

SEPARÁCIA PREDČEROVACIEHO KALU PRI EPURÁCII REPNEJ ŠŤAVY

V. TIBENSKÝ, Z. KOHNOVÁ

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

V tejto práci sa zapodievame separáciou predčerovacieho kalu. Navrhovaná metóda, ktorá je kombináciou progresívneho predčerenia $D-V$, ako aj simultánneho čerenia a saturácie uskutočnenej pri alkalite druhej saturácie, umožní pri celkovej spotrebe vápna 0,45 g $\text{CaO}/100$ ml difúznej šťavy ekonomickú separáciu predčerovacieho kalu za použitia dekantácie a vákuovej filtrácie. Navrhovanou metódou sa pri malej spotrebe vápna dosiahne odstránenie najväčšieho podielu repných koloidov, ktoré sú hlavnou zábranou priameho použitia ionexov na čistenie repnej šťavy. Separovaný kal má trikrát väčší obsah organických látok než kal prvej saturácie. Preto ho možno použiť ako krmný uhlíčan vápenatý s bohatším obsahom organických látok a P_2O_5 .

Ak sa majú organické látky difúznej šťavy a jej niektoré minerálne zložky využiť na krmné účely, je potrebné získať ich v čo najkoncentrovanejšej forme.

Možno to dosiahnuť napr. koaguláciou v kyslej oblasti pri pH 3—3,5, ako vyplýva z prác Vašátkových [1], Smoleňského [2] a z práce D. Ivančenka, V. Zerkaleja [3] atď. Separáciu organických látok z difúznej šťavy kyslou koaguláciou nemožno dobre uskutočniť v praxi pre nebezpečenstvo inverzie sacharózy a pre ťažkosti so separáciou tejto zrazeniny.

Iná možnosť spočíva v použití vápna. Týmto problémom sa zapodieval rad bádateľov [4—16]. Jedine prakticky schodnou metódou sa ukázala separácia koloidov z repnej šťavy, vyzrážaných malou prísadou vápna jednorazovým predčerením a najmä progresívnym predčerením $D-V$, ktoré dáva najlepšie výsledky [1].

Niektoré z týchto metód boli vyskúšané aj v praxi. Vo väčšine prípadov išlo o filtráciu koagulovaných koloidov kalolismi alebo o ich separáciu pomocou centrifúg. Vašátko [1] ukázal, že kal získaný progresívnym predčerením difúznej šťavy je možné bez mimoriadnych ťažkostí odfiltrovať na kalolisocho, pričom sa dokázalo, že samotným progresívnym predčerením možno dosiahnuť vysoký epuračný efekt vzhľadom na koloidy repnej šťavy. Farba filtrovanej šťavy a jej zavápnenie je však nevyhovujúce, takže treba túto šťavu podrobiť ďalšiemu čisteniu vápnom a kysličníkom uhličitým.

Značná pozornosť sa venovala aj stráviteľnosti organických látok v kale, najmä stráviteľnosti proteínov. Napríklad Sázaravský, Šandera a Růžička [9] zistili, že dusíkaté látky predčerovacieho kalu sú asi zo 60 % stráviteľné.

Z celého radu navrhovaných metód je zaiste zaujímavá štúdia W. Žera [15], ktorý odporúča predčerovaciu zrazeninu, získanú jednorazovou prísadou vápna, odfiltrovať vrstvou vysladených rezkov, resp. navrhuje kalovú suspenziu zavádzať do stredného člena difúznej batérie.

V prípade, ak chceme predčerenú štavu filtrovať otáčavými filtrami, treba predovšetkým predčerovaciu zrazeninu zahustiť. Dá sa to dosiahnuť dvoma spôsobmi. Možno použiť alebo centrifúgy, alebo dekantáciu. Centrifúgy už skorej použili u nás s úspechom Kommers a Cuker [14] (centrifúga typu Sharpless). Z novších prác treba spomenúť štúdiu E. Trojeho [12] a najmä prácu E. Horna [13], ktorý pomocou tanierovej centrifúgy dosiahol až dvadsaťnásobné zahustenie predčerovacieho kalu.

Dekantáciou, ktorá predstavuje oveľa jednoduchšiu technologickú operáciu, dosiahol sa doteraz len veľmi nízke zahustenie predčerovacieho kalu. Napríklad Blanke [16] pri svojej metóde dosiahol pomocou dekantácie zahustenie v pomere 1 : 3.

V literatúre nebol dosiaľ opísaný pracovný postup, ktorým by sa okrem dobrých filtračných vlastností získali aj vynikajúce sedimentačné vlastnosti častíc predčerovacieho kalu. Dekantácia predčerenej štavu zostáva teda nevyriešeným problémom.

Sme toho názoru, že separácia predčerovacieho kalu má význam v tom prípade, ak chceme predbežne odstrániť koloidy repnej štavu pred priamym použitím ionexov na jej čistenie, resp. ak chceme získať krmný kal s väčším obsahom organických látok a niektorých minerálií, než má kal prvej saturácie.

Našou úlohou bolo vypracovať metódu izolácie organických látok, najmä koloidov repnej štavu, ktorá by pri malej spotrebe vápna umožnila separovať predčerovací kal dekantáciou a vákuovou filtráciou.

