

Технологічна оптимізація II сатурації

Л.П. Рева, доктор технічних наук, професор, кафедра технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

О.В. Головіна, аспірант, кафедра технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

Я.С. Номировська, аспірант, кафедра технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

Ю.Г. Береза, магістрант, кафедра технології цукру і підготовки води, Національний університет харчових технологій

Запропонований метод технологічної оптимізації II сатурації за величинами теоретичної натуральної лужності. Встановлено, що використання другої дефекації (в межах однакових загальних витрат СаО) сприяє підвищенню якісних показників соку II сатурації. Максимальні ефекти адсорбційного очищення та декальцинації досягнуті при збільшенні тривалості дозрівання соку II сатурації до 25-30хв. Для забезпечення максимального ступеня адсорбційного видалення розчинних нецукрів на II сатурації рекомендується використання інтенсивної сатураційної установки (рис. 3)

Ключові слова: II сатурація, теоретична натуральна лужність, дефекація перед II сатурацією, дозрівання соку.

Предложен метод технологической оптимизации II сатурации по величинам теоретической натуральной щелочности. Установлено, что применение второй дефекации (при одинаковом общем расходе СаО) способствует повышению качественных показателей сока II сатурации. Максимальные эффекты адсорбционной очистки и декальцинации достигнуты при увеличении длительности дозревания сока II сатурации до 25-30 мин. Для обеспечения максимальной степени адсорбционного удаления растворенных несахаров на II сатурации рекомендуется использование интенсивной сатурационной установки (рис. 3)

Ключевые слова: II сатурация, теоретическая натуральная щелочность, дефекация перед II сатурацией, дозревание сока.

The procedure of technological optimization of the second saturation in accordance with the values of theoretical natural alkalinity was suggested. The use of the second defecation (with the same general amount of СаО used) is assist to rise the quality index of juice of the second saturation. The maximum effects of adsorption purification and decalcification have been achieved when the time periods for juice of the second saturation ripening have been increased to 25-30 minutes. To achieve the maximum degree of adsorption removal of soluble nonsugars during the second saturation it is recommended to use the intensive saturation device. (Fig. 3)

Keywords: second saturation, theoretical natural alkalinity, defecation before the second saturation, ripening

II сатурація – завершальна стадія очищення дифузійного соку вапном та діоксидом вуглецю і від її ефективності в значній мірі залежать якісні показники (вміст солей кальцію, забарвленість та чистота) очищеного соку та сиропу, їх термостійкість, вихід цукру і його якість, втрати цукрози з мелясою.

Тому, виходячи із важливості цього технологічного процесу, необхідно чітко визначити (на сучасному етапі розвитку цукрової промисловості) загальну мету та критерії технологічної оптимізації II сатурації.

Ще в середині минулого сторіччя основною метою II сатурації вважалась максимальна декальцинація очищеного соку при кінцевих оптимальних значеннях $pH_{\text{опт}}$ та лужності ($L_{\text{опт}}$), що відповідали мінімальному залишковому вмісту катіонів кальцію у формі так званих солей кальцію. Оптимізація II сатурації за мінімальним вмістом солей кальцію обумовлена тим, що кожна одиниця маси невіддалених солей кальцію захоплює з собою в мелясу

як мінімум 1,5 одиниці цукрози, збільшуючи при цьому можливість накипоутворення на поверхні нагріву випарної установки, погіршуючи якість цукру та ін. Треба також визнати, що в згадані минулі часи перероблялись цукрові буряки досить хорошої якості з достатньою позитивною теоретичною натуральною лужністю соків, в результаті чого величини $pH_{\text{опт}}$ і $L_{\text{опт}}$ соку II сатурації за мінімальним вмістом солей кальцію створювали необхідний резерв лужності K_2CO_3 і Na_2CO_3 очищеного соку, що забезпечував відносно низькі втрати цукрози від розкладання на заводському верстаті в стабільному слабколужному середовищі.

За останні десятиріччя якісні показники бурякової сировини (за цукристістю, вмістом редукувальних, азотистих, зольних речовин, органічних та мінеральних кислот, високомолекулярних сполук) у багатьох країнах суттєво знизилась, в зв'язку з чим класичні оптимальні показники $pH_{\text{опт}}$ і $L_{\text{опт}}$ соку II сатурації за мінімальним вмістом солей кальцію не завжди можуть відповідати

технологічним вимогам до очищеного соку.

