

CUKROVARNICKÁ TECHNOLOGIE – DÍL XXIII.

Zadinová práce, výrobní schéma šťávného krystalu

SUGAR TECHNOLOGY – PART XXIII: LOW-SIDE CRYSTALLISATION, PRODUCTION SCHEME FOR WHITE SUGAR

Zdeněk Bubník, Svatopluk Henke, Simona Gillarová, Pavel Kadlec, Evžen Šárka, Vladimír Pour
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Zadinová práce

Zvláštní pozornost je nutno věnovat ošetření cukrovin z poslední stupně krystalizace, tj. zadinových cukrovin, protože ztráty cukru v melase tvoří více než dvě třetiny všech ztrát cukrovarnické výroby. Velmi důležitá je čistota zadinové cukroviny, jež by měla dosahovat hodnoty přibližně 78 %. Cukroviny s čistotou nad 80 % poskytují vyšší množství melasy s vyšší čistotou. Zadinová cukrovina vyrobená v zrnici má sacharizaci 94–96 % a zpracovává se dále chladicí krystalizací v zadinové vyzrávací lince. Cílem této technologické operace je vyrobit melasu s co nejnižší čistotou. O složení melasy a jejím využití jako vedlejšího produktu cukrovarnické výroby bude pojednáno později.

Při chlazení cukrovin s nízkou čistotou prudce vzrůstá viskozita. Vliv viskozity se uplatňuje natolik, že nabývá převahy nad vlivem přesycení. Výsledkem pak může být zpomalení, či téměř zastavení difuze molekul sacharosu a tím i krystalizace. Aby byl tento nepříznivý jev eliminován, je zadinová cukrovina, resp. její matečný sirob v průběhu vyzrávání ředěn. K ředění se používá především voda, v poslední době se preferuje černý sirob, případně i vrácená upravená melasa.

Přídavek vody nebo sirobu je možno vypočítat pomocí hmotnostní bilance, kde je zadané požadované složení konečné melasy. Přídavek vody je možno vypočítat též podle Sýkora vzorce:

$$m_w = \frac{S - P}{k} - (100 - S) = \frac{N}{k} - W \quad (1),$$

kde m_w je přídavek vody do cukroviny v % na cukrovinu, S , P , N jsou sacharizace, polarizace a obsah necukrů v cukrovině, k je koeficient reprezentující koncentraci necukrů u cílové melasy (g necukrů na g vody); hodnota koeficientu k se v podmínkách Česka pohybuje v rozmezí 2,0 až 2,4.

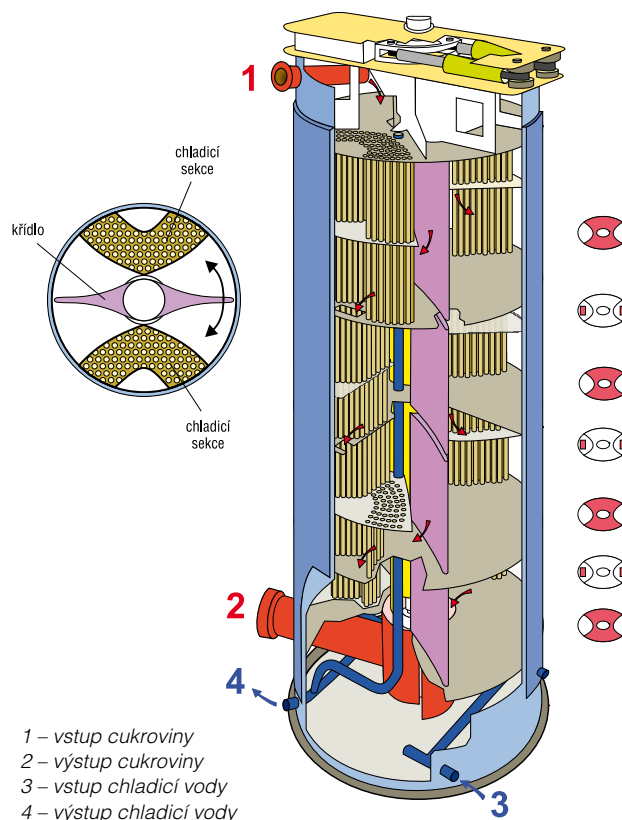
Koncentraci necukrů cílové melasy je nutno stanovit experimentálně. Standardní metodou je krystalizační pokus, při kterém se dlouhodobou krystalizací (4 dny) různě zahuštěných vzorků dané melasy získá závislost rozpustnosti cukru na obsahu necukrů. Tato závislost je popsána např. průběhem koeficientu nasycení Kn na poměru N/W , případně průběhem sacharizace nasycené melasy S (%) na čistotě Q (%).