Experimentálna časť

Analytické metódy

Pokiaľ sa inak neuvádza, cukrovarnícke rozboru sa vykonali podľa *Jednotných analytických cukrovarníckych metód* [17].

Koloidy boli stanovené metódou A. V. Dumanského a S. E. Charina [18]. V zrazenine koloidov bol *celkový dusík* stanovený za použitia selénového katalyzátora (N_K). Ukázalo sa, že dusík stanovený týmto spôsobom je lepším kritériom pre stanovenie dusíka koagulovateľného pri epurácii štavu než stanovenie tanínového dusíka.

Tanínový dusík sme stanovili metódou V. Staněka a J. Vondráka [19].

Filtračné číslo sme stanovili mikrofiltrom podľa Dědka a Ivančenko [20].

Sedimentáciu kalových častíc sme sledovali v 1000 ml odmernom valci o výške asi 32 cm. Odmerný valec sme plnili kalnou štavou o teplote 70 °C. V priebehu sedimentácie nebola štava temperovaná.

Stráviteľný dusík bol stanovený pepsínovou skúškou [26] bežne používanou v krmovinárstve.

Saponíny boli stanovené na základe ich hemolytického účinku [27].

P_2O_5 bol stanovený molybdenovou metódou.

Uhlíčitý a fosfatový popol v kaloch bol vypočítaný zo stanovenia síranového popola, z obsahu P_2O_5 a zo straty žiňaním pri 1000 °C.

Výsledky a diskusia

Obsah proteínov v predčerovacom kale závisí od zloženia repnej šťavy a od predčerovacej dávky vápna. Dávku vápna nemožno redukovať až na optimálnu prísadu vápna na predčerenie; treba totiž brať ohľad na filtračné a sedimentačné vlastnosti kalu, ktoré tak isto závisia od dávky vápna a najmä od spôsobu jeho aplikácie.

Ak chceme dosiahnuť dobrú filtráciu a sedimentáciu kalových častíc, predčerovacia zrazenina má mať v zmysle Poiseuillovho a Stokesovho zákona tieto vlastnosti:

1. kalové častice majú mať čo najväčší priemer (rozmer),
2. ich špecifická váha má byť čo najväčšia,
3. kalové častice majú byť čo najmenej hydratované.

1. Separácia kalu po progresívnom predčerení ($D-V$) repnej šťavy

Progresívnou prísadou vápna získame hrubozrnnú a kompaktnú zrazeninu repných necukrov. Vašátko [1] to vysvetľuje tak, že pri progresívnom predčerovaní koagulujú repné koloidy v tzv. „metastabilnej oblasti presýtenia“. Dědek [21] vidí veľký účinok progresívnej prísady vápna v porovnaní s jednorazovou prísadou predovšetkým vo výmenných vlastnostiach repných koloidov. Pri veľmi pomalom pridávaní hydroxydu vápenatého môžu sa ióny Ca^{2+} viazať na funkčné skupiny repných koloidov v celej makromolekule a uvoľňovať ióny alkálií, resp. aj vodíkové ióny. Tak vzniká málo hydratovaná kompaktná zrazenina. Pri jednorazovom čerení prebehne táto výmena iba na povrchu koloidov a nedôjde k ďalšiemu prístupu iónov Ca^{2+} k okludovaným aktívnym skupinám. Rezultuje objemná hydratovaná zrazenina, citlivá na peptizačný účinok prostredia.

Pokusy uskutočnené v prevádzkovom meradle dokázali, že predčerovaciu zrazeninu možno bez väčších ťažkostí filtrovať kalolismi [1]. V prípade, že chceme na separáciu predčerovacieho kalu použiť vákuové filtre, treba kal vopred zahustiť dekantáciou.

Z Vašátkových prác [1] je známe, že vyššia teplota pri progresívnom predčerení priaznivo ovplyvňuje filtráciu kalnej saturovanej šťavy. Tie isté skúsenosti uvádza vo svojej práci Hojdem [22]. Preto sme sa najprv zaoberali vyšetrením vplyvu teploty progresívneho predčerenia na filtráciu a sedimentáciu predčerovacieho kalu.

Meranie sme vykonali jednak na kontinuítnej čistiackej stanici cukrovare Klobuky v Čechách, jednak na malom diskontinuitnom pokusnom zariadení v cukrovare v Seredi.

V cukrovare v Klobukoch sa difúzna šťava predčerovala v kolóne Dolinek—Kořán, ktorej konštrukcia plne nevyhovuje podmienkam pre progresívny vzrast alkality. Pri sledovaní vplyvu teploty bola doba predčerovania vo všetkých prípadoch rovnaká, a to ca 15 minút.

Výsledky merania, uvedené na diagrame 1, svedčia o značnom vplyve teploty predčerovania na rýchlosť filtrácie, ktorá je nepriamo úmerná filtračnému číslu (Fč). Objem sedimentu v priebehu 30 minút kolísal nezávisle od teploty predčerenia medzi 39—54 %.

Na malom pokusnom zariadení v cukrovare v Seredi mohli sme pre každú pracovnú teplotu voliť vhodnú dobu predčerenia a dodržať pozvoľný rovnomerný vzostup alkality. Pri vyššej teplote skrátili sme dobu progresívnej prísady vápna. Meralo sa pri teplote 62 °C a 86 °C. Dosiahnuté výsledky v porovnaní s prácou na čeriackej kolóne boli lepšie z toho dôvodu, že bolo možné presne dodržať optimálne podmienky predčerenia. Stredné

hodnoty merania uvádzame v tab. 1. Na rozdiel od prvého prípadu dalo progresívne predčerenie, vykonané pri vyššej teplote, okrem zlepšenia filtrácie aj menší objem sedimentu.

