

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА, НАКОПЛЕННОГО НА САХАРНЫХ ЗАВОДАХ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

С.Т.ЧЕРИКОВ, А.А. АБДЫКАЛЫКОВ,
А.Б.ОМУРЗАКОВА
E.mail. ksucta@elcat.kg

Кыргыз Республикасындагы кант чыгаруучу заводтордон чыккан акиташ кошулмасы бар калдыктардын пайда болуусу жана чогулуп калган көлөмүн аныктоо териштирилди.

Анализируется кинетика образования и определения объема фильтрационного осадка, накопленного на сахарных заводах Кыргызской Республики.

Analyzed the kinetics of formation and determine the amount accumulated in the filter cake sugar mills of the Kyrgyz Republic.

Фильтрационный осадок представляет собой густую, липкую массу, трудно транспортируемую. Он образуется при взаимодействии несахаров диффузионного сока с известью и диоксидом углерода (CO₂) /1, 2, 4, 5/.

Для извлечения сахара из свеклы диффузионным способом свекле необходимо придать вид стружки. Толщина нормальной стружки составляет 0,5-1 мм. Из свеклы в диффузионный сок переходит около 98 % сахарозы и до 80 % растворимых несахаров. Кроме того, в диффузионном соке содержится 1,5-3 г/л мезги. Диффузионный сок, освобождаясь от мезги на ротационной пульполовушке типа ПР-25/30, направляется на известково-углекислотную очистку /2, 5/.

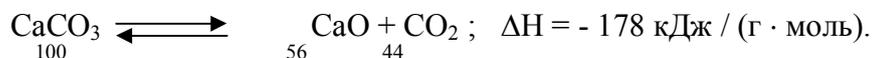
Известь и диоксид углерода (сатурационный газ) получают непосредственно на сахарном заводе, обжигая известняковый камень в вертикальных известково-газовых печах. Известняковый камень и топливо подают сверху, известь отбирают снизу, а сатурационный газ – из верхней части печи.

Известковый камень (известняк) представляет собой осадочную горную породу, образовавшуюся в результате осаждения раковин. Известняк имеет крупнокристаллическое строение, отличается большой плотностью и прочностью на сжатие, малой пористостью, почти не впитывает влагу и при обжиге незначительно изменяется в объеме. Плотность известняка 2,4...2,9 т/м³. Для обжига известняка чаще всего используют твердое топливо: кокс или антрацит марок АО и АК.

Состав известнякового камня должен быть согласно техническим условиям следующим (в % к массе сухих веществ): карбонат кальция, не менее 93,0; карбонат магния, не более 2,5; оксид железа и алюминия, не более 1,5; оксид калия и натрия, не более 0,25; сернокислый кальций, не более 0,25; кремниевые кислоты и нерастворимые в HCl примеси, не более 2,5.

На всех сахарных заводах Кыргызской Республики с производительностью 3 тыс. т переработки свеклы в сутки обжиг известняка проводят в известково-газовых печах

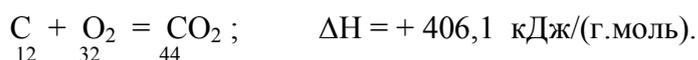
производительностью 100 т печной извести в сутки. Печь по вертикали делится на три зоны: подсушки, нагрева шихты и выделения летучих веществ; обжига известняка; охлаждения извести. В зоне подсушки и нагрева шихты известняк подсушивается и нагревается теплом печных газов до 850...900 °С (температуры диссоциации CaCO₃). В зоне обжига карбонат кальция разлагается на оксид кальция и диоксид углерода с поглощением тепла извне (эндотермическая реакция):



Температура известняка в конце зоны обжига достигает 1150 °С, а затем в зоне охлаждения известь охлаждается до 200 °С.

Карбонат кальция в известняке при обжиге разлагается от поверхности в глубь куска. Поэтому известковый камень после дробления сортируют по размеру на фракции и фракции обжигают отдельно. По стехиометрическому уравнению из 100 кг CaCO₃ образуется 56 кг CaO. А на 100 кг CaO потребуется (100 · 100) : 56 = 178,6 кг полностью диссоциирующего CaCO₃. При полноте обжига 90 % и содержании в известняке 93 % CaCO₃ физический расход известняка составит 178,6 (100/90)(100/93) = 213,3 кг. При использовании на очистку диффузионного сока 2,5 % к массе свеклы CaO расход известняка будет 213,3 · (2,5/100) = 5,3 % к массе свеклы.