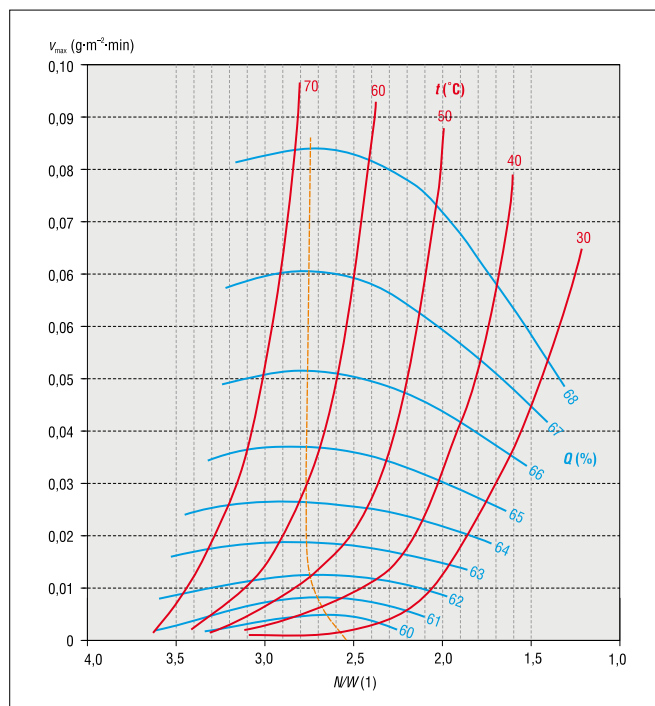
Rychlejším způsobem stanovení složení cílové melasy je tzv. Polský test, který využívá k dosažení stavu nasycení opačný pochod, tj. rozpouštění. Doba potřebná k získání potřebných dat se zkrátí ze 4 dnů na několik hodin. Nevýhodou metody je

skutečnost, že získaná rozpustnost se někdy může dost výrazně lišit od hodnot získaných pro stejnou melasu krystalizací. Je to způsobeno tím, že krystalizace zadinových cukrovin je velmi pomalá a ani 4 dny nestačí pro dosažení rovnováhy. Na druhé straně je hodnota získaná krystalizačním postupem lépe akceptovatelná pro praktické použití, neboť simuluje skutečný průmyslový proces v zadinové lince.

Další metodou využívanou pro stanovení složení výsledné melasy je aplikace saturoskopu. Tato metoda byla rozpracována v Česku na VŠCHT Praha (Kadlec, 1971). Saturoskopickou metodou se stanoví průběh závislosti koeficientu nasycení Kn na poměru N/W . Průsečík této závislosti s přímkou normálních melas, jež byla získána dlouhodobým sledováním ve VUC Praha, udává složení dané normální melasy. Metoda trvá pouze 2–4 h a je k ní potřeba minimálního množství vzorku.

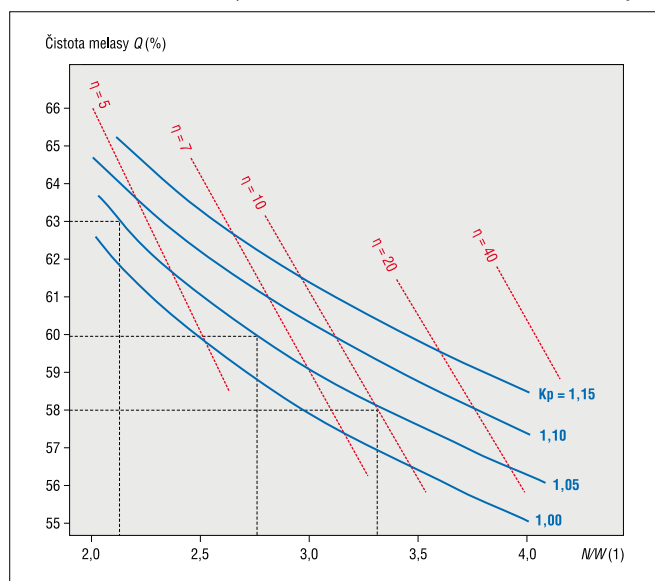
Obr. 1. Chladicí krystalizátor dánské firmy DDS



Obr. 2. Průběh maximálních hodnot krystalizačních rychlostí v závislosti na poměru necukrů N/W 

Jako hodnotící ukazatel dosažené čistoty melasy se používá tzv. **normální melasa** (podle Silina), jež je definována jako melasa, která je při sacharizaci 84,5 % a teplotě 40 °C nasyceným roztokem. Jiným způsobem je možno definovat tzv. **cílovou melasu** (v zahraniční literatuře označovanou jako TMP (*Target Molasses Purity*)) pro dané parametry: teplota, obsah necukrů a přesycení matečného sirobu na konci vyzrávání zadinové cukroviny. Pro podmínky českých cukrovarů navrhli Bubník a Kadlec tyto hodnoty: teplota 50 °C, poměr necukry/voda $N/W = 2,4$, koeficient přesycení $Kp = 1,075$.