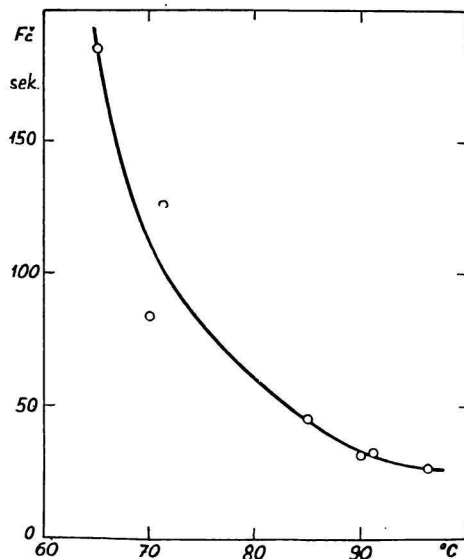


Diagram 1. Filtrácia progresívne predčerenej šťavy v závislosti od teploty predčerenia.
na úsečke: teplota progresívneho predčerenia v °C
na poradnici: filtračné číslo (Fč) v sekundách

Tabuľka 1

Teplota predčerovania	°C	62	86
Doba predčerovania	min.	20	10
Alkalita predčerenej šťavy	% CaO	0,28	0,28
Teplota filtrácie a dekantácie	°C	60	70
Filtračné číslo (Fč)	sek.	76,9	27,6
Počiatočná sedimentačná rýchlosť	cm/min.	0,4	0,8
Sediment po 30 minútach	% obj.	56,4	44,5

Z uvedených pokusov vyplýva, že predčerovací kal možno pomerne ľahko odfiltrovať len v tom prípade, ak progresívne predčerenie $D-V$ prebieha pri vyššej teplote. Naproti tomu celkom nedostačujúce sedimentačné vlastnosti predčerovacej zrazeniny vylučujú možnosť hospodárneho zahustenia kalu dekantáciou.

2. Saturácia nefiltrovannej predčerenej šťavy kyslíčnikom uhličitým

Predčerená šťava má pomerne vysokú alkalitu (asi 0,30 % CaO), ktorá v roztoku sacharózy pôsobí peptizačne na vyzrážané koloidy, udržuje ich značne hydratované, a preto aj špecifická váha kalových častíc je pomerne malá.

V priebehu saturácie vápnom čerenej šťavy kyslíčnikom uhličitým postupne znižujeme alkalitu čerenej šťavy, pričom sa tvoria častice uhličitanu vápenatého, ktoré umožňujú odfiltrovanie koagulovaných repných koloidov. Súčasne s poklesom alkality znižuje sa peptizačný účinok alkalického roztoku sacharózy; častice kalu sú menej hydratované. Pri optimálnej alkalite prvej saturácie dosiahneme potom dobrú sedimentáciu a filtráciu kalnej saturovanej šťavy.

Z uvedených dôvodov sme preto skúšali vplyv saturovania nefiltrovannej predčerenej šťavy na filtráciu a sedimentáciu predčerovacieho kalu. Meralo sa: 1. s lisovanou repnou šťavou, 2. s laboratórne pripravenou difúznou šťavou, 3. s difúznou šťavou z prevádzky cukrovaru. Šťavy sme spracovali výlučne pri 85 °C, ako to vyplynulo z predchádzajúcich poznatkov.

Výsledky merania uvádzame v tab. 2 a v tab. 3, kde Fč = filtračné číslo; sed. = objemové percento sedimentu po 30 minútach; v = počiatočná sedimentačná rýchlosť v cm

Tabuľka 2.

Druh šťavy	Surová šťava			Predčerená šťava			Predčerená šťava saturovaná CO ₂		
	S	čistota	N _T /100 P	alk.	Fč	sed.	alk.	Fč	sed.
	°Bg	Q	mg	% CaO	sek.	% obj.	% CaO	sek.	% obj.
lisovaná repná šťava	17,9	89,9	289	0,34	162,0	60,4	0,070	195,0	63,5
							0,040	68,0	52,0
							0,025	63,2	45,3
laboratórna difúzna šťava	18,2	90,8	168	0,32	42,1	45,0	0,088	57,5	75,0
							0,019	36,1	34,0

za 1 min.; N_T = tanínový dusík; N_K = dusík stanovený v koloidoch difúznej šťavy; N_T a N_K = miera bielkovinového dusíka. Koloidy sme stanovili podľa Dumanského a Charina [18].

