

## CUKROVARNICKÁ TECHNOLOGIE – DÍL XI.

# Čištění šťáv (epurace) – základní pojmy, fyzikálně-chemické procesy

SUGAR TECHNOLOGY – JUICE PURIFICATION – BASIC CONCEPTS, PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES

Evžen Šárka, Svatopluk Henke, Simona Gillarová – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

### Cíl, základní pojmy

Cílem čištění surové šťávy (epurace) je odstranit maximální podíl necukrů surové šťávy (30–40 %) při minimálních ztrátách sacharosy a získat čirou, tzv. lehkou šťávu. Vyčištěná šťáva již nemá černohnědou barvu, ale žlutou, a také tolik nepění jako surová šťáva.

Epurační linka zahrnuje předčeření, dočeření, 1. a 2. saturaci a potřebné separační techniky (sedimentace, filtrace). Při předčeření a dočeření se do šťávy přidává požadované množství vápenného mléka. Při 1. a 2. saturaci šťávou probublává saturační plyn (uhelka), ve kterém aktivní složkou je oxid uhličitý. Jednotlivé reaktory procesu jsou v současnosti kontinuální, filtrační zařízení mohou pracovat periodicky nebo kontinuálně. Schéma epuračního procesu znázorňuje obr. 1.

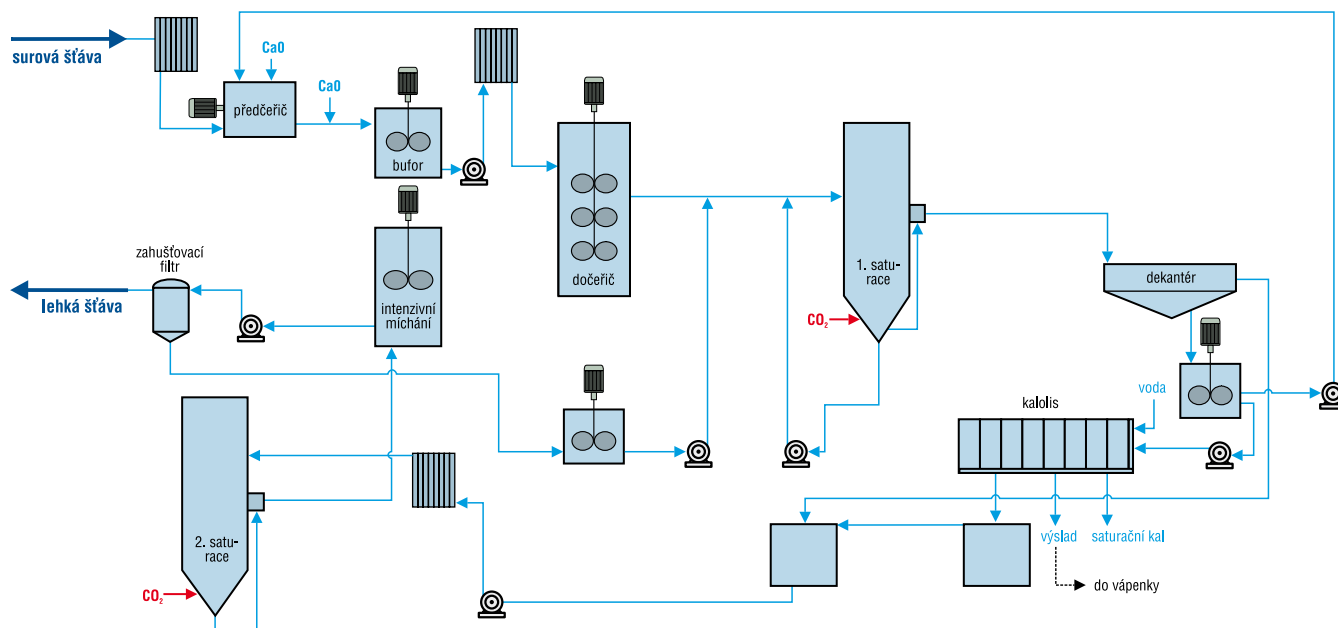
Vstupující média do epurační linky jsou surová šťáva, vápenné mléko, saturační plyn a voda na vysazení filtračního koláče. Epurační meziproducty se obvykle označují jako předčeřená šťáva, dočeřená šťáva, (čirá i kalná) 1. saturovaná šťáva, zahuštěný podíl 1. saturované šťávy, výslad, (nefiltrovaná) 2. saturovaná