На сучасному етапі розвитку бурякоцукрової промисловості II сатурація – це оброблення фільтрованого соку I сатурації (безпосередньо або після додаткової дефекації) сатураційним газом до оптимального pH_{opt} і, відповідно, L_{opt} соку з метою:

1) максимально можливої декальцинації соку, тобто осадження у формі осаду $CaCO_3$ катіонів кальцію, що залишилися у фільтрованому соку I сатурації;

2) додаткового адсорбційного очищення соку утвореним адсорбентом – частинками $CaCO_3$ при додаванні вапна (дефекації) перед II сатурацією;

3) мінімізації переходу залишкових розчинених солей кальцію в тверду фазу при згущенні очищеного соку з відкладанням осаду на поверхні нагріву випарних апаратів;

4) мінімального зниження pH соку після II сатурації, яке забезпечувало б (в умовах проведення наступних технологічних процесів) термостійкість соку і сиропу, мінімальне розкладання цукрози і приріст забарвленості в процесах згущення соку у випарній установці та уварювання утфелів.

ні соку до сиропу (при pH_{opt} сиропу 8,7-8,5) у стабільному слабколужному середовищі. Необхідно також підкреслити, що у досліджах не було зафіксовано жодного випадку дуже високої позитивної ТНЛ соків із, відповідно, високими показниками pH_{opt} 9,5-9,8 соку (характерного для очищеного соку Англії), який необхідно було б обов'язково сульфитувати для зниження pH та лужності при відповідному ефекті знебарвлення.

Але коли ТНЛ стала від'ємною (-0,011% CaO), то величина pH_{opt} соку II сатурації за мінімумом вмісту солей кальцію (0,022% CaO) знизилась до 8,5 і L_{opt} до 0,004% CaO (рис. 1б). Таким чином, при очищенні соків з нульовою або від'ємною ТНЛ величини pH_{opt} і L_{opt} соку II сатурації за мінімальним вмістом солей кальцію не можуть вважатись оптимальними для наступних процесів згущення соку та кристалізації цукру, оскільки $pH \approx 8,5$ очищеного соку приведе до збільшення втрат цукрози за рахунок автокаталітичного гідролізу при зниженні реакції середовища до нейтральної і навіть кислої, а також до збільшення накипоутворення на поверхні нагріву випарки.