Z výsledkov vyplýva, že vysaturovanie kalnej predčerenej šťavy na alkalitu prvej saturácie (t. j. ca 0,08 % CaO) neprinieslo zlepšenie filtrovateľnosti a sedimentácie. Ak však pokračujeme v saturácii až na alkalitu II. saturovanej šťavy, t. j. v cukrovarníckom slova zmysle šťavu silne presaturujeme, zlepši sa podstatne filtrovateľnosť a sedimentácia kalových častíc. Nastala dehydratácia kalových častíc a súčasne vzrast ich špecifickej

Tabuľka 3

Továrenská difúzna šťava				Po predčerení saturovaná CO ₂			
S	čistota	koloidy na 100 P	N _K /100 P	alk.	Fč	sed.	v
°Bg	Q	g	mg	%CaO	sek.	% obj.	cm/min.
18,3	90,1	—	—	0,075 0,023	31,2 25,8	40,0 18,0	0,8 2,9
16,8	89,8	2,76	76,8	0,013	13,0	15,0	4,1
16,7	89,8	2,91	67,7	0,020	20,0	17,0	2,9

váhy vplyvom vytvoreného uhličitanu vápenatého. Filtrovateľnosť a sedimentácia kaľových častíc bola tým lepšia, čím menej koloidov mala východisková šťava.

Mnohými pokusmi [23], ktoré uverejníme v ďalšej práci, sme sa presvedčili, že ani radikálnym presaturovaním nedochádza k žiadnej podstatnej peptizácii vykoagulovaných koloidov, ak bola repná šťava progresívne predčerená pri vyššej teplote. Na druhej strane prechádzajú však do roztoku farbivá, takže odfiltrovaná šťava sa sfarbila do tmava.

3. Efekt epurácie predčerenej šťavy po vysaturovaní na alkalitu druhej saturácie

Efekt epurácie môžeme dobre posúdiť podľa množstva odstránených koloidov, prípadne dusíkatých látok, a to porovnaním rozborov surovej repnej šťavy a vyčistenej šťavy.

Tabuľka 4

Repná šťava			lisovaná	laboratórna difúzna	továrenská difúzna
Surová šťava	Dusík N _C /100 P	mg	704	440	517
	Tanínový dusík N _T /100 P	mg	289	168	91
	Koloidy/100 P	g	—	—	2,25
	Sulfátový popol/100 P	g	—	—	2,44
Predče- rená šťava	Alkalita	% CaO	0,34	0,32	0,27
	Úbytok N _C	% N _T	75,6	56,2	63,7
Predče- rená šťava vysatu- rovaná	Alkalita	% CaO	0,025	0,019	0,023
	Úbytok N _C	% N _T	78,6	66,5	77,2
	Úbytok koloidov	%	—	—	46,2
	Zavápnenie CaO/100 P	g	—	—	0,086
	Sulfátový popol/100 P	g	—	—	2,59

Repná šťava bola progresívne predčerená pri 85 °C a vysaturovaná na alkalitu druhej saturácie. Priemerné hodnoty príslušných rozborov uvádzame v tab. 4. Úbytok celkového dusíka N_C je vo všetkých prípadoch väčší po vysaturovaní na alkalitu druhej saturácie než pri samotnom progresívnom predčerení. Toto pozorovanie možno vysvetliť adsorpciou dusíkatých látok na uhličitan vápenatý. Úbytok koloidov je zhruba 46 %. (V prípade, že sme spracovali lisovanú repnú šťavu, úbytok koloidov bol až 67 %.)

Množstvo koloidov, ktoré zostáva v šťave po opísanom čistiacom postupe, je iba omálo väčšie ako v normálne vyčistenej šťave po použití 1,5–2 % CaO na repu. Ak prepočítame údaje A. V. Dumanského a S. E. Charina o obsahu koloidov v šťavách ukrajinských cukrovarov, zistíme, že napr. v „mokrom“ ročníku sa odstránilo ca 60 % koloidov, zatiaľ čo v „suchom“ ročníku ca 47 %. Popoloviny sa uvedeným zákrokom neodstránili. Sú oniečo vyššie ako v difúznej šťave; farba šťavy je pomerne tmavá.

Zavápnenie je vyššie ako pri bežne čistenej šťave, ale aj tak sa pohybuje v medziach hodnôt obvyklých v závodoch na Slovensku.

Z uvedených dôvodov treba filtrovanú šťavu po separácii predčerovacieho kalu ďalej čistiť vápnom a kyslíčnikom uhličitým, i keď separáciu koloidov repnej šťavy môžeme považovať za dostačujúcu.

4. Simultánne čerenie a saturácia pri alkalite druhej saturácie, vykonané po progresívnom predčerení D—V

Dobrá filtrovateľnosť a sedimentáciu kalu podmieňuje prítomnosť určitého minimálneho množstva častíc $CaCO_3$ vhodnej veľkosti a štruktúry.

Veľkosť častíc $CaCO_3$ a ich štruktúra závisí od pracovnej teploty, od spôsobu saturácie, od alkality šťavy v priebehu samotnej saturácie a od koncovej alkality vysaturovanej šťavy. Rýchlou saturáciou napr. cukrovápnenného roztoku o veľkom presýtení $Ca(OH)_2$ získame veľmi malé častice. Uhličitý vápenatý sa tvorí cez komplex cukrokarbonátu vápenatého a cez gélovité $CaCO_3$. Týchto bude v zrazenine tým menej, čím nižšia bude alkalita v priebehu saturácie a koncová alkalita vysaturovania. V uvedených pokusoch sme už ukázali, aké významné zlepšenie filtrácie a sedimentácie možno dosiahnuť znížením alkality predčerenej šťavy až na alkalitu druhej saturácie, t. j. ca na 0,02 % CaO.