šťáva; jejich označení vychází vždy z názvu aparátu, z kterého odcházejí; výjimkou je čirá 1. saturovaná šťáva, která vystupuje z dekantéru a/nebo filtrů po 1. saturaci a výslad, který vystupuje z kalolisů. Sraženina, obsažená v 1. saturované šťávě, je následně oddělena a tento vedlejší produkt cukrovarnické technologie se nazývá saturační kal (šáma). Výstupem epurace je tedy saturační kal, vyčerpaný saturační plyn a lehká šťáva, která se dále koncentruje na odparce.

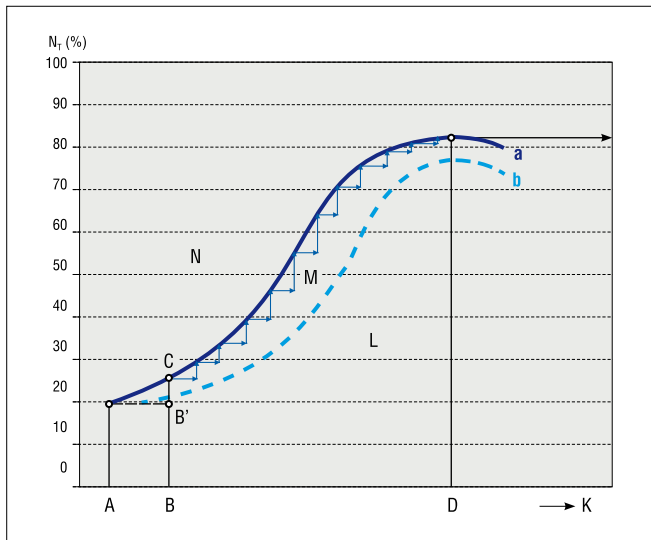
Kromě maximálního odstranění necukrů je dalším cílem epuračního procesu co nejvyšší tepelná odolnost lehké šťávy (termostabilita; nízký pokles pH při průchodu odparkou a malá změna barvy). Do popředí zájmu technologů se proto dostal vznik a přeměna redukcujících látek (invertního cukru) a rozkladu amidů ve výrobním procesu. Důležité je zajistit teplotu při dočeření alespoň 82–85 °C a dostatečnou dobu zdržení při této operaci a zamezit přítomnosti drtě z řepných řízků ve šťávě a mikrobiální činnosti.

Při alteraci řepy (působením mikroorganismů nebo teplot pod bodem mrazu) dochází k odbourávání pektinů a arabanů a k tvorbě dextranů a levanů.

Obr. 1. Schéma epurační linky ( $\text{CO}_2$  na obrázku označuje saturační plyn,  $\text{CaO}$  označuje vápenné mléko)



Obr. 2. Progresivní koagulace podle Dědka a Vašátka



*K* – přidavek vápna,  $N_T$  – stupeň koagulace bílkovin, *N* – oblast nenasycených roztoků, *M* – oblast metastabilních roztoků, *L* – oblast labilně přesycených roztoků, *a* – křivka rozpustnosti bílkovin, *b* – křivka dělicí metastabilní a labilně přesycené roztoky

Dextran je makromolekulární látka, kterou produkuje mikroorganismus *Leuconostoc mesenteroides*. Levan je polysacharid založený na fruktose a je produktem činnosti mikroorganismu *Bacillus subtilis*. Dextrany se obvykle projevují rosolovitými usazeninami při hladině nádrží.