Vzhledem k významu viskozity při zadinové práci byla definována tzv. **standardní viskozita** melas: sacharizace 82 %,

Obr. 3. Závislost mezi poměrem necukrů N/W a čistotou melasy Q 

Tab. I. Hodnoty poměru necukrů, viskozity a čistoty melasy

Poměr N/W (1)	Viskozita (Pa·s)	Čistota melasy Q (%)
3,3	10	58
2,75	5	60
2,2	2	63

teplota 40 °C a viskozita 4,4 Pa·s (Genotelle). Silin vypracoval cenný nomogram pro přepočet standardní viskozity pro různé sacharizace, teploty a viskozity.

Teorie melasotvornosti

Melasa je definována jako matečný sirob od poslední krystalizace, z něhož již nelze běžným krystalizačním postupem získat cukr. Příčinou je přítomnost necukrů, jež většinou zvyšují rozpustnost sacharosu, a tím jí zabraňují vykristalovat z technického cukerného roztoku. Kvantifikace melasotvornosti jednotlivých necukrů je možná pomocí tzv. melasotvorného koeficientu, definovaného Silinem. Tento koeficient udává, jaký díl cukru je zadržován v melase jedním dílem necukru.

Podle hodnoty koeficientu melasotvornosti je možno necukry rozdělit do tří skupin:

- silně melasotvorné (s koeficientem nad 2,4): patří sem hydroxidy, uhličitany, octany a chloridy alkalických kovů,
- středně melasotvorné (s koeficientem kolem 1): betain, alkalické kovy aminokyselin a kyselina mléčná,
- mírně melasotvorné (s koeficientem pod 0,8): invertní cukr a alkalické soli jeho rozkladných produktů, dusičnany alkalických kovů.

V některých případech, zejména u vápenatých solí, se rozpustnost sacharosu naopak snižuje a tyto necukry označujeme jako záporně melasotvorné. Tak lze vysvětlit, že v suchých ročnících, kdy je velký obsah vápenatých solí, se cukroviny dobře svařují i dobře vyzrávají. V mokřích ročnících s vysokým obsahem alkalických kovů, je svaření a vyzrávání obtížné a melasy mají vysokou čistotu.

Chladicí krystalizátory a vedení zadinové práce

Pro vyzrávání zadinových cukrovin se u nás používají především kaskády horizontálních žlabových chladicích krystalizátorů, kde poslední člen slouží k ohřátí cukroviny před odstředěním. V moderních zahraničních cukrovnách se používají různé typy věžových kontinuálních krystalizátorů. Jako příklad je uveden na obr. 1. krystalizátor DDS.

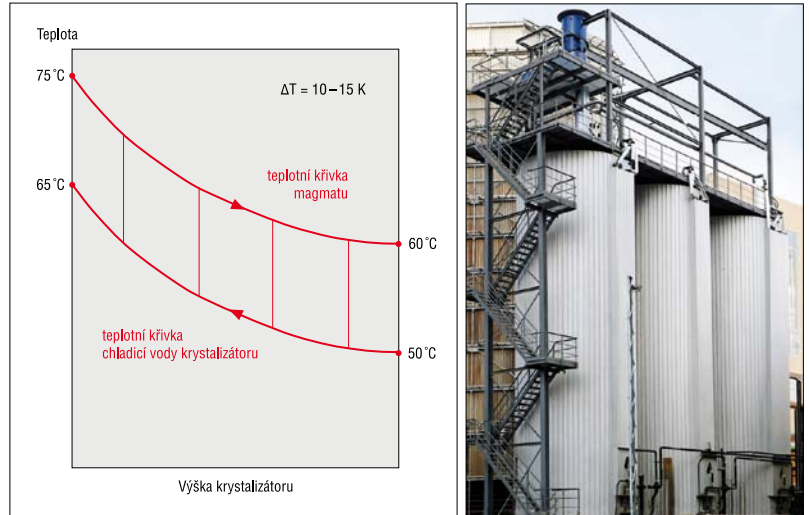
Pro řízení průběhu krystalizace zadinové cukroviny v chladicích lince byla v zahraničí vypracována metoda založená na vedení procesu při maximálních hodnotách krystalizačních rychlostí. Hodnoty maximální krystalizační rychlosti je nutno stanovit experimentálně a získané průběhy ověřovat. Na obr. 2. je uveden graf (podle: Genotelle a Mathlouthi) zobrazující průběh maximálních hodnot krystalizačních rychlostí v závislosti na poměru necukrů N/W . Parametry v tomto grafu jsou čistota a teplota.

Výsledky zadinové práce jsou též závislé na úrovni technického zařízení, zejména odstředivek na separaci melasy a krystalů. Na obr. 3. jsou zobrazeny závislosti mezi poměrem necukrů N/W a čistotou melasy Q (%), parametry v tomto grafu jsou koeficient přesycení Kp a viskozita melasy. Na obrázku jsou vybrány jako ukázka tři případy pro stejnou hodnotu $Kp = 1,05$, což je reálná hodnota z praxe pro přesycení melasy na konci vyzrávání.

