidom.

Pri minimálnej afinite sacharózy k $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sú vytvorené podmienky pre maximálnu koaguláciu, čiže koagulačné optimum je určené molárnym pomerom sacharóza — vápno. Filtračná rýchlosť saturovanej šťavy sa vysvetľovala

viacerými spôsobmi (dehydratáciou pektínu, elektrokinetickým potenciálom atď).

Z meraní vyplynulo, že podmienky pre vznik cukrokarbonátov sú dané termodynamickými rovnovahami. Čím dokonalejšie je zlučovanie medzi sacharózou a vápnom, tým väčšie množstvo ťažkofiltrovateľných zlúčenín typu cukrokarbonátov vzniká, ktoré sa úplne nerozložia ani pri alkalite nižšej ako je pri I. saturácii. Medzi minimálnou a maximálnou zlučovacou schopnosťou sú rádové rozdiely, napr. pri teplote 358 K a molárnom pomere $\frac{S}{CaO} = 34,4$ je $\log K = 2,684$, pri molárnom pomere 36,05 je $\log K = 18,785$.

V tomto prípade zmena voľnej entalpie — ΔG pri interakcii sacharóza — CaO je vyššia ako pri reakcii $CaO + CO_2$, a preto reakcia môže prebiehať len cez vznik cukrokarbonátov, pretože tvorba cukrokarbonátov je exotermná reakcia. Potom reakcia rozkladu cukrokarbonátov na $CaCO_3$ a S je endotermná, čo sa zistilo aj meraním.

Na základe termodynamických rovnováh možno vysvetliť nielen optimálnu alkalitu I, ale i II. saturáciu. Na základe vyslovených kritérií pre optimálne alkality spomínaných saturácií podľa meraní hodnoty — ΔG , existuje viacej optimálnych alkality pri I. i II. saturácii a sú definované molárnym pomerom S—CaO.

Účinok progresívneho predčerenia sa vysvetľoval viacerými teóriami. Autori procesu Dědek — Vašátko to vysvetľovali koaguláciou necukrov v metastabilnej oblasti, iní autori stabilizáciou koloidov, ďalej výmenou hydratovaných iónov K a Na za menej hydratované Ca.

Pri premeraní termodynamických rovnováh za podmienok progresívneho predčerenia sa zistilo, že reakčné teplo ΔH je podstatne nižšie (16 000 J/mol), ako pri jednorázovom prídavku vápna (45 000 J/mol). V súvislosti s tým sa konštatovalo, že efekt progresívneho predčerenia, filtračná rýchlosť sa prejavuje v čistom cukornom roztoku, kde nie sú prítomné koloidy, takže podmienky predchádzajúcich teórií nemohli nastať.

Práca zdanlivo základného teoretického zamerania nemá len gnozeologický ale hlboko praktický význam. Z meraní vyplýva, za akých podmienok dochádza k zhoršeniu filtrácie, zhoršeniu koagulácie a akým smerom v technológii je nutné sa uberať, aby sa dosiahli požadované parametre šťavy. (Prvá časť práce je publikovaná v Buletine VÚP 1978/2 str. 3—20.

III. Extrakcia sacharózy menej polárnym rozpúšťadlom

Prevádzkové náklady v značnej miere závisia od kvality získanej vyčistenej šťavy, resp. od pomeru vstupujúcej S a necukrov do varne. Od tohto faktoru závisí spotreba pary na výrobu cukru, kapacita zariadenia a výťažnosť finálneho produktu. Smery pre získanie vyššej kvality šťavy sú v súčasnosti zamerané na tieto základné procesy:

- použitie ionomeničov na čistenie štiav po predchádzajúcej klasickej epurácii,
- použitie membránových procesov,
- použitie ultrafiltrácie na odstránenie necukrov.

Vyvíjané metódy sú náročné buď z hľadiska spotreby energie, pomocných surovín, alebo produkujú veľa toxických odpadových vôd.

Vývoj epuračných metód je zameraný najmä na kvalitu štruktúry kalu pre zvýšenie spoľahlivosti procesu oddeľovania kalu po epurácii a menej na zvýšenie efektu epurácie — odstránenie necukrov.

Cielom súčasne riešenej úlohy je dosiahnúť vysokú čistotu šťavy hneď na začiatku procesu, pri extrakcii s nízkym obsahom koloidných necukrov a popolovín použitím menej polárneho rozpúšťadla.

Menej polárne rozpúšťadlá síce blokujú prechod necukrov, avšak klesá rozpustnosť sacharózy. Z týchto dôvodov bolo potrebné modelovať extrakciu. Nutné bolo stanoviť optimálnu koncentráciu menej polárneho rozpúšťadla v exktracnom médiu, veľkosť odtahu, dobu a teplotu extrakcie.