Při delším skladování řepy dochází k nárůstu obsahu redukcí látek (invertního cukru), které se projeví vyšším obsahem barevných látek a nadměrnou tvrdostí lehké šťávy. V přítomnosti těchto polysacharidů při saturaci vznikají malé krystaly sraženiny, které společně s vyšší viskozitou šťávy mohou vést až k zastavení práce filtrační stanice.

Zvýšený obsah necukrů včetně koloidních látek v surové šťávě i při zdravé řepě může vzniknout i výrobou nekvalitních řízků a nevhodně provozovanou extrakcí (např. vysokou teplotou extraktoru, přerušovaným provozem, kolísáním toků jednotlivých médií, vysokou mikrobiální kontaminací, nesprávně ošetřenou přídatnou vodou).

## Fyzikálně-chemické procesy při epuraci

### Předčeření a dočeření

#### Rozpuštění hydroxidu a uhličitanu vápenatého

Vápenné mléko obsahuje rozpuštěný  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , rozpuštěné komplexní cukrokarbonáty, komplexy vápno-sacharosa, sacharosu a malé množství necukrů přicházejících z výsledku při filtraci 1. saturované šťávy, a dále pevnou fázi, která zahrnuje  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a zbytek nerozpuštěného  $\text{CaO}$ . V první zóně předčeřiče dochází k částečnému rozpuštění tohoto pevného podílu v kyselém prostředí surové šťávy. Podobný jev se týká i částic  $\text{CaCO}_3$  obsažených v recirkulovaném zahuštěném podílu 1. saturované šťávy, které se vnitřní cirkulací v předčeřiči dostanou až do jeho 1. komory. Jde vlastně o pozitivní jev, protože se rozpustí především malé částice, což vede k nárůstu velikosti částic při následné saturaci.

### Srážecí a koagulační reakce

Úkolem **předčeření** je co nejúplnější vysrážení koloidně dispergovaných látek (bílkovin, pektinů, barevných látek a dalších) ve formě snadno sedimentující a filtrující sraženiny. Předčeřuje se množstvím 0,2–0,3 %  $\text{CaO}$  ř. Vápenné mléko se do šťávy přidává po malých dávkách (progresivní předčeření) podle koagulační křivky do pH 10,7–11,0 (obr. 2.).

Při předčeření dochází ke srážení některých aniontů iontem  $\text{Ca}^{2+}$  za vzniku nerozpustných nebo málo rozpustných solí. Reakce probíhá podle schématu:



kde  $\text{An}^{n-}$  je *n*-mocný anion,  $\text{Ca}_n\text{An}_2$  je nerozpustná vápenatá sůl.

### Rozkladné reakce

Vlivem iontu  $\text{OH}^-$  jako katalyzátoru probíhá při **čeření** řada rozkladných reakcí. Hlavní a žádanou chemickou reakcí při dočeření je rozklad invertního cukru (při vysoké teplotě a alkalitě). Mimo to se rozkládají amidy a deesterifikují pektiny. Alkalický rozklad hexos (invertního cukru) vede k mnoha jednoduchým reakčním produktům. Vyšší obsah invertního cukru způsobuje zvýšení obsahu kyseliny mléčné a octové, jejichž vápenaté soli jsou rozpustné a způsobují vyšší tvrdost lehké a těžké šťávy (zvýšený obsah vápenatých solí ve šťávách). Mléčná kyselina katalyzuje alkalickou destrukci sacharosu za zvýšené teploty. Jde tedy vlastně o reakci autokatalyzovanou. V neoxidativním prostředí se rozložením 1 molu glukosy vytvoří asi 1,6 molu kyseliny mléčné. Základní přeměny hexos vystihuje Lobry de Bruynovo–van Ekensteinovo schéma (obr. 3.). Kromě rozkladných reakcí, dochází i k reakcím syntetickým.