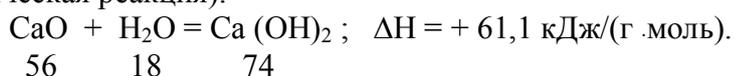
Масса диоксида углерода, отбираемого из печи, складывается из 44 кг, полученных от разложения 100 кг CaCO₃, и количества, образующего при сгорании 9 кг условного топлива.



Если принять, что в антраците содержится 83 % углерода, то в 9 кг будет 9 · 0,83 = 7,5 кг углерода, который при сгорании дает 7,5 · (44 / 12) = 27,5 кг диоксида углерода. Всего на 100 кг CaCO₃ будет получено 44 + 27,5 = 71,5 кг CO₂.

При сатурировании сока, когда известь превращается в CaCO₃, на 100 кг CaCO₃ будет израсходовано 44 кг CO₂.

Для гашения выходящая из печи известь подаются в известегаситель промой или вода. При этом выделяется большое количество теплоты (экзотермическая реакция).



Гашение извести длится 15-20 мин. Из известегасителя выходит известковое молоко, представляющее собой суспензию Ca(OH)₂ плотностью 1,19-1,2 г/см³ с большим содержанием песка и грисса (пескообразного известкового осадка, образующегося из перепала). Поэтому известковое молоко в специальной установке очищается от песка, а потом расходуется на очистку диффузионного сока. На нагнетательном трубопроводе известкового молока устанавливают активатор, состоящий из двух или трех модулей-диффузоров, представляющих собой конус типа Вентури с регулируемой щелью на входе в конус. При течении известкового молока через щель возникают кавитационные процессы, во время которых твердые частицы известкового молока интенсивно измельчаются. При этом реагентная активность известкового молока повышается на 10 %, на столько снижается и расход извести.

Диффузионный сок – поликомпонентная система. Он содержит сахарозу и несахара, представленные растворимыми белковыми, пектиновыми веществами и продуктами их распада, редуцирующими сахарами, аминокислотами, слабыми азотистыми основаниями, солями органических и неорганических кислот. Все несахара в большей или меньшей мере препятствуют получению кристаллической сахарозы и увеличивают потери сахарозы с мелассой. Поэтому одной из важнейших задач технологии

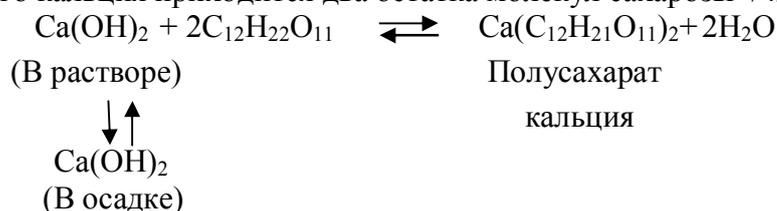
сахарного производства является максимальное удаление несахаров из сахарных растворов. Для решения этой задачи применяются физико-химические процессы очистки /2/.

Несахара диффузионного сока различны по химической природе и в силу этого обладают широким спектром физико-химических свойств, что обуславливает различную природу реакций, приводящих к удалению их из сока. При использовании в качестве реагентов для очистки гидроксида кальция и диоксида углерода осуществляются реакции коагуляции, осаждения, разложения, двойного обмена, гидролиза, адсорбции и ионообмена. Эти мероприятия направлены на решение двух основных задач: повышение общего эффекта очистки сока и сокращение расхода реагентов. Очищенный в пульполовушках от мезги диффузионный сок поступает в подогреватели для нагрева до температуры (85-90) °С и затем направляется в котел прогрессивной преддефекации. В последнюю секцию вводится известковое молоко $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве (0,2-0,3) % к массе свеклы, обеспечивающее выход сока из него с рН 10,8-11,6. На преддефекации, где сок достигает метастабильного состояния рН 8,5-9,5, вводится вся сгущенная суспензия сока II сатурации, а также 150 % к массе свеклы сока I сатурации (нефильтрованного). Холодная преддефекация (температура до 50 °С) длится 20-30 минут, теплая (температура 50-60 °С) – 15 минут. Из преддефекатора сок без подогрева поступает в аппарат на холодную (теплую) основную дефекацию, где смешивается с известковым молоком (1-1,8) % CaO к массы свеклы. Оптимальная длительность холодной дефекации 20-30 минут, теплой – 15 минут. После холодной дефекации сок нагревается до температуры (85-90) °С в подогревателях и подается в дефекатор (горячая дефекация), где выдерживается 10 минут. На выходе из дефекатора к соку добавляется известковое молоко (0,5-0,7) % CaO к массе свеклы для повышения фильтровальных свойств сока I сатурации. Далее дефекованный сок поступает в циркуляционный сборник, где смешивается с 5-7-кратным количеством сока I сатурации, рециркулируемого по внешнему контуру, и в аппарате I сатурации сатурруется в течение 10 минут до рН 10,8-11,6. Затем сок самотеком поступает в сборник и насосом через подогреватель перекачивается в напорный сборник, расположенный примерно на высоте 6,0 м над листовыми фильтрами. В ФИЛСах сок I сатурации разделяется на фильтрат и сгущенную суспензию. Суспензия через нижний сборник и верхний напорный сборник направляется в вакуум-фильтры, где после отделения и промывания фильтрованный осадок выводится в отходы, а фильтрат отделяется в ресивере и смешивается с нефильтованным соком I сатурации в нижнем сборнике. Применение вакуум-фильтров обусловлено полным отделением частиц осадка от сока и промывки осадка от сахарозы. К фильтрованному соку, поступающему из ФИЛС, добавляют известковое молоко (0,2-0,5) % CaO к массе свеклы, нагревают смесь до температуры 92-95 °С и в течение 4-5 минут подвергают дополнительной дефекации в дефекаторе. Из дефекатора сок самотеком поступает в II сатуратор, где в течение 20 минут сатурруется до оптимальной щелочности (0,01-0,025) % CaO (рН 9,0-9,5), затем насосом через нижний сборник перекачивается в напорный сборник, фильтруется на листовых фильтрах. Фильтрованный сок направляют на выпарную станцию. Сгущенная суспензия сока II сатурации из сборника возвращается на преддефекацию, где кристаллы карбоната кальция этой суспензии, обладающие достаточно высоким положительным χ -потенциалом, используются как затравочные центры для осаждения коагулирующих несахаров.