Jednotlivé případy se liší možnostmi separace, tj. do jaké viskozity jsou odstředivky schopné zpracovat danou cukrovinu. Z grafu na obr. 3. odečteme hodnoty, které uvádí tab. I. Získané výsledky ukazují, na jaké výsledné hodnoty N/W je možno ředit zadinovou cukrovinu při daných separačních schopnostech odstředivek v cukrovaru a jaké výsledné čistoty melasy můžeme očekávat. Nutno zdůraznit, že se jedná o ukázku vycházející z údajů získaných pro určité složení zahraničních melas. Pro přímou aplikaci v ČR by bylo nutno graf ověřit sérií experimentů.

Pro správné vedení chladicí krystalizace zadinových cukrovin je výhodné na základě znalosti rozpustnostních a kinetických dat proces chlazení a krystalizace optimalizovat, tj. vést chladicí křivku (obr. 4.) tak, aby děj probíhal v nejvýhodnější části metastabilní oblasti. Pro tuto optimalizaci byl vyvinut počítačový program na Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT (nyní Ústav sacharidů a cereálií), jež zahrnuje kromě fyzikálních parametrů i reálné provozní limity.

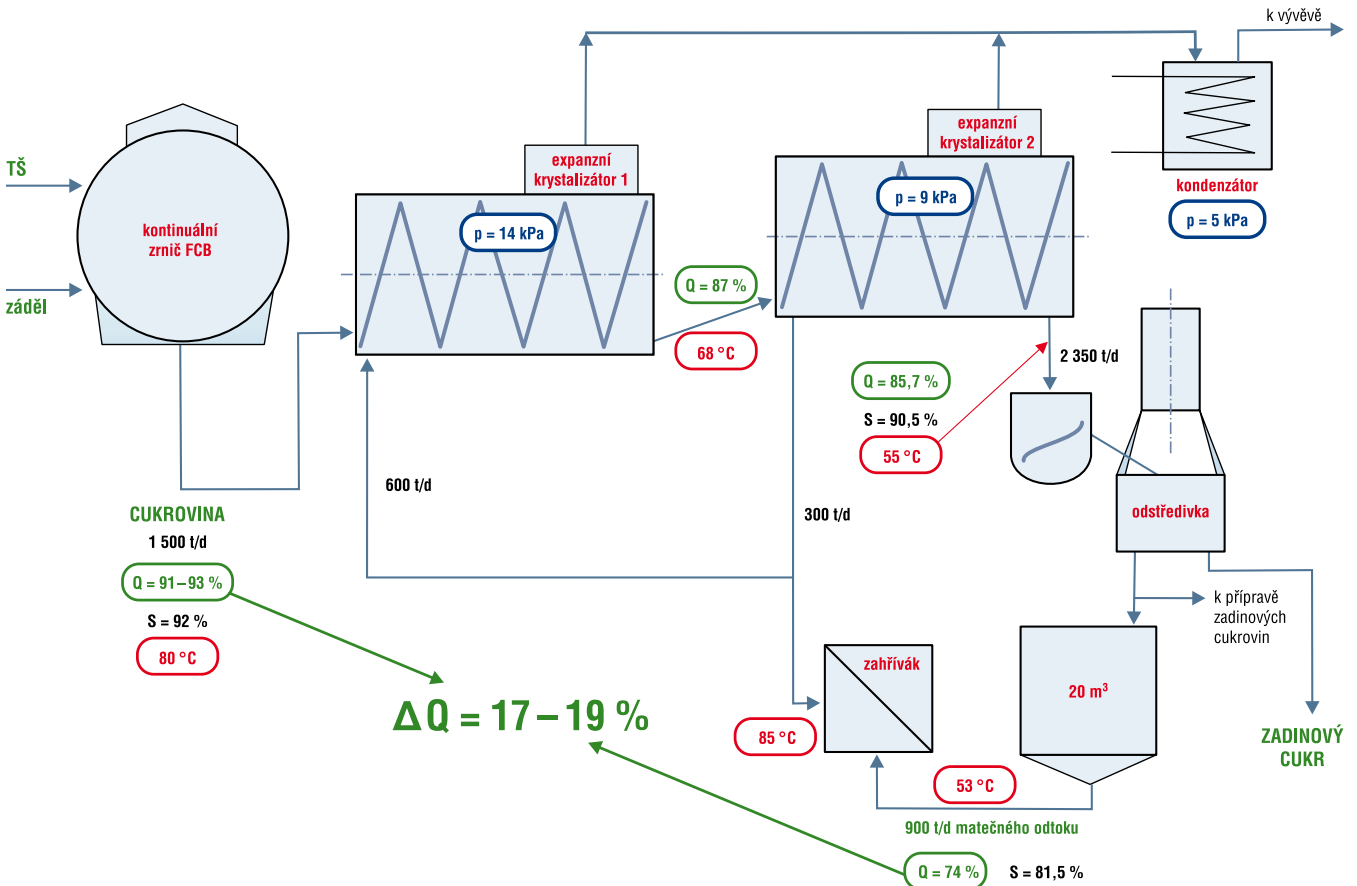
Obr. 4. Průběh chladicích křivek cukroviny ve vertikálním krystalizátoru (vlevo) a foto linky s chladicími krystalizátory (vpravo)