Najlepší rast kryštálov $CaCO_3$ umožní prostredie s najmenším presýtením roztoku iónmi Ca^{2+} a CO_3^{2-} , ktoré je pri pH ekvivalencie: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$. V saturovanej šťave je to práve pri pH blízkom pH druhej saturácie (Kohn, Vašátko [24]). Ak budeme teda vytvárať uhličitý vápenatý súčasným (simultánnym) čerením a saturáciou za dodržiavania pH, resp. alkality druhej saturácie, t. j. v oblasti minimálneho presýtenia obidvoch zložiek, získame pomerne veľké, dobre vyvinuté častice $CaCO_3$. Tieto častice nebudú obsahovať nijaké komplexy vápenatých solí s alkalickým roztokom sacharózy, nijaké voľné vápno, ani sacharáty atď., a preto budú vykazovať najlepšie filtračné vlastnosti. (Pozri napr. Kohn, Vašátko [28], Závodský, Veselý [29].)

Z priebehu Vašátkových koagulačných kriviek vidíme, že pri progresívnom predčerevaní ubúda zo šťavy pomerne rýchlo tanínový dusík, ktorý je mierou bielkovinového dusíka, až po prídavok ca 0,25 % CaO na 100 ml šťavy; ďalej je už jeho úbytok pomalý. Toto sme si overili pri progresívnom predčerevaní difúznej šťavy za rôznych teplôt. Difúzna šťava progresívne predčerená pri 85 °C len prísadou 0,25 % CaO a vysaturovaná na alkalitu 0,02 % CaO dáva síce dobre sedimentujúci kal, ktorý je však prakticky nefiltrovaťelný. Dávky vápna menšie než 0,25 % CaO nevyvolávajú už ani dostatočnú sedimentáciu kalových častíc.

Vychádzajúc z týchto úvah a pozorovaní, postupovali sme takto: Po progresívnom predčerení pri 85 °C dávkou 0,25 % CaO vykonali sme simultánne čerenie a saturáciu

pri alkalite 0,02 % CaO za použitia ďalších 0,20 % CaO. Schéma tohto postupu je vyznačená na diagrame 2. Priemerné výsledky pokusov s továrenskou difúznou šťavou uvádzame v tab. 5.

V tab. 5 opisujeme výsledky filtrácie a sedimentácie:

1. progresívne predčerenej difúznej šťavy pri spotrebe vápna 0,25 g/100 ml, vysaturovanej na alkalitu druhej saturácie,

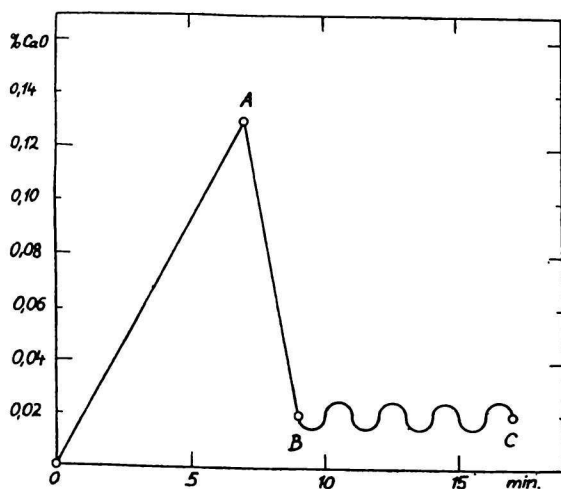


Diagram 2. Progresívne predčerenie $D-V$ a simultánne čerenie a saturácia pri alkalite druhej saturácie.

na úsečke: doba v minútach
na poradnici: alkalita filtrovanej šťavy % CaO

$\overline{OA}$ progresívne predčerenie $D-V$

$\overline{AB}$ saturácia predčerenej šťavy

$\overline{BC}$ simultánne čerenie a saturácia pri alkalite asi 0,02 % CaO

2. ako ad 1 pri celkovej spotrebe 0,45 g/100 ml,

3. progresívne predčerenej šťavy pri spotrebe 0,25 g/100 ml, ďalej simultánne čerenej a saturovanej pri alkalite druhej saturácie pri spotrebe 0,20 g/100 ml (celková spotreba vápna je 0,45 g CaO/100 ml).

Porovnaním výsledkov uvedených pracovných postupov dôjdeme k záveru, že progresívne predčerenie $D-V$ kombinované so simultánnym čerením a saturáciou pri alkalite druhej saturácie dáva najlepšie výsledky. Sedimentácia kalových častíc sa prakticky skončila už po 10 minútach, objem sedimentu je minimálny, filtrovateľnosť výborná. Zahusťovanie kalu dekantáciou je zhruba dvadsaťnásobné. Epuračný efekt posudzovaný podľa úbytku koloidov sa v porovnaní s uvedenými výsledkami nezmenil.

Tento pracovný postup, schematicky vyjadrený na diagrame 2, umožňuje dokonalú separáciu predčerovacieho kalu pomocou dekantácie a filtrácie na vákuových otáčavých filtroch. Navrhovaný pracovný postup je ekonomický a predčerovací kal možno separovať pri nízkej spotrebe vápna, t. j. pri spotrebe 0,45 g CaO/100 ml difúznej šťavy.