Důležitou skupinou rozkladných reakcí jsou tzv. reakce oxalogenní. Patří k nim reakce glyoxylové kyseliny, která přechází autooxidací a redukcí na glykolovou a šťavelovou kyselinu. K těmto reakcím patří dále pomalý rozklad oxaminové kyseliny a allantoinu na močovinu, glykolovou kyselinu a šťavelovou kyselinu, které dále reagují. Dochází k tvorbě šťavelanu vápenatého, který inkrustuje trubky odpařovacích těles.

Rozkládají se amidy, především asparagin a glutamin, a vznikají amonné soli, které se ihned dále rozkládají, přičemž se v horkých roztocích uvolňuje amoniak. Zmýdelnění amidů vyžaduje delší reakční dobu. Stává se proto, že při čeření šťáv a jejich saturování není rozklad amidů zcela ukončen a pokračuje v odparce a v zrnících. Vzniklé amonné ionty mohou způsobit vzrůst koncentrace rozpustných vápenatých solí v lehké a těžké šťávě. Rozloží se asi 3 % bílkovin.

### Přechod některých dalších sloučenin do kapalné fáze

Za přítomnosti cukru a se zvyšováním alkality se rozpustnost vápenatých solí zvyšuje. Kyseliny, jejichž vápenaté soli jsou rozpustné, zvyšují i iontovou sílu šťáv, a tak mají vliv na disociační konstanty některých látek, např. kyseliny uhličitě. Hydroxykyseliny mohou vytvářet komplexní vápenaté soli, a tím se zvyšuje obsah vápenatých solí v saturovaných šťávách. Soli těchto kyselin jsou silně melasotvorné a jejich přítomnost ve šťávách působí obtíže při získávání jakostního bílého cukru přímo z těžké šťávy (má vysoký obsah popela, který brzdí krystalizaci, a vytvořené krystaly cukru jsou více hygroskopické).

Při vysokých teplotách a alkalitách při čerání se rozpouští arabany, galaktany a pektinové látky z jemné drtě přicházející se surovou šťávou na epuraci. Jestliže se přidá do dočechení větší dávka vápna, než je optimální, vytvořená sraženina se opět začne rozpouštět (peptizace sraženiny).

### Adsorpce

Adsorpce necukrů na recirkulovaný saturační kal je rovněž důležitým procesem při čerání. Z hlediska adsorpčního procesu by bylo výhodné pracovat s velkým měrným mezifázovým povrchem, tedy s menší velikostí částic sorbentu. Aby 1. saturovaná šťáva dobře sedimentovala a filtrovala, je naopak třeba zajistit dostatečnou velikost částic saturačního kalu plynulou a progresivní prací na předčechení a dostatečnou dávkou vápna (též viz dále 1. saturace). Kvalitní práce při předčechení tedy může vést k možnosti snížení celkového přídatku vápna při zachování dobré filtrovatelnosti saturačního kalu.

Dextran vytváří při čerání s vápnem slizovité komplexy, které jsou příčinou špatné filtrovatelnosti; adsorbují se také na filtrační materiál. Již obsah 0,01 % dextranu ve šťávě snižuje její filtrovatelnost na polovinu a obsah 0,08 % dextranu dokonce až na jednu dvacetinu původní hodnoty.

### Saturace

#### Hydratace a rozpouštění oxidu uhličitého

Oxid uhličitý hydratuje ve vodném prostředí podle následujících chemických rovnic:



#### Disociační reakce

Při **saturaci** dochází k disociaci podle následujících rovnic:



Na této rovnováze se podílí i sama sacharosa, která je kyselinou, disociující do dvou stupňů, u uvedených reakcí působí i další faktory jako např. iontová síla roztoku.