Kompletní uspořádání zadinové části varny s aplikací kontinuálního svařování cukrovin a expanzními krystalizátory je uvedeno na obr. 5. včetně hmotnostní bilance a dalších důležitých technologických ukazatelů.

Expanzní krystalizátory jsou uspořádány obdobným způsobem jako jsou uspořádány chladicí krystalizátory. Liší se zejména dokonalejší izolací, vyššími nároky na kondenzaci a typem míchacích elementů.

Obr. 5. Linka na zpracování zadinové cukroviny s kontinuálním zrněčem a s expanzními (vakuovými) krystalizátory



Výrobní schéma šťavného krystalu

Rafinační operace při přímé výrobě šťavného krystalu

Rafinace je pojem převzatý z francouzského jazyka a značí dokonalé vyčištění, zlepšení kvality. Rafinace v cukrovarnictví zahrnuje soubor chemicko-inženýrských pochodů, při kterých se čistí cukr, obsahující vyšší množství necukrů, hlavně barevných látek a popelovin a výsledkem těchto operací je čistý cukr, tzv. bílé zboží. V současné době se u nás již nevyrábí surový cukr, který bylo nutno rafinovat. Ve světě se však rafinace surového cukru neustále uplatňuje, zejména ve třtinových oblastech. V řepném cukrovarnictví se dává přednost ekonomičtější přímé výrobě bílého zboží z těžké šťávy s celou řadou rafinačních prvků. K odstranění většiny necukrů existuje celá řada postupů závislá na požadované kvalitě bílého cukru a ekonomice výrobního postupu.

Klíčovou operací rafinérských výrobních postupů je afinace, která výrazně ovlivňuje jakost finálních výrobků, ekonomiku provozu, energetiku a výkon závodu. U výrobních schémat varny v řepných cukrovarcích se setkáváme s afinací při tzv. překládce cukrů. Základem strojního vybavení afinační stanice jsou afinační mísidla, ve kterých se připravuje umělá cukrovina (záděl) a odstředivky, nejčastěji kontinuální, na nichž se odděluje matečný sirob, provádí vykrývání a oplachování zbytků matečného sirobu ulpělých na povrchu krystalů cukru.

Povrch krystalů meziproductového a zadinového cukru je obalen matečným sirobem, který obsahuje asi 80 % všech necukrů obsažených v cukru. Při přepracování meziproductového a zadinového cukru (dříve též surového cukru) je třeba odstranit