В зв'язку з тим, що величина pH_{opt} соку II са-

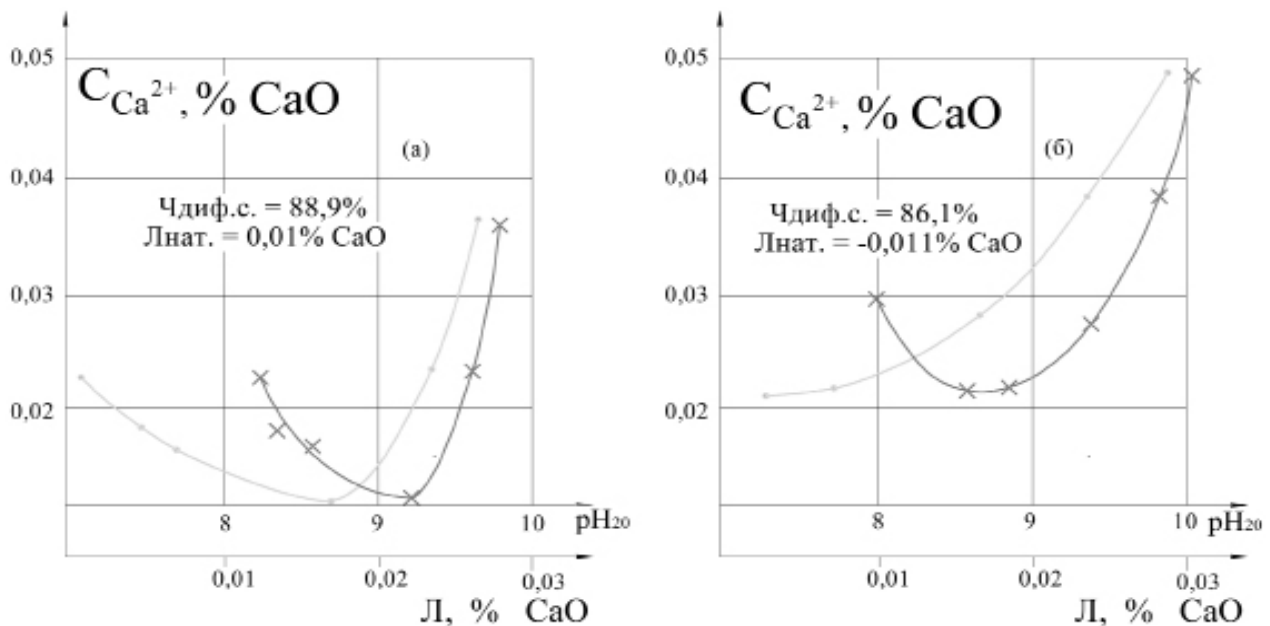


Рис. 1. Показники pH_{opt} і L_{opt} соку II сатурації (за мінімальним вмістом солей кальцію $C_{Ca^{2+}}$) для соків із різною натуральною лужністю: x - $C_{Ca^{2+}}=f(pH_{20})$, o - $C_{Ca^{2+}}=f(L)$

Виконані дослідження показали, що результати технологічної оптимізації II сатурації безпосередньо зв'язані із величинами теоретичної натуральної лужності (ТНЛ) соку [1].

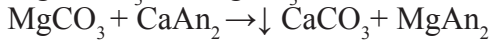
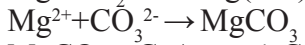
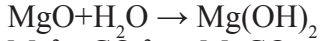
Так, при очищенні дифузійного соку з чистотою 88,9% і достатньо позитивною ТНЛ + 0,01% CaO , за мінімальним вмістом залишкових солей кальцію (0,011% CaO до маси соку) величина pH_{opt} соку II сатурації склала 9,2, а L_{opt} 0,016% CaO (рис.1а). При цьому можна стверджувати, що такі величини pH_{opt} і L_{opt} соку II сатурації будуть також оптимальними і при наступному згущен-

турації (за мінімальним вмістом солей кальцію) залежить від ТНЛ, то, мабуть, буде доцільним при будь-яких умовах вважати раціональним кінцевим pH соку II сатурації 9,2-9,3 з усіх точок зору: достатнього резерву лужності для проведення подальших технологічних процесів в слабколужному середовищі, наближення до мінімального вмісту залишкових розчинених солей кальцію, мінімізації розкладання цукрози. До того ж, А. Брігель-Мюллер та Г. Брюніхе-Ольсен на основі теоретичних розрахунків прийшли до висновку, що оптимальне pH соку II сатурації знаходиться в

межах 9,5-9,0 (середнє значення – 9,25) [2].

Одним із найкращих варіантів здійснення II сатурації при переробці буряків з від'ємною ТНЛ безумовно буде такий, коли процес карбонізації проводити до кінцевого рН (лужності) за мінімальним вмістом залишкових солей кальцію в соку (наприклад, до рН≈8,5), після чого в цьому соку перед надходженням у відстійник-дозрівач підвищується рН до 9,5 додаванням MgO. При цьому випадає додаткова кількість катіона Ca²⁺ в осад в формі CaCO₃, а необхідний резерв лужності здійснюється гідроксидом магнію, який є набагато меншим мелясоутворювачем, ніж натрій в Na₂CO₃.

При цьому мають місце такі хімічні реакції:



Остання реакція зміщена вправо, оскільки MgCO₃ майже у 210 разів більш розчинний, ніж CaCO₃. Оксид магнію стабілізує підтримку рН₂₀ рідкої фази соку II сатурації на рівні рН≈9,2. Дані виробничих випробувань на цукрових заводах США показали, що в результаті заміни Na₂CO₃ оксидом магнію (для підлучення соку II сатурації) чистота меляси знизилась на 1,65%, а втрати цукрози з мелясою на 0,14% до маси буряків [3].