Pretože sa počíta s regeneráciou extračného činidla po extrakcii, je potrebné prihliadať na viaceré vlastnosti rozpúšťadla, t. j. na odparovacie teplo, viskozitu, destilačnú krivku, príp. i na tvorbu azeotropických zmesí. Ďalej bolo nutné stanoviť, či nie je destilačná krivka nepriaznivo ovplyvňovaná prítomnou sacharózou, či sa nemení teplota varu. Dôležitá je aj interakcia rozpúšťadla s vodou, príp. so sacharózou, lebo môže meniť parciálny tlak pár nad rozpúšťadlom, rozpustnosť sacharózy, viskozitu, a tým i rýchlosť difúzie sacharózy do rozpúšťadla.

Konštatovalo sa, že väčšina rozpúšťadiel v systéme sacharóza — voda navzájom na seba pôsobia tvorbou solvátov a hydrátov. Tak napr. roztok acetónu vo vode má podstatne vyššiu viskozitu ako oboje zložky. Týka sa to však len nižších koncentrácií acetónu vo vode, ktoré v procese neprichádzajú do úvahy. Z hľadiska destilácie je acetón výhodný, lebo má najnižšie odparovacie teplo (1 kg pary odparí 5,6 l acetónu, nízku teplotu varu, takže je možné použiť odpadné teplo na jeho regeneráciu. Prítomnosť sacharózy znižuje teplotu varu acetónu a zvyšuje koncentráciu pár acetónu nad roztokom.

Extrakčný proces prebiehal na modelovom zariadení difúzie KDP, pričom sa menili všetky predtým spomínané parametre, t. j. doba extrakcie, teplota, koncentrácia organického rozpúšťadla, množstvo extračného média na jednotku extrahovanej látky, úprava pH. Okrem merania parametrov počas extrakcie sa skúšalo i s rôznou kvalitou repy rôznej zrelosti a stupňa alterácie.

Po trojročných modelových skúškach sa zistili optimálne parametre, pri ktorých sa dosahuje vysoká čistota šťavy po epurácii 98,5 — 99,2, podľa kvality repy.

Technologický proces bol modelovaný tak, že sa organické rozpúšťadlo regeneruje hneď po extrakcii zo šťavy a z rezkov. Za týchto podmienok sa šťava ďalej spracováva klasickým spôsobom (epurácia, filtrácia, zahusťovanie).

Pri prepočte látkovej bilancie na základe modelových skúšok sa konštatovalo nasledovné:

- po extrakcii rezultuje cca 50 % šťavy oproti doterajšej technológii,
- je nutné odpariť len 46 % vody na odparke,
- množstvo cukrovín, ktoré treba zvariť na cukor je 48 %,
- výroba vysladených sušených rezkov je o 25—35 % vyššia vzhľadom na blokovanie vo vode rozpustných koloidných necukrov.

Z uvedených skutočností vyplýva, že podľa doterajších skúseností je potrebné len polovičné množstvo zariadenia počínajúc od extrakcie až po zadinové

varostroje a odstredivky. Spotrebuje sa cca 50 % pary pri zvýšenej výrobe rafinády z 11,6 % n. r. na 14,0 % n. r.

Podľa vypočítaných parametrov by bola technológia vysoko efektívna nielen z hľadiska produktivity práce a úspory energie, ale najmä z hľadiska zvýšenia kapacity cukrovarov, ktorá je v súčasnosti na Slovensku nízka na množstvo plánovanej repy. Výsledky na modelovom zariadení je potrebné overiť na štvrtprevádzkovom a prevádzkovom zariadení. Za týmto účelom sa v tomto roku uskutočnia skúšky na experimentálnom zariadení s kapacitou 5—10 Mg cukrovej repy/24 hod.

Súhrn

Článok je stručným výťahom z prác cukrovarníckej riešiteľskej skupiny za posledných 5 rokov.

V I. časti sa opisuje odvodenie vzťahov pre rýchly výpočet látkovej bilancie vo varni s jednoduchou schémou varenia štiavného kryštálu. Výpočet trvá 10—15 minút bez použitia výpočtovej techniky. Vhodnou voľbou kvocientov jednotlivých produktov je možné zmenšiť disproporeie v spracovateľskej kapacite, najmä pri zhoršenej kvalite suroviny.

Druhá časť sa zaoberá termodynamickými rovnovahami v systéme sacharóza—voda — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na základe koagulačného optima možno definovať v prostredí sacharózy ako minimálnu afinitu sacharózy k $\text{Ca}(\text{OH})_2$, t. j. za podmienky, keď maximálne množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je k dispozícii na koaguláciu necukrov. Účinok progresívneho predčerenia možno vysvetliť tým, že úbytok voľnej entalpie je podstatne nižší pri progresívnom predčerení, než ako pri jednorazovom prídavku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, počítané na rovnaké molárne množstvá. Uhlčitan vápenatý vytvára podmienky pre konkurenčnú reakciu $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$.