Целью преддефекации является максимальное осаждение веществ коллоидной дисперсности и ВМС и образование осадка, структура которого была бы достаточно устойчивой к разрушающему воздействию ионов Са в условиях высокой щелочности и температуры на основной дефекации. Преддефекация позволяет при постоянном добавлении извести добиться постепенного нарастания щелочности, при этом достигаются благоприятные условия для коагуляции не только рН 11,0, но и при более низких его значениях, что дает возможность заметно ускорить фильтрацию сока I

сатурации, т.е. позволяет выполнить цепь процесса преддефекации /5/.

Для очистки диффузионного сока от примесей наиболее важное значение имеет растворимость извести. Чем больше извести растворяется в соке, тем активнее протекают необходимые химические реакции. Большая растворимость извести в сахарных растворах обусловлена образованием полусахарата кальция, в котором на один ион двухвалентного кальция приходится два остатка молекул сахарозы /4/.



Растворимость извести зависит от того, в какой форме она растворяется: в виде оксида кальция CaO, гидроксида кальция Ca(OH)₂ или известкового молока.

Негашеная известь, получаемая при обжиге известняка, имеет губчатую структуру, высокодисперсна (поэтому оксид кальция обладает большей растворимостью по сравнению с другими формами), в известковом молоке содержатся более крупные частицы, а частицы гидроксида кальция занимают среднее положение. Следовательно, с увеличением размера частиц осадка растворимость извести уменьшается вследствие понижения поверхностного натяжения.

Коагуляция и осаждение несахаров с помощью извести происходит, в основном, под действием ионов кальция. Ионы кальция, вступая в контакт с анионами некоторых кислот (щавелевой, лимонной, оксилимонной, яблочной, винной), образуют слаборастворимые, выпадающие в осадок соли кальция. Из минеральных кислот полностью осаждаются анионы фосфорной и частично – серной кислот (PO³⁻, SO²⁻). Наиболее полное их удаление достигается в процессе сатурации в результате адсорбции анионов карбонатом кальция и осаждения катиона кальция в виде CaCO₃. Повышение адсорбционной активности карбоната кальция обусловлено увеличением его положительного заряда /5/.

При возврате нефильтрованного сока I сатурации в диффузионный сок поступают положительно заряженные частицы CaCO₃, которые служат центрами коагуляции для отрицательно заряженных органических несахаров (белков, пектиновых и коллоидных веществ). В дальнейшем в процессе сатурации на образовавшихся конгломератах кристаллизуется CaCO₃, и, таким образом, органические несахара оказываются внутри кристаллов карбоната кальция, что улучшает фильтрационные свойства осадка. Чем больше возвращается сока I сатурации на преддефекацию, тем больше образуется крупных и быстрооседающих частиц.