Існує і такий підхід до технологічної оптимізації II сатурації: для встановлення рН_{опт} і L_{опт} соку II сатурації найбільш важливим показником вважають кінцеве рН отриманого сиропу, яке при цьому не повинно зменшуватись нижче 8,7, щоб не допустити значних гідролітичних втрат цукрози і корозійного зносу кип'ятільних трубок випарних апаратів. Для одержання сиропів з рН_{опт} ≈8,7 при очищенні соків з від'ємною ТНЛ, доводиться (в зв'язку з відсутністю на вітчизняних цукрових заводах ефективних підлучуючих і декальцинуючих реагентів – MgO і MgCO₃) підтримувати в соку II сатурації деякий резерв вапняного луку (рН≈9,2-9,3), як аналогу недостатньої натуральної лужності, але цей лужний показник, поперше, не відповідає мініальному вмісту катіонів кальцію в соку і, по-друге, сульфатація такого соку неприпустима, оскільки при цьому нейтралізується необхідний залишковий резерв лужності, а Ca(OH)₂ перетворюється в більш розчинні (ніж CaCO₃) сполуки – CaSO₃ і CaSO₄, які будуть інтенсивно випадати в осад і формувати накип на поверхні нагріву випарної установки.

Слід підкреслити, що тотальна заміна періодичних процесів очищення дифузійного соку на безперервні в односекційних реакторах (в першій половині минулого сторіччя) привела до технологічного парадоксу, який виразився в погіршенні якісних показників соків при забезпеченні достатньо високих седиментаційно-фільтраційних показників. Виконані американським вченим Мак-Джиннісом промислові порівняння показали, що при безперервній односекційній I сатурації в очи-

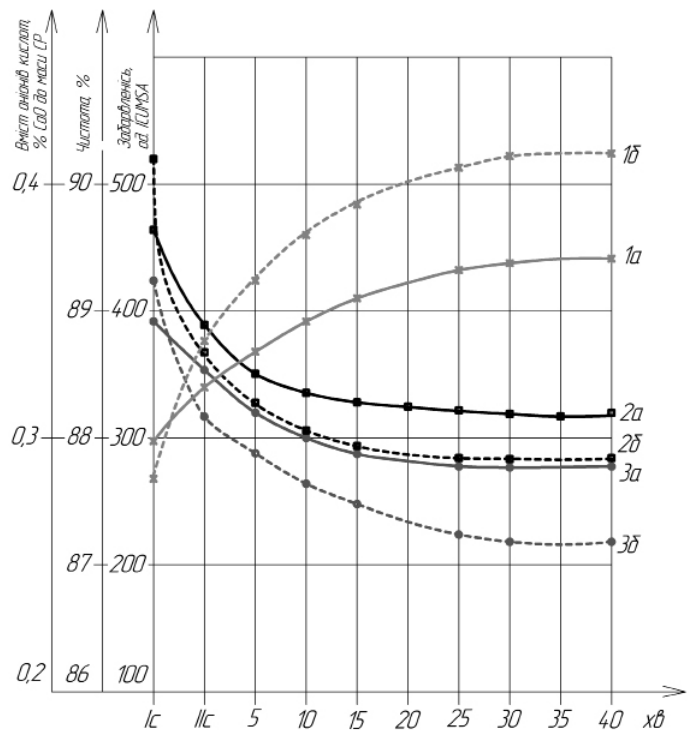


Рис. 2. Залежність якісних показників соків I і II сатурації в типовій схемі: з однією (а) і двома дефекаціями (б) від тривалості дозрівання очищеного соку (чистота – 1а, 1б; забарвленість – 2а, 2б; вміст аніонів кислот у формі солей кальцію – 3а, 3б).

щеному соку в середньому було більше: солей кальцію – на 43%, колоїдів – на 21%, забарвленості – на 67% в порівнянні з режимом поступового зниження лужності соку періодичної сатурації [4]. Нема сумнівів, що в аналізі результатів безперервної II сатурації (з відповідними витратами вапна на другу дефекацію) висновки Мак-Джинніса будуть також справедливими і для відносного порівняння з ефективністю періодичної II сатурації. Таким чином, періодична II сатурація може розглядатись як позитивний критерій для оцінки максимальних можливостей цієї завершальної стадії очищення дифузійного соку і разом з цим необхідно шукати плодотворні шляхи для наближення сучасної безперервної односекційної II сатурації до результативності періодичної.

В цьому плані ще не зовсім висвітлені можливості додавання вапна перед II сатурацією і ефективності дозрівання очищеного соку для зняття пересичення в ньому розчиненого карбонату кальцію.