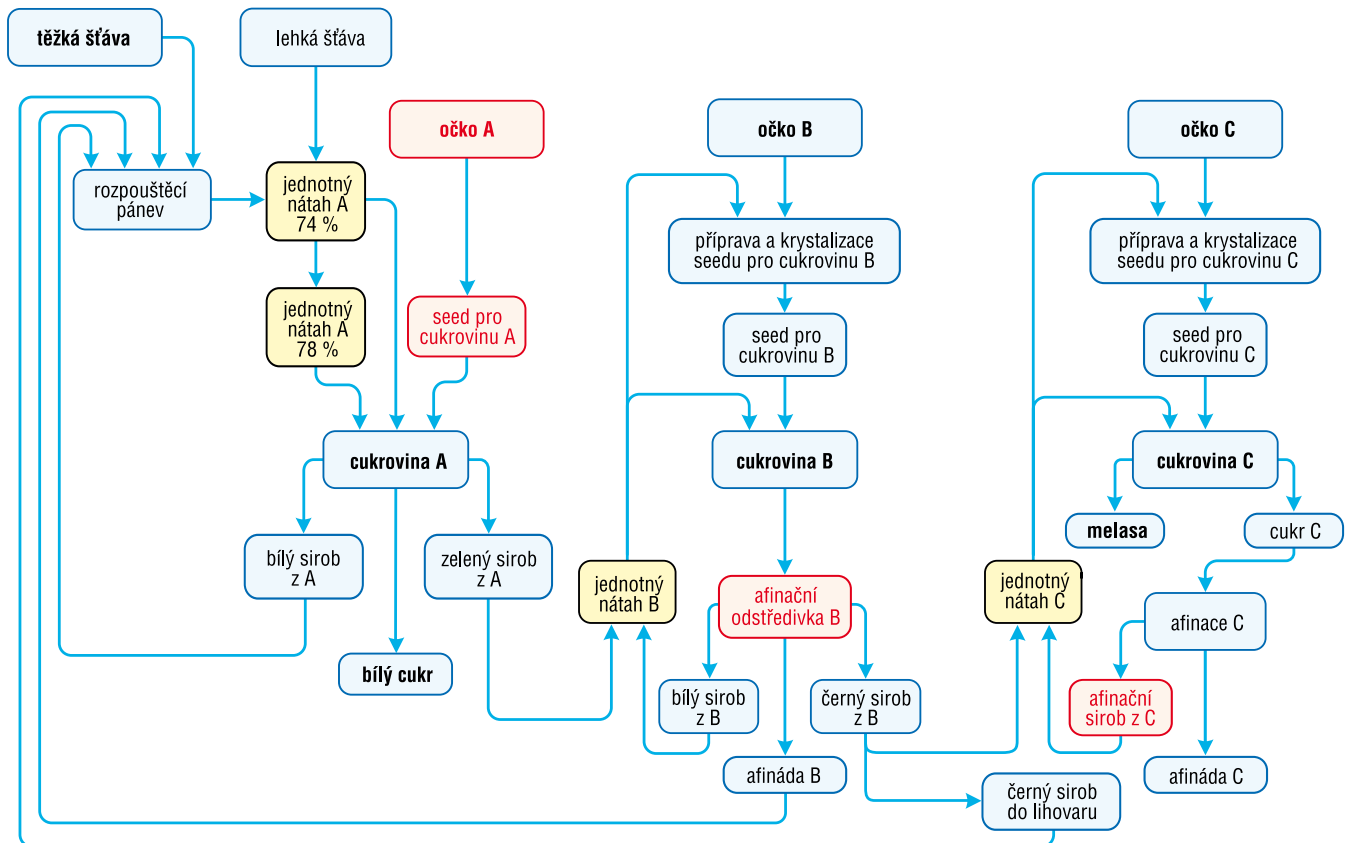
většinu necukrů, tzn. povrchový sirob i barevné látky zarostlé v krystalové struktuře. Postupuje se tak, že meziproductový nebo zadinový cukr se namísí na umělou cukrovinu, v odstředivkách se afinuje (tj. dojde k odstranění povrchového sirobu) a vzniklá afináda se rozpustí na klér.

Proces afinace se neustále optimalizuje, jak z hlediska technologického i strojního. Z aparátů jsou nejvhodnější dvoudílná mísidla s oddělenými prostory pro předmísení („navlhčení“ povrchu krystalů) a domísení („naředění“ povrchového sirobu). Jiným vhodným typem jsou bubnové mísiče. Příprava umělé cukroviny (zádělu) je z hlediska teoretického nesmírně rozsáhlá problematika týkající se: rozpouštění krystalů, syčení nenasycených roztoků (sirobů), vzájemné mísení kapalin, mezifázové a povrchové jevy, závislosti teplotní, čistoty, viskozity v hrubozrnných suspenzích, mísení kapalin a pevných látek apod. Pro přípravu afinačního zádělu je nutné užívat jakostní siroby (kléry) s vyššími čistotami než je původní povrchový sirob, ulpělý na povrchu krystalu cukru. Původní matečný sirob na povrchu krystalů představuje min. 70 % veškerých přítomných barevných látek, které přecházejí do odstředovaných sirobů.

Nutnou podmínkou při vlastním odstředování je dělení sirobů. V první fázi dochází k oddělování nadbytku matečného sirobu (naředěného mísicím sirobem) z krystalů a ve druhé fázi pak k odstranění jeho zbytků při částečném rozpouštění povrchové vrstvy krystalů při vykrývání vodou nebo čistým cukerným roztokem. Z odstředivky odchází afináda a dva afinační siroby (zelený a bílý).

Další operace, která úzce souvisí s odstředováním, je rozpouštění krystalů afinády. Afináda se rozpustí buď přímo v afinačních odstředivkách (kontinuálních rozpouštěcích) nebo

Obr. 6. Výrobní schéma současného provozu cukrovaru



v rozpouštěcích pánvích. Podle druhu rozpouštěcího média se rozlišují kléry čisté (voda, lehká šťáva), sirobové nebo smíšené (voda a sirob). Potřebné množství vody nebo lehké šťavy se vypočte pomocí znalosti rozpustnosti pro danou teplotu a čistotu. Výsledná sacharizace kléru je řízena podle následného filtračního zařízení. Např. kalolisy vyžadují hodnoty do 70 %, moderní aparáty (Filtomat, Amafiltr aj.) zfiltrují koncentrovanější roztoky – až 75 %, což s sebou nese především energetické, resp. ekonomické výhody (svaření hustých cukerných roztoků). Rozpouštěcí pánve jsou různých konstrukcí, nejčastěji horizontální žlabové nebo vertikální válcové. V posledních letech jsou stále častěji zaváděny zdvojené kontinuální odstředivky s afinací a rozpouštěcí funkcí.