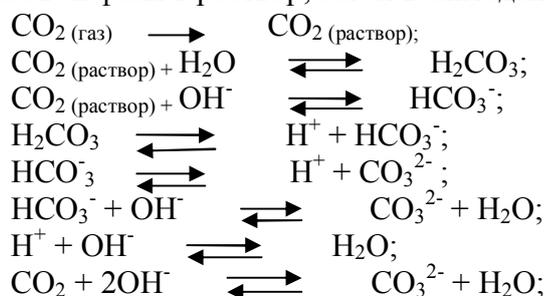
Добавление сгущенной суспензии осадка сока I сатурации в зону со значением pH < 10 дает возможность получить осадок с лучшими фильтрационными свойствами, так как выпадающие в осадок частицы коагулянта ионы Ca²⁺ будут связываться с частицами возврата, содержащими CaCO₃, в более жесткие агрегаты. Здесь происходят реакции коагуляции и осаждения. Ион Ca²⁺ с анионами щавелевой, лимонной, винной, оксилимонной, фосфорной и в слабой степени серной кислоты образует соли Ca, нерастворимые в воде. Осаждение происходит постепенно в интервале pH₂₀ 9,0-11,5 вместе с агрегатами высокомолекулярных соединений, но полностью они выпадают в осадок лишь на сатурации после снижения щелочности в результате адсорбции анионов карбонатом Ca²⁺ и осаждения Ca²⁺ в виде CaCO₃. Также идут реакции коагуляции и осаждения высокополимеров. Коагулируют белки, сапонины, красящие вещества /4/.

Основная дефекация проводится сразу же после преддефекации без промежуточного фильтрования. Главной задачей основной дефекации являются разложение амидов кислот, солей аммония, редуцирующих веществ, омыление жиров, доосаждение анионов кислот, а также создание избытка извести, необходимой для получения достаточного количества CaCO₃ на I

сатурации. Разложение органических нес сахаров диффузионного сока на основной дефекации происходит под действием высокой концентрации гидроксильных ионов извести. На основной холодно-горячей дефекации идут реакции разложения амидов кислот и солей аммония, дающих с известью растворимые соли Ca; разложения редуцирующих веществ; при этом образуются 2 группы кислот: 1) дающие с ионами Ca²⁺ осадки; 2) дающие с ионами Ca²⁺ растворимые соли, часть из которых окрашена; разложения пектиновых веществ. Полностью провести реакцию разложения на основной дефекации нельзя, но стремиться к этому нужно, так как незаконченные реакции разложения приводят к разложению инвертного сахара, при этом снижается pH и повышается цветность; падению щелочности на выпарке; усилению пенообразования. На основной дефекации подается избыток извести, большая растворимость извести в соке на холодной ступени дает возможность, сатурируя перенасыщенный известью горячий сок, получать на I сатурации сок с мелкими однородными кристаллами CaCO₃, обладающий повышенной фильтрационной и адсорбционной способностью. Дефекованный сок, содержащий коагулянт и гидроксид кальция в растворе и осадке, направляют на I сатурацию диоксидом углерода (CO₂). В результате реакции гидроксида кальция с диоксидом углерода образуется CaCO₃, который выпадает в осадок. На поверхности только что образовавшегося положительно заряженного карбоната кальция адсорбируются отрицательно заряженные нес сахара, находящиеся в растворе: аминокислоты, соли карбоновых кислот, красящие вещества и др. Следовательно, если на преддефекации и основной дефекации химическая очистка сока осуществлялась путем коагуляции, осаждения и разложения нес сахаров, то на I сатурации проводится физико-химическая очистка адсорбцией, что и является основной целью I сатурации. Поэтому известь, используемую для очистки диффузионного сока, разделяют на химически активную, действующую в условиях преддефекации и дефекации, и физически активную, которая действует на сатурации.

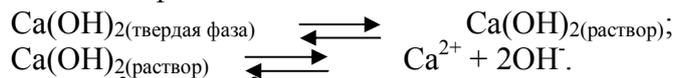
В

дефекованном соке большая часть извести находится в осадке и только около 0,2 % – в растворе. При продувании диоксида углерода в соке с высокой концентрацией щелочи он сначала переходит из газовой фазы в раствор, затем взаимодействует с ионами OH⁻ /2, 4/:



где первое уравнение характеризует массообменный процесс, остальные уравнения – химические реакции.

Процесс абсорбции CO₂ известковой суспензией будет продолжаться до тех пор, пока не иссякнет источник пополнения гидроксильных ионов за счет растворения твердой фазы Ca(OH)₂ – избытка извести дефекованного сока:



Наличие в растворе CO₃²⁻ и Ca²⁺ приводит к образованию карбоната кальция (CaCO₃), который в силу малой растворимости в данных условиях выпадает в осадок:



Реакция абсорбции CO₂ продолжается почти до полного превращения извести в CaCO₃.