Tabuľka 5

Spôsob práce	Spotreba vápna g CaO/100 ml šťavy			Alkalita vysa- turovanej šťavy % CaO	Fč sek.	Sedimentačná rýchlosť cm/min.	Sediment % obj.	
	Predče- renie	Simul- tánne čerenie a satu- rácia	Celko- vá spo- treba				po 10 min.	po 30 min.
progresívne pred- čerenie pri 85 °C a vysaturovanie na alkalitu druhej saturácie	0,25	—	0,25	0,023	prak- tický nefil- truje	3,7	12,6	9,2
	0,45	—	0,45	0,020	19,8	3,7	23,3	16,1
progresívne pred- čerenie pri 85 °C a simultánne čere- nie a saturácia pri alkalite druhej saturácie	0,25	0,20	0,45	0,019	8,9	5,4	7,8	5,7
	Úbytok koloidov 48,9 % Úbytok dusíka koloidov 68,2 %							

Táto separácia predčerovacieho kalu, pri ktorej sa odstráni z difúznej šťavy najväčší podiel koloidných látok, môže mať význam najmä pre použitie ionexov na epuráciu repnej šťavy, lebo najväčšia časť koloidov, ktoré sú hlavnou zábranou priameho použitia ionexov na čistenie difúznej šťavy, je odstránená. Na rozdiel od zvyčajného spôsobu epurácie je spotreba vápna len 0,45 g CaO na 100 ml šťavy.

V prípade, že sa na ďalšiu epuráciu repnej šťavy nepoužijú ionexy, je potrebné málo vyhovujúcu kvalitu filtrovanej šťavy korigovať novou prísadou vápna a saturáciou kyslíčnikom uhlíčitým vo dvoch stupňoch. Pritom sa ukázala účinnou už prísada 0,2 % CaO. Ide najmä o zlepšenie farby, zníženie obsahu popolovín, resp. aj o zaväpnutie šťavy.

V zhode s prácou K. Smoleňského a F. Pollaka [25], ktorí sledovali adsorpciu na uhlíčitane vápenatom, zistili sme orientačnými pokusmi, že nie je účelné redukovať celkovú spotrebu vápna pod 1 %.

5. Využitie separovaného predčerovacieho kalu ako krmoviny

Podľa našich analýz obsahuje získaný predčerovací kal trikrát viac dusíka a P_2O_5 než bežný kal prvej saturácie. Napríklad v sušine obsahuje priemerne 1 % dusíka, t. j. ca 6 % surovej bielkoviny ($N \times 6,25$) a 3 % P_2O_5 . Stráviteľnosť dusíkatých látok v tomto kale sme na základe pepsínovej skúšky zistili pomerne vysokú (68—70 %), čo je v súhlase so zistením V. Sázarvského, K. Šanderu a A. Růžičku [9]. Obsah popolovín je vysoký, ca 70 % ($CaCO_3 + Ca_3(PO_4)_2$). Obsah saponínu v sušine kalu, stanovený na základe jeho hemolytického účinku, je menší než 0,1 %. (Analýzy vykonal inž. L. Stan-kovič z Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave.)

Na základe vykonaných analýz možno separovaný predčerovací kal, získaný uvedenou pracovnou metódou, odporúčať ako krmny uhlíčitán vápenatý namiesto mletého vápenca, resp. i namiesto bežného kalu prvej saturácie. Tento kal obsahuje totiž okrem hlavného podielu minerálnych látok trikrát väčší podiel organických látok vyvráždianých z difúznej šťavy než kal z prvej saturácie.

Súhrn

Pre filtráciu predčerovacieho kalu na vákuových otáčavých filtroch treba predčerovací kal vopred zahustiť. Zahustenie predčerovacieho kalu sa dosiaľ podarilo len pomocou špeciálnych odstrediviek, zatiaľ čo dekantácia, ktorá sama predstavuje oveľa jednoduchšiu technologickú operáciu, zostala doteraz celkom nevyriešená.

Vypracovali sme metódu separácie predčerovacieho kalu, ktorou sa pri celkovej spotrebe vápna 0,45 g CaO/100 ml difúznej šťavy dosiahnu veľmi dobré sedimentačné a filtračné vlastnosti kalových častíc, takže je možné ekonomicky separovať predčerovací kal dekantáciou a vákuovou filtráciou. Zahustenie kalu dekantáciou je až dvadsaťnásobné.

Metóda je kombináciou progresívneho predčerenia $D-V$, vykonaného prísadou vápna 0,25 g CaO/100 ml šťavy pri 85 °C, a simultánneho čerenia a saturácie pri alkalite druhej saturácie (0,02 % CaO) pri spotrebe ďalších 0,20 g CaO/100 ml.

Koloidy difúznej šťavy odstránime uvedeným pracovným postupom v rozsahu veľmi blízkom separácii koloidov pri bežnej epurácii repnej šťavy.

Separovaný predčerovací kal obsahuje trikrát viac surovej bielkoviny, iných organických látok a P_2O_5 , okrem 70 % populovín (prevažne $CaCO_3$), než kal prvej saturácie. Jeho obsah saponínu je menší než 0,1 % na sušinu. Podľa uvedených analýz možno predčerovací kal použiť ako krmny uhlíčitán vápenatý s trojnásobne vyšším obsahom organických látok, než má kal z prvej saturácie.

Štavu po separácii predčerovacieho kalu treba ďalej čistiť napr. čerením vápnom a saturáciou CO_2 , a to najmä pre tmavé zafarbenie a vysoký obsah populovín. Pritom je možné redukovať celkovú prísadu vápna na 1 % CaO.