Za rozpouštěcí pánví musí být hrubé zcezovací síto (mechanická filtrace), zachycující nečistoty z kléru (z dopravních cest apod.). V klasických rafineriích se prováděla ještě epurace klérů formou simultánní saturace, kdy do kléru se v saturčním zařízení současně přivádí vápenné mléko a saturační plyn CO_2 (nebo kyselina fosforečná). Vzniklá kalová suspenze se filtruje na kalolisech.

V nedávné době byla velká pozornost věnována též odbarvování kléru, tj. operaci, která bývá zařazena pouze při výrobě vysoce kvalitního cukru. To lze provádět různými metodami: fyzikálně chemickými (adsorpce aktivním uhlím, karborafinem, ionexy aj.), chemickými (síření SO_2 , síření blankytem, defekosaturace karbonatační či fosfatační). Vzhledem k relativně malému množství nečistot v klérech je třeba u filtrů, které nejsou samočisticí přidávat pomocné filtrační prostředky, tzn. křemelinu, perlity, event. saturační kal. Rozsah a způsob odbarvování je dán převážně požadavky na kvalitu cukru a ekonomiku provozu.

Výrobní schéma šťávního krystalu s jedním klérem

Ve výrobním schématu šťávního krystalu s jedním klérem jsou zahrnuty tři stupně krystalizace cukrovin (obr. 6.). Prvním stupněm je krystalizace šťávní krystalové cukroviny, druhým stupněm krystalizace je svařování meziproductové cukroviny a třetím (posledním) stupněm krystalizace je svařování zadinové cukroviny. Jedná se v podstatě o nejjednodušší a nejehospodárnější schéma výroby bílého cukru. Kritériem složitosti a hospodárnosti výrobního schématu je číslo převáčky, které vyjadřuje poměr hmotností všech cukrovin k hmotnosti cukru v konečných výrobcích, včetně melasy. U výrobního schématu šťávního krystalu s jedním klérem je směrné číslo převáčky 3,0. U složitějších výrobních schémat, jako je např. výroba šťávního krystalu se zánosem cizího surového cukru je číslo převáčky 3,5 a u úplné převáčky těžké šťavy dokonce 4,0.

Základem šťávní krystalové cukroviny je jednotný klér, vzniklý rozpouštěním afinády z meziproductového cukru (1. afináda) a afinády ze zadinového cukru (2. afináda). Jako očkovací záděl pro šťávní krystalovou cukrovinu se používá záděl připravený mísením meziproductového cukru s bílým krystalovým sirobem. Šťávní krystalová cukrovina se dále naváří kvalitní těžkou šťávou. Po odstředění matečného sirobu (jedná se o zelený krystalový sirob) se přepne u odstředivky dělič sirobů na bílý krystalový sirob a cukr v odstředivce se vykrývá vodou, klérem nebo horkým kondenzátem, aby došlo opláchnutím k odstranění posledních zbytků zeleného krystalového sirobu z povrchu krystalů. Výsledný čistý cukr se nazývá šťávní krystal a je konečným kvalitním produktem bílého zboží.

Zelený krystalový sirob se vede na druhý stupeň krystalizace, na svařování meziproductové cukroviny. Jako očkovací záděl pro meziproductovou cukrovinu se používá záděl, připravený mísením zadinového cukru se zeleným krystalovým sirobem. Meziproductová cukrovina se dále naváří zeleným sirobem od meziproductové afinace. Odstředěný matečný sirob (jedná se o zelený sirob od meziproductové cukroviny) se vede na třetí stupeň krystalizace, na svařování zadinové cukroviny. Část meziproductového cukru (po odstředění matečného sirobu) se použije pro přípravu očkovacího zádělu, který se používá k očkování šťávní krystalové cukroviny. Zbývající meziproductový cukr se použije pro přípravu meziproductového zádělu, což je první fáze meziproductové afinace.

Ve druhé fázi meziproductové afinace se v odstředivce nejprve oddělí zelený sirob od meziproductové afinace, který se vrací na svařování meziproductové cukroviny. Ve třetí fázi afinace se přepne dělič sirobu u afinací odstředivky na bílý sirob od meziproductové afinace a cukr v odstředivce se vykrývá vodou a vzniká 1. afináda. Bílý sirob od meziproductové afinace se vrací a použije se k přípravě meziproductového zádělu. První afináda (z meziproductového cukru) se rozpouští v lehké šťávě nebo ve vodě na jednotný klér, který se používá na základ varu šťávní krystalové cukroviny.

Třetím stupněm krystalizace ve schématu je svařování zadinové cukroviny. Jako očkovací záděl při svařování zadinové cukroviny se používá, stejně jako při svařování meziproductové cukroviny, záděl připravený mísením zadinového cukru se zeleným krystalovým sirobem. Zadinová cukrovina se naváří zeleným sirobem od meziproductové cukroviny a zeleným sirobem od zadinové afinace. Uvařená zadinová cukrovina postupuje do zadinové vyzrávací linky, kde probíhá chladicí krystalizace s cílem maximálního vycukernění matečného sirobu – melasy.