Осадок нес сахаров (коагулянт), выпадающий на преддефекации и основной дефекации, имеет рыхлую гелеобразную структуру, обладает значительной

сжимаемостью. Отделение и промывка такого осадка с помощью фильтрования весьма затруднены, так как при его сжатии резко уменьшается объем пор и возрастает сопротивление фильтрованию. Осадок несахаров гораздо легче отделяется и промывается, если его распределить в избытке какого-либо материала, образующего на фильтрующей перегородке пористый несжимаемый слой. Таким материалом являются частицы карбоната кальция, образующегося при сатурации дефекованного сока /4/.

Количество фильтрационного осадка зависит от суммарного количества извести, израсходованной для очистки сока. При расходе 2,5 % CaO к весу свеклы (установленная норма для сахарных заводов Кыргызской Республики – 2,5 кг CaO на 100 кг свеклы) /4/ на сатурациях образуется CaCO₃:

$$(CaO \cdot 100)/56 = (2,5 \cdot 100)/56 = 4,5 \% \text{ к весу свеклы.}$$

Но так как фильтрационный осадок содержит 50 % воды, то количество осадка, не считая примеси, составит:

$$4,5 \cdot 2 = 9 \% \text{ к весу свеклы.}$$

В фильтрационном осадке, помимо CaCO₃, содержатся сахара и осажденные на станции очистки несахара. Поэтому обычно принимают вес влажного (с 50%-ным содержанием воды) фильтрационного осадка равным учетверенному количеству израсходованной на очистку сока извести (CaO):

$$2,5 \cdot 4 = 10 \% \text{ к весу свеклы.}$$

Обычно сахарные заводы принимают образование фильтрационного осадка 10...12 % к массе переработанной свеклы (10...12 кг на 100 кг свеклы).

Каждый сахарный завод в нашей республике, перерабатывающий 3000 тонн свеклы в сутки, получает за сезон (90-110 дней) влажного фильтрационного осадка примерно $(3000 \cdot 1000) / 0,11 = 330000$ кг ФО/сутки = 330 тонн ФО/сутки, или $330 \text{ т ФО} \cdot 100 \text{ дней} = 33000$ тонн ФО/сезон.

Сахарные заводы Кыргызской Республики стабильно работали до 2000 года. По разным причинам из шести заводов два завода закрылись и перепрофилированы (Токмоцкий, Кантский). Три завода простаивают из-за отсутствия сырья (Ново-Троицкий, Ак-Сууйский, Кара-Балтинский). В настоящее время только один завод работает, и то не на полную мощность (Каиндинский). За 60 лет из шести заводов накопленный фильтрационный осадок составляет /1/:

$$(33000 \text{ т} \cdot 6) \cdot 60 \text{ лет} = 11880000 \text{ т,}$$

или, приблизительно, 12,0 млн т.

Участок земли, отведенный под поля фильтрации, делится на отдельные секции (карты) и обносится земляными валами. Секции используют поочередно, по окончании производства их очищают от осадка и подготавливают к эксплуатации. Для повышения фильтрационной способности по периметру полей фильтрации сооружают дренажный канал глубиной 3...4 м.

На каждый завод отведено по 100 гектаров для фильтрационного осадка. Эти земли 60-70 лет (600 гектаров) не используются, а отходы постоянно загрязняют близлежащие земли и подземные воды /1/.

Список литературы

1. Чериков С.Т. Усовершенствование технологии рекуперации вторичного сырья при производстве сахара: ЭКОНИВЦентр Госкомприроды Республики Кыргызстан. – Бишкек: КыргНИИНТИ, 1992. – 62 с.
2. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства. – М.: Агропромиздат, 1986. – 431 с.

3. Пищевая промышленность. – Экономика. http://www.kg/ru/economiks_industry/hi/, 04.09.2012 г. – С. 1-7.
4. Чериков С.Т., Сапронов А.Р. Теоретические и технологические аспекты по интенсификации процессов известково-углекислотной очистки клеровки тростникового сахара-сырца: ЭКОНИВЦентр Госкомприроды Республики Кыргызстан. – Бишкек: КыргНИИНТИ, 1992. Часть 1, 11. – 198 с.
5. Рева Л.П. Интенсификация технологических процессов очистки сока в свеклосахарном производстве: Докт. дисс. – Киев. КТИПП, 1982. – 395 с.
6. Шандра Н.И. Использование местных известковых материалов // Химия в сельском хозяйстве. – 1985. – № 7. – С. 9-10.