Дефекація перед II сатурацією була формально введена в типову схему у 1978 році, але до цього часу на заводах вона або реалізується із незначними локальними витратами вапна (≈0,1-0,3% CaO), або зовсім не здійснюється і все вапно дається на дефекацію перед I сатурацією. Причиною цього, очевидно, являється, як нездатність звичайних апаратів II сатурації працювати із значними витратами вапна без відповідної модернізації їх до можливостей апаратів I сатурації, так і те, що в односекційному реакторі II сатурації має місце дуже невеликий адсорбційний ефект видалення розчинних нецукрів, обумовлений низькою су-

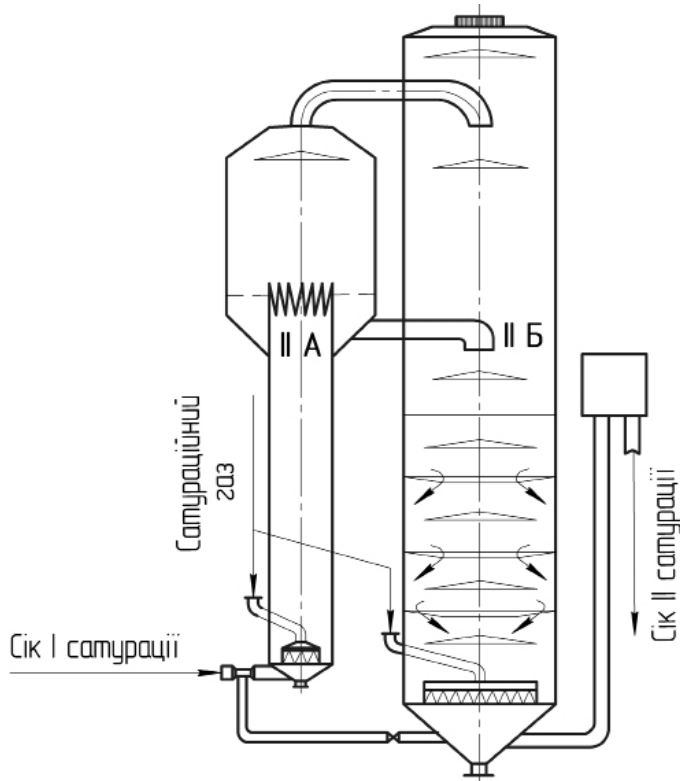


Рис. 3. Апарат для сатурації лужних цукрових розчинів [5]

марною лужністю в об'ємі соку (0,01-0,03% CaO) і тому витрачене на II сатурацію вапно практично не дає відповідного адсорбційного ефекту очищення, використовуючись лише для перетворення у CaCO_3 з наступним поверненням його в метастабільну зону прогресивної переддефекації.

Хоча вже давно прийшли до висновку, що на виході із II сатуратора сік перенасичений розчинним карбонатом кальцію, але і тепер ще немає єдності у рекомендаціях відносно необхідної тривалості наступного дозрівання соку (від 5 до 15 хв) для зняття цього пересичення. Тому в наступних дослідках було виконано порівняння ефективності очищення соку з однією дефекацією лише перед I сатурацією і двома – перед I і II сатураціями (виконаних в періодичних режимах), але з однаковими загальними витратами вапна. Витрати вапна на II дефекацію були $\approx 0,5\%$ CaO, щоб весь повернений сатураційний осад на переддефекацію мав оптимальну кількість $\approx 1\%$ CaO для заміни рециркуляції нефільтрованого соку I сатурації.

Із рис. 2 видно, що чистота соку II сатурації у варіанті очищення з двома дефекаціями виявилась на 0,4% вищою, ніж з однією дефекацією, а за 30 хв дозрівання соку цей приріст збільшився до 0,8%. В процесі дозрівання соку II сатурації у варіанті з двома дефекаціями його чистота продовжувала підвищуватись до 30 хв і цей приріст склав $\approx 1,4\%$. Відповідне зниження до 30 хв спостерігалось також для солей кальцію і забарвленості.

Аналізуючи дані рис. 2, можна зробити висновок, що схема очищення соку з двома дефекаціями (перед I і II сатураціями) являється більш ефективною у порівнянні з однією дефекацією, а три-

валість дозрівання соку II сатурації (для покращення якісних показників) треба тримати дещо більшою: до 25-30 хв, враховуючи при цьому також якість очищуваних соків.