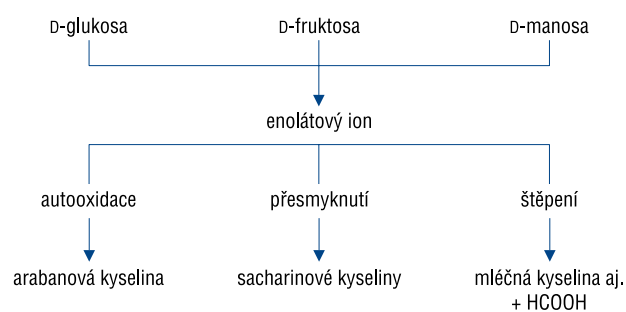
Při nižším pH u 2. saturace se rovnováha posiluje ve směru tvorby hydrogenuhlíčanů. Při optimálním pH 2. saturace vzniká maximální množství  $\text{CO}_3^{2-}$ , a tím vysráženého  $\text{CaCO}_3$ . Aby bylo zamezeno tvorbě hydrogenuhlíčanů, je důležité udržovat teplotu 2. saturace na 95 °C.

#### Srážecí a koagulační reakce

Při **1. a 2. saturaci** dochází ke srážení uhličitánu vápenatého podle rovnice:



Obr. 3. Lobry de Bruynovo–van Ekensteinovo schéma



Pokud je pH příliš nízké, může dojít ke vzniku nežádoucích hydrogenuhlíčanů, které jsou ve vodě rozpustné:



Aby lehká šťáva obsahovala minimum rozpuštěných vápenatých solí, musí plně proběhnout krystalizace uhličitánu vápenatého a současně musí být minimalizován obsah hydrogenuhlíčanových iontů. Posunu této rovnováhy se dosahuje působením **intenzivního míchání** po 2. saturaci, při kterém se sníží obsah rozpuštěného  $\text{CO}_2$  ve šťávě, což má za důsledek snížení obsahu  $\text{HCO}_3^-$ . Pro krystalizaci  $\text{CaCO}_3$  je důležitá dostatečná doba zdržení šťávy při této operaci.

### Adsorpce

Vznikající prekursorů barevných látek, barevné látky a další necukry se adsorbují na saturační sraženinu, která je následně při filtraci odstraněna.

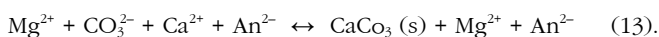
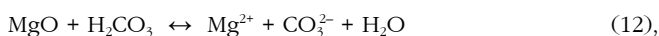
### Síření

K snížení barvy lehké šťávy se u nás obvykle používá **síření** oxidem siřičitým. Oxid siřičitý se získává buď spalováním síry, nebo se odebírá z tlakových nádob. Probíhají následující reakce:



### Úprava lehké šťávy

Chemické snížení tvrdosti lehké šťávy lze provést adsorpcí vápenatých iontů na ionexech nebo např. pomocí sody ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) nebo  $\text{MgO}$ , posun rovnováhy lze provést jak před 2., tak i po 2. saturaci. Chemismus lze popsat takto:



Dalším efektem sody a  $\text{MgO}$  je zvýšení pH. Nevýhodou aplikace sody je zvýšení obsahu sodných iontů ve šťávě, které

## LISTY CUKROVARNICKÉ a ŘEPAŘSKÉ

---

snižují produkci bílého cukru a zvyšují výrobu melasy (jsou melasotvorné).

Podrobněji o úpravě lehké šťávy pojednává kapitola „Zrání 2. saturované šťávy a úprava lehké šťávy“ v příštím dílu seriálu.

### Literatura

1. HENKE, S. ET AL.: *Technologie cukru*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2024.

2. ŠTENGL, R.; FRIML, M.: Zpracování alterované řepy. *Listy cukrov.*, 100, 1984, s. 210–212.
3. ŠÁRKA, E.; BUBNÍK, Z.; HINKOVÁ, A.: Changes in particle size of carbonatation slurry during preliming observed by the image analysis method. *Zuckerind.*, 131, 2006 (8), s. 551–557.
4. VAŠÁTKO, J.: *Čistenie repnej šťavy redukovanou prísadou vápna na čerenie*. Bratislava: Spolok chemikov Slovákov, 1950, 399 s.
5. VAN DER POEL, P. W.; SCHIWECK, H.; SCHWARTZ, T.: *Sugar Technology. Beet and Cane Sugar Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1005 s.