Separácia predčerovacieho kalu má okrem získania krmneho kalu význam predovšetkým pre epuráciu repnej šťavy za použitia ionexov, pretože malou prísadou vápna (0,45 g CaO/100 ml) sa z repnej šťavy odstráni najväčšia časť koloidov, ktoré sú hlavnou zábranou priameho použitia ionexov na čistenie repnej šťavy.

Separácia predčerovacieho kalu pomocou dekantácie a vákuovej filtrácie predstavuje teda ekonomický spôsob predčistenia difúznej šťavy pred vlastným použitím ionexov.

СЕПАРАЦИЯ ОСАДКА ПО ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФЕКАЦИИ ПРИ
ОЧИСТКЕ СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА

В. ТИБЕНСКИЙ, З. КОНОВА

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой
Академии Наук в Братиславе

Выводы

При фильтрации осадка по предварительной defeкации при помощи барабанных вращающихся вакуумфильтров, является необходимым такой осадок предварительно сгустить. Сгущение осадка по предварительной defeкации до сих пор удалось осуществить при помощи специальных центрифуг, тогда как декантация, которая представляет более простую техническую операцию, осталась пока что невыработанной.

Мы проработали метод сепарации осадка по предdefeкации, при помощи которого можно получить при общей затрате извести 0,45 г. СаО на 100 мл. диффузионного сока осадок, который имеет хорошие седиментационные и фильтрационные качества, так что предоставляется возможным экономически сепаровать осадок по предdefeкации при помощи декантации и вакуумфильтрации. Сгущение осадка при помощи декантации увеличивается почти в 20 раз.

Метод представляет комбинацию прогрессивной предварительной defeкации Д—В, который проводится придачей извести в количестве 0,25 г. СаО на 100 мл. сока при 85 °С и одновременной defeкации и сатурации, проведенных при щелочности второй сатурации (0,02 % СаО), при затрате дальших 0,20 г. СаО/100 мл.

Коллоиды диффузионного сока удаляются этим способом в степени близкой удалению коллоидов при обыкновенном способе очистки свекловичного сока. Сепарованный осадок по предdefeкации содержит в три раза больше белковых веществ, и других органических соединений и P_2O_5 кроме 70 % золы (главным образом $CaCO_3$), чем фильтпрессная грязь после первой сатурации. Содержание сапонина в нем является меньшим, чем 0,1 %, в пересчете на сухие вещества. На основании приведенных анализ предоставляется возможным применить осадок по предdefeкации как кормовой углекислый кальций, который содержит в три раза больше органических веществ, чем фильтпрессная грязь после первой сатурации.

Сок по сепарации осадка предварительной defeкации необходимо чистить далее напр. defeкацией известью и сатурацией CO_2 , главным образом из за темной окраски и высокого содержания золы. При этом является возможным сократить общее количество придачи извести на 1 % СаО.

Сепарация осадка предdefeкации имеет значение главным образом, кроме получения кормового осадка, при очистке свекловичного сока ионообменниками, так как малой придачей извести (0,45 г. СаО на 100 мл.) удаляется из диффузионного сока большая часть коллоидов, которые являются главной причиной затруднений прямого применения ионообменников при очистке свекловичного сока.

Сепарация осадка по предварительной defeкации при помощи декантации и фильтрации под разрежением представляет поэтому экономический способ предварительной очистки диффузионного сока перед собственно применением ионообменников.

Поступило в редакцию 11. 7. 1957 г.

SEPARATION DES SCHLAMMS AUS DER VORSCHIEDUNG BEI DER
EPURATION DES RÜBENSAFTS

V. TIBENSKÝ, Z. KOHNOVÁ

Abteilung Glyzide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Filtration des Schlamms aus der Vorscheidung auf rotierenden Vakuumfiltern ist es notwendig, diesen Vorscheidungsschlamm vorher einzudicken. Das Eindicken dieses

Vorscheidungsschlamm gelang bisher nur mit Hilfe von Spezialzentrifugen, während die Dekantierung, welche an sich eine weit einfachere technologische Operation darstellt, bisher im ganzen ungelöst geblieben ist.

Die Autoren haben eine Methode der Separation des Vorscheidungsschlammes ausgearbeitet, mittels welcher bei einem Gesamtverbrauch an Kalk von 0,45 g CaO/100 ml Diffusionssaft sehr gute Sedimentations- und Filtrationseigenschaften der Schlammteilchen erzielt werden, so dass es möglich ist, in ökonomischer Weise den Vorscheidungsschlamm durch Dekantation und Vakuumfiltration zu separieren. Das Eindicken des Schlammes kann bis auf einen 20-fachen Wert ermöglicht werden.

Diese Methode stellt eine Kombination der progressiven Vorscheidung $D-V$ dar, welche durch einen Zusatz von Kalk u. zw. 0,25 g CaO/100 ml Saft bei 85 °C durchgeführt wird, und der simultanen Scheidung und Saturation, welche bei der Alkalität der zweiten Saturation (0,02 % CaO) bei einem Verbrauch von weiteren 0,20 g CaO/100 ml vorgenommen wird.