Для промислової реалізації проаналізованих перед цим шляхів максимізації адсорбційного очищення і декальцинації соку II сатурації, була розроблена сатураційна установка (рис. 3), яка складається з послідовно з'єднаних: інтенсивної карбонізаційної колони II А відносно невеликого діаметра (з динамікою послідовного зниження в ній лужності вапнованого соку I сатурації, що наближається до найкращого технологічного режиму періодичної сатурації) і звичайного барботажного сатуратора II Б [5].

Поступаючий в нижню частину карбонізаційної колони II А дефекований сік перед I сатурацією інтенсивно карбонізується сатураційним газом протягом декількох секунд з поступовим зниженням лужності соку і частково відсатурований таким чином дефекований сік направляється у верхню частину барботажного сатуратора II Б, де остаточно відсатуровується в ньому до $\text{pH}_{\text{онт}} \approx 9,2$ для II сатурації.

При цьому встановлено, що в адсорбційному карбонізаторі II А (при поступовому зниженні лужності дефекованого соку по висоті реактора) ефект видалення солей кальцію на одиницю маси карбонізованого вапна виявився у 2-4 рази більшим ніж в барботажному заводському сатураторі II Б з дуже низькою сумарною лужністю (на рівні 0,02-0,04% CaO) [6]. Таким чином, тільки у ступінчатій системі апаратурного оформлення II сатурації введене на другу дефекацію вапно, окрім підвищення термостійкості соку, ефективно використовується як адсорбент – CaCO_3 – в адсорбційному карбонізаторі II А, а роль існуючого барботажного сатуратора II Б зводиться лише до завершення карбонізації соку до $\text{pH}_{\text{онт}}$ в стабільному режимі.

Оскільки основною метою II сатурації є максимально можлива декальцинація очищеного соку при кінцевих значеннях $\text{pH}_{\text{онт}}$ і $\text{L}_{\text{онт}}$, що відповідають мінімальному залишковому вмісту солей кальцію, то проблему мінімізації вмісту аніонів кислот і відповідних їм розчинних солей кальцію в очищеному соку, слід аналізувати по вжитим заходам в технологічних процесах на верстаці цукрового заводу: 1) до II сатурації і 2) безпосередньо в умовах II сатурації.

1. Основні заходи до II сатурації

- вести технологічний процес таким чином, щоб видаляти в першу чергу аніони клітинного соку буряків і не забруднювати соки додатковими непередбачуваними нецукрами, за винятком лише тих нецукрів, що утворились на основній дефекації з метою підвищення термостійкості соку. Цьому сприятимуть високоякісна живильна вода, чиста бурякова стружка, мінімізація мікробіологічних процесів в екстракторі, відсутність мезги у дифузійному соку тощо;

- забезпечити максимальний ступінь видалення нецукрів (аніонів кислот та ВМС) в умовах теплої прогресивної протитечійної переддефекації при рециркуляції відносно чистого і концентрованого осаду CaCO_3 (у формі згущеної суспензії осаду II сатурації після активації вапном) з обов'язковим відокремленням переддефекаційного осаду до основної дефекації [7];

- забезпечити максимальний адсорбційний ефект видалення аніонів кислот та ВМС на I сатурації при ступінчатому зниженні лужності соку, оскільки при цьому в зоні високої лужності ступінь адсорбційного видалення аніонів кислот (на одиницю карбонізованого вапна) у 5-10 разів вищий, ніж для умов низької сумарної лужності в об'ємі сучасних одноступінчатих сатураторів [1].

2. Основні заходи на II сатурації

- забезпечувати максимальні ефекти декальцинації соку і адсорбційного видалення аніонів кислот при обов'язковому додаванні вапна на II сатурацію (в межах однакових загальних витрат) і ступінчатому зниженні лужності соку, при цьому ефект адсорбційного видалення аніонів кислот в зоні високої лужності у 2-4 рази вищий. Додаткова адсорбція аніонів кислот на поверхні осаду CaCO_3 при введенні вапна на II сатурацію також сприяє підвищенню натуральної лужності соку, оскільки в системі залишається менше розчинених солей кальцію і тому елементи натуральної лужності менше витрачаються в основній реакції: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaAn}_2 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{KAn}$;

- обов'язково використовувати відстійник-дозрівач (із тривалістю перебування в ньому нефільтрованого соку II сатурації 25-30 хв) для повного зняття пересичення рідкої фази розчиненим карбонатом кальцію;

- для забезпечення максимального адсорбційного ефекту очищення і декальцинації соку II сатурації, рекомендується впроваджувати розроблену сатураційну установку, яка складається із послідовно з'єднаних: інтенсивної карбонізаційної колони II А (із динамікою поступового зниження в ній лужності вапнованого соку I сатурації, що наближається до найкращого технологічного режиму періодичної сатурації) і звичайного барботажного сатуратора II Б для доведення рН і лужності соку до оптимальних величин [5].