Dôležitým záverom je, že mnohé metódy, ako predsaturácia, recirkulácia saturovanej šťavy, kalu a čiastočne i samo progresívne predčerenie, zhoršujú podmienky kryštalizácie sacharózy. Vychádzalo sa z meraní difúzných koeficientov sacharózy za rôznych podmienok epurácie a interakcie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — sacharóza.

V tretej časti sa zaoberáme extrakciou v menej polárnom prostredí. Premerali sa vlastnosti rôznych organických rozpúšťadiel v systéme sacharóza—voda—organické rozpúšťadlo a podľa toho sa volili vhodné podmienky pre extrakciu. Overil sa vplyv teploty, koncentrácie, pH, doby epurácie, kvocient čistoty šťavy 98—99. Z látkovej bilancie vyplýva vysoká úspora energie a podstatné zvýšenie kapacity zariadenia.

Literatúra

1. VAŠÁTKO, J.: Listy cukrovarnícké, 52, 1933/34, s. 157.
2. DEDEK, J.: La sucrerie Belge, 69, 1949/50, s. 73—83.
3. BRIEGHEL—MÜLLER, Z.: Zuckerind., 77, 1952, s. 307.
4. ZÁVODSKÝ, L. — VESELÝ, V.: Listy cukrovarnícké, 77, 1956, s. 209.
5. VAŠÁTKO, J.: Čistenie repnej šťavy. Bratislava 1950, s. 191.
6. ZÁVODSKÝ, L.: La sucrerie Belge, 90, 1971, s. 535—538.

Статья к повышению качества в сахарной промышленности

Выводы

Статья является кратким извлечением из работ сахароваренной решающей группы специалистов в течение последних 5 лет.

В первой части описано выведение отношений для скорого вычисления вещественного баланса в продуктовом отделении с простой схемой варки сочного кристалла. Вычисление продолжается 10—15 мин. без использования вычислительной техники. Подходящим выбором частных отдельных продуктов возможно уменьшить диспропорции в обрабатывающей мощности особенно при ухудшении качества сырья.

В второй части анализируются термодинамические равновесия в системе сахароза—вода— $\text{Ca}(\text{OH})_2$. На основе коагулирующего оптимума возможно определять в среде сахарозы как минимальное средство сахарозы к $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т. е. при условии, когда максимальное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ к диспозиции для коагуляции нес сахаров. Эффект прогрессивной предфекации возможно объяснить тем, что убыль из свободной энтальпии значительно ниже при прогрессивной предфекации чем при одновременном припуске $\text{Ca}(\text{OH})_2$ рассчитано на одинаковые молярные количества. CaCO_3 создает условия для конкурентной реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$.

Мы пришли к заключению, что многие методы, как напр. предсатурация, рециркулирование сатурационного сока, сатурационной грязи и частично и самая предфекация ухудшают условия кристаллизации сахарозы. Исходилось из измерений диффузионных коэффициентов сахарозы в разных условиях операции и интеракции $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -сахароза.

В третьей части мы занимались экстракцией в менее полярной среде. Измерились свойства разных органических разжижителей в системе сахароза—вода—органический разжижитель и в соответствии с тем выбрались пригодные условия для экстракции.

Было удостоверено влияние температуры, концентрации, pH. После очистки диффузионного сока, доброкачественность сока 98—99. Из материального баланса следует высокая экономия энергии и значительное повышение производственной мощности оборудования.

The contribution to the quality improvement of sugar industry

Summary

The article is a brief abstract from works of sugar working group during last 5 years.

In the first part is described the relation deducing for the quick calculation of material balance in boiling house with simple scheme of white sugar boiling. The calculation takes 10—15 min. without using computer technique. With suitable choice of massecuite purity is possible to reduce the disproportions in processing capacity at deteriorated sugar beet quality.

The second part deals with the thermodynamic balances in system sucrose-water- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. On the basis of coagulating optimum is possible to define in sucrose medium as minimal sucrose affinity to $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i. e. under condition, when maximal quantity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is at disposal for nonsugar coagulation. The effect of progressive preliming is possible to explain so, that the decrease of free enthalpy is substantially lower at progressive preliming than at single addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ calculated for equal molarity. Calcium carbonate creates the conditions for concurrent reaction $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$.

We have come to the important conclusion, that many methods as precarbonation, recirculation of carbonated juice, lime mud and partially also progressive predefecation deteriorate the conditions of sugar crystallization. It was worked out from measuring of sucrose diffusion coefficients under various conditions of juice purification and interaction $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -sucrose.

The third part deals with extraction in less polar medium. They were measured the qualities of various organic solvents in the system sucrose-water-organic solvent and accordingly suitable conditions for the extraction were elected.

It was verified the influence of temperature, concentration, pH. After juice purification is the purity of clear juice 98—99. From material balance results high energy saving and substantial increase of equipment capacity.