Die Kolloide des Diffusionssaftes werden durch dieses Arbeitsverfahren in einer der Separation der Kolloide bei der üblichen Eputation von Rübensaft sehr naheliegenden Stufe beseitigt. Der separierte Vorscheidungsschlamm enthält dreimal mehr rohe Eiweissstoffe und anderer organischer Stoffe und P_2O_5 neben 70 % Aschebildnern (vorwiegend $CaCO_3$), als der Schlamm der ersten Saturation. Sein Saponingehalt ist geringer als 0,1 %, berechnet auf die Trockensubstanz. Nach den obenangeführten Analysen ist es möglich, den Vorscheidungsschlamm als für Futterzwecke geeignetes Calciumcarbonat mit einem dreifach höheren Gehalt an organischen Stoffen, als dies beim Schlamm aus der ersten Saturation der Fall ist, zu verwenden.

Der nach der Separation des Vorscheidungsschlammes erhaltene Saft muss notwendigerweise weiter gereinigt werden, z. B. durch Scheidung mit Kalk und Saturation mit CO_2 , u. zw. vornehmlich infolge seiner dunklen Färbung und des hohen Gehalts an Asche. Dabei kann der Gesamtzusatz an Kalk bis auf 1 % CaO reduziert werden.

Die Separation des Vorscheidungsschlammes besitzt ausser der Gewinnung eines Futterschlammes vor allem für die Eputation des Rübensaftes unter Verwendung von Ionenaustauschern Bedeutung, denn durch einen kleinen Kalkzusatz (0,45 g CaO/100 ml) wird aus dem Rübensaft der grösste Teil der Kolloide entfernt, welche das Haupthindernis einer direkten Verwendung von Ionenaustauschern für die Reinigung des Rübensaftes darstellen.

Die Separation des Vorscheidungsschlammes mittels Dekantation und Vakuumfiltration stellt demnach ein ökonomisches Verfahren der Vorreinigung des Diffusionssaftes vor der eigentlichen Verwendung der Ionenaustauschern dar.

In die Redaktion eingelangt den 11. 7. 1957

LITERATÚRA

1. Vašátko J., *Čistenie repnej šťavy*, Bratislava 1950. — 2. Smoleński K., *Prace centralnego laboratorium cukrowniczego*, Warszawa 1928—1931; *Gaz. Cukrow.* 68, 545 (1931). — 3. Ivančenko D., Zerkalej V., *Listy cukrovar.* 65, 57 (1948—1949). — 4. Stohmann F., Schander A., *Die Zuckerfabrikation*, Berlin 1912, 348. — 5. Kowalski K., *Z. Ver. Dtsch. Zuckerind.* 72, 542 (1922). — 6. Vytopil Z., *Listy cukrovar.* 40, 187 (1921—1922). — 7. Staněk V., *Listy cukrovar.* 40, 203 (1921—1922). — 8. Friedrich J., *Listy cukrovar.* 47, 590 (1928—1929); 48, 75 (1929—1930); 49, 11, 422 (1930—1931). — 9. Sázauský V., Šandera K., Růžička A., *Listy cukrovar.* 49, 287 (1930—1931). — 10. Claa-

sen H., Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. 68, 191 (1918); 69, 57 (1919); Cbl. Zuckerind. 45, 98 (1937).

11. Hamous J., Listy cukrovar. 56, 44 (1937—1938). — 12. Troje E., Cbl. Zuckerind. 48, 802 (1940). — 13. Horn E., Spengler O., Böttger S., Dörfeldt W.; cit. *Technologie des Zuckers*, Hannover 1955, 231. — 14. Kömmers K., Cuker K., Patent 636—28/15. 9. 1930; cit. Listy cukrovar. 49, 134 (1930—1931); pozri aj W. Žero [15]. — 15. Žero W., Prace G. I. P. R. I. S., I, č. 2, 1; Gaz. Cukrow. 89, 147, 209 (1949). — 16. Blanke F., Zucker 5, 258 (1952). — 17. *Jednotné analytické metódy — cukrovarnícke suroviny, výrobky a pomocné látky* — M. P. P., Praha 1953. — 18. Dumanskij A. V., Charin S. E., *Vlivanije kolloidov na processy sacharovarenija*, Kijev 1950. — 19. Staněk V., Vondrák J., Listy cukrovar. 40, 97, 545 (1921—1922). — 20. Dědek J., Sucr. Belge 69, 73 (1949—1950).

21. Dědek J., Ivančenko D., Listy cukrovar. 54, 329 (1935—1936). — 22. Hojdem B., Listy cukrovar. 69, 258 (1953). — 23. Kohnová Z., Tibenský V., práca pripravená do tlače. — 24. Kohn R., Vašátko J., Chem. zvesti 11, 84 (1957). — 25. Smoleňski K., Pollak F., Sucr. Belge 63, 181, 202, 221 (1939—1940). — 26. Koudela S., *Směrnice pro sestavování krmných plánů*, Brno 1947; Malkomesius E., Nehring K., Claus G., Kummer H., *Die Untersuchung von Futtermitteln*, Berlin 1951. — 27. Bauer K. H., Moll H., *Die organische Analyse*, Leipzig 1954. — 28. Kohn R., Vašátko J., Listy cukrovar. 71, 283 (1955). — 29. Závodský L., Veselý V., Listy cukrovar. 72, 209 (1956).

Došlo do redakcie 11. 7. 1957