LISTY CUKROVARNICKÉ a ŘEPAŘSKÉ

Tab. II. Klíčové indikátory výkonnosti a doporučené hodnoty technologických parametrů na úseku varny

Parametr	Zařízení/ meziprodukt	Jed- notka	KI/DH	Doporučené hodnoty		
				min.	cílové	max.
Krystalizace						
Obsah sušiny	A-cukrovina	%	DH		91,0–91,5	
Obsah sušiny	B-cukrovina	%	DH		93–94	
Obsah sušiny	C-cukrovina	%	DH		94–95	
pH	cukrovina	–	DH		8,0–9,0	
pH	melasa	–	DH	7,5		9,0
Čistota	melasa	%	KI		56–58	60
Čistota rozdíl	při odstředování	%	KI			1,01
Obsah krystalů	A-cukrovina	%	DH		≥55	
Obsah krystalů	B-cukrovina	%	DH		≥50	
Obsah krystalů	C-cukrovina	%	DH		≥40	

Pozn.: KI – klíčové indikátory výkonnosti, DI – doporučené hodnoty.

Odstředěním zadinové cukroviny se získá melasa, jako další konečný produkt výrobního schématu. Část zadinového cukru (po odstředění melasy) se použije pro přípravu očkovacího zádělu, který se používá k očkování meziproduktové a zadinové cukroviny. Zbývající zadinový cukr se použije pro přípravu zadinového zádělu, což je první fáze zadinové afinace. Ve druhé fázi zadinové afinace se v odstředivce nejprve oddělí zelený sirob od zadinové afinace, který se vrací na svařování zadinové cukroviny. Ve třetí fázi afinace se přepne dělič sirobu u afinační odstředivky na bílý sirob od zadinové afinace a cukr v odstředivce se vykrývá vodou a vzniká 2. afináda. Bílý sirob od zadinové afinace se vrací a použije se k přípravě zadinového zádělu. 2. afináda (ze zadinového cukru) se rozpouští společně s 1. afinádou v lehké šťávě nebo ve vodě na jednotný klér, který se používá na základ varu šťavní krystalové cukroviny.

Zásady správné práce a funkce výrobního schématu na varně

Při svařování cukrovin a jejich zpracování v rámci výrobního schématu je nutno dodržovat tyto zásady:

- správné sacharizace a teploty klérů a sirobů;
- správná alkalizace sirobů a cukrovin;
- prevence vzniku barevných látek;
- vysoká výtěžnost krystalů z cukrovin při svařování;
- správné dělení sirobů při afinaci a jejich použití ve schématu;
- dokonalá afinace s vysokou výtěžností pro:
 - meziproduktový cukr 80 %;
 - zadinový cukr 72 %;
- co nejjednodušší výrobní schéma a nejmenší číslo převáčky;
- dodržování zásad hygieny a sanitace;
- dodržení minimálních ztrát a výroby melasy.

Příčiny **ztrát polarizačního cukru** při svařování a zpracování cukrovin:

- chemický rozklad sacharosy,
- mikrobiální činnost,
- tepelný rozklad,
- nesprávné technologické zákroky.

Klíčové indikátory a doporučené hodnoty vybraných technologických parametrů na úseku varny

Klíčové indikátory výkonnosti a doporučené hodnoty vybraných technologických parametrů, které uvádí DE BRUIJN (6) pro technologický úsek krystalizace, jsou uvedeny v tab. II.

Literatura

1. BUBNÍK, Z.: Základy krystalizace. In BUBNÍK, Z. ET AL.: *Nové směry v technologii cukru*. VŠCHT Praha a VUC Praha, 2006.
2. GEBLER, J.: Odstředování cukru. In BUBNÍK, Z. ET AL.: *Nové směry v technologii cukru*. VŠCHT Praha a VUC Praha, 2006.
3. KADLEC P. ET AL.: *Přednášky z Technologie cukru pro bakalářské a magisterské studium*. FPBT VŠCHT Praha, 2022.
4. KMÍNEK, M.; KADLEC, P.; ULRICH, V.: Řízení diskontinuálního zrníče při svařování cukrovin. In KADLEC, K. (ED.) ET AL.: *Měření a řízení chemických, potravinářských a biotechnologických procesů. Díl II. Řízení technologických procesů*. Key Publishing Ostrava, 2017.
5. VAVRINECZ, G.: Formation and composition of beet molasses, I – the equation for solubility. *Sugar Tech Rev.*, 6, 1978, s. 117–129.
6. DE BRUIJN J. M.: Key performance indicators and set-points in sugar beet processing). *Sugar Ind.*, 146, 2021 (5), s. 272–283.