В проблемі технологічної оптимізації II сатурації необхідно керуватись такими принципами [1]:

1. Методом визначення мінімального вмісту солей кальцію в соку II сатурації можна безпосередньо визначити показники $\text{pH}_{\text{опт}}$ і $\text{L}_{\text{опт}}$ лише для соків з достатньою позитивною ТНЛ ($\text{pH}_{\text{опт}} \approx 9,2$) або з високою ($\text{pH}_{\text{опт}} \geq 9,5$). Для соків же з дуже низькою позитивною або із від'ємною ТНЛ отримана за мінімальним вмістом солей кальцію величина рН соку II сатурації знаходиться в межах 9,0-8,5 і тому не може розглядатись як оптимальна для наступного згущення очищеного соку та кри-

стализації цукрози, оскільки $\text{pH}_{\text{опт}}$ сиропу при цьому повинен знаходитись не нижче 8,7.

2. При очищенні соків з нульовою або від'ємною ТНЛ кінцевий показник рН соку II сатурації доводиться тримати на заводах на рівні 9,2-9,3 з метою створення необхідного резерву лужності для наступних технологічних процесів, хоча цей показник не відповідає мінімальному вмісту солей кальцію. При надлишковій вапняній лужності соку II сатурації необхідно вживати заходів, які будуть перешкоджати інтенсивному «загорянню» поверхні нагріву випарної установки:

1) додавати вапно на дефекацію перед II сатурацією; 2) використовувати відстійник-дозрівач для зниження концентрації Ca^{2+} фільтрованого соку II сатурації; 3) здійснювати декальцинацію соку заміною Ca^{2+} на Mg^{2+} ; 4) перешкоджати осадженню накипу пристроями на основі різних фізичних ефектів; 5) вводити в систему інгібітори накипоутворення.

3. Для запобігання значного гідролітичного розкладання цукрози при згущенні очищеного соку і в продуктовому відділенні, контроль оптимальної реакції соку II сатурації можна здійснювати також по $\text{pH}_{\text{опт}}$ сиропу, підтримуючи його на рівні 8,7.

4. Остаточну ж технологічну оптимізацію соку II сатурації необхідно виконувати, виходячи із комплексного критерію, який має будуватись на таких технологічних принципах: мінімізації вмісту солей кальцію, мінімізації переходу залишкових розчинених солей в осад при згущенні соку, мінімізації термохімічного розкладання цукрози у випарній установці. ■

Список використаних джерел

1. Рева Л.П. Фізико-хімічні основи технологічних процесів очищення дифузійного соку у виробництві цукру. – Київ: НУХТ, 2015. – 371с.
2. Brighel – Muller A. Нові погляди на процеси II сатурації/A. Brighel – Muller, H. Bruniche – Olsen//Zucker. – 1953. - №18. – S. 443-446.
3. Schoenrock K.W.R.A new tool for the beet sugar manufacturer: the magoxide process / K.W.R. Schoenrock, C.L. Ksich, P. Richey // Sugar Journal. – 1974. - №6. – P. 25-29.
4. McGinnis K.A. Beet Sugar Technology, Second ed. 1971. – 352 p.
5. Патент 85133 України, МПК С 13D3/04 (2006. 01). Апарат для сатурації лужних цукрових розчинів / Л.П. Рева, А.В. Шостаковський, В.А. Шостаковський. – Б. І., 2007. – №13.
6. Рева Л.П. Необходимость комплексного усовершенствования технологических процессов очистки диффузионного сока/ Л.П. Рева, В.А. Шостаковський, Т.Н. Антоненко, А.Н. Демченко //Сахар. – 2008.- №7. – С. 59-65.
7. Рева Л.П. Роль основной дефекации в технологии очистки диффузионного сока/ Рева Л.П., Головина Е.В., Номировская Я.С., Ледин Р.В. //Сахар – 2015. – №12. – С. 51-55.