

Auswirkungen der alkalischen Extraktion von elektroporierten Zuckerrüben auf das Verfahren der Zuckerproduktion

Vorgelegt von Diplom-Ingenieur
Arash Bagherzadeh Chahar Joui
aus Mashad, Iran

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler
Berichter:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Kraume
Berichter:	Priv.-Doz. Dr.-Ing. Rudolf Schick
Berichter:	Dr.-Ing. Stefan Frenzel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.06.2010

Berlin 2010

D 83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Forschungstätigkeit an der Fakultät für Prozesswissenschaften, Fachgebiete Lebensmittelverfahrenstechnik und Verfahrenstechnik, der Technischen Universität Berlin in Zusammenarbeit mit der Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt.

Besonders möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. M. Kraume* für die grenzenlose Unterstützung und schnelle Übernahme des Gutachtens bedanken. Herrn *Priv.-Doz. Dr. R. Schick* danke ich für die Überlassung des überaus interessanten und vielseitigen Themas, die stete Bereitschaft zu fachlicher Diskussion und die geduldige Betreuung der Arbeit. Herrn *Prof. Dr.-Ing. F. Ziegler* sei für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission gedankt.

Ermöglicht wurde die Arbeit durch ein Promotionsstipendium der Südzucker AG. Den Verantwortlichen sei für die finanzielle Förderung gedankt. Mein besonderer Dank gilt Herrn *Dr. S. Frenzel* für die Erarbeitung des Promotionsthemas, die fachliche Betreuung und die Übernahme des Gutachtens. Insbesondere bedanke ich mich für die großzügige personelle Ausstattung während der Kampagne. Herrn *Dr. T. Michelberger* danke ich für die stetige Diskussionsbereitschaft und die umfangreiche Unterstützung. Bedanken möchte ich mich auch bei Frau *Dr. S. Ehrhardt* für die umfangreichen analytischen Unterstützungen. Den Mitarbeitern der Zentralabteilung Forschung, Entwicklung und Services der Südzucker AG, vor allem Frau *R. Mann* und Herrn *T. Scheuer*, möchte ich für ihren unermüdlichen Einsatz bei den Kampagneversuchen danken.

Den Kollegen am Berliner Zuckerinstitut, Frau *P. Seifert*, Frau *A. Gebauer* und Frau *M. Fischer*, danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Besonders herzlich möchte ich mich bei Frau *R. Krämer* für die vielzähligen analytischen Untersuchungen und die sprachliche Hilfe bedanken sowie bei Herrn *R. Groß* für die umfangreiche technische Unterstützung bei Umbauten des Technikums. Herrn *Dr. H. Rudolph* danke ich besonders für die fachliche Diskussionen über die Extraktion der elektroporierten Rüben. Mein Dank gilt ebenso Frau *Dr. A. Hentschel* und Herr *Dipl.-Ing. S. Brodkorb* für die Motivation und die zahlreichen Tipps, vor allem in den letzten Monaten im Zuckerinstitut.

Ich danke herzlich meiner lieben Frau *Mahsa* für die Geduld, den stärkenden Rückhalt in der hektischen Zeit und die Erinnerung an andere wichtige Dinge im Leben.

Meiner Familie und meinen Freunden, besonders meinen lieben Eltern, ohne deren Ansporn mir die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sei an dieser Stelle für ihre moralische Unterstützung und Motivierung gedankt.

Auswirkungen der alkalischen Extraktion von elektroporierten Zuckerrüben auf das Verfahren der Zuckerproduktion

In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen der alkalischen Extraktion von elektroporierten Rüben auf das Verfahren der Zuckergewinnung untersucht.

Bei zahlreichen Experimenten zur Thermostabilität der Dünnsäfte zeigte sich, dass der pH-Wert-Abfall in der Verdampfstation etwas größer ist als beim herkömmlichen Verfahren. Allerdings sinkt der pH-Wert bei der Kristallisation nicht unter Werte von 8, so dass der etwas größere pH-Wert-Abfall keine technologischen Schwierigkeiten verursacht.

Die Farbe des Dicksaftes wird durch das Extraktionsverfahren kaum beeinflusst. Die Dicksäfte der alkalischen Extraktion haben trotz der etwas stärkeren Verfärbung in der Verdampfstation wegen der deutlich geringeren Dünnsaftfarben bessere Werte als beim konventionellen Verfahren.

Als sehr nachteilig bei der weiteren Verarbeitung der Dünnsäfte beim Verfahren der alkalischen Extraktion erwies sich die Bildung großer Trübstoffmengen während der Eindampfung, die einen sehr negativen Einfluss auf die Qualität des Weißzuckers haben und die eine Absenkung der Melassereinheit auf Werte um 60 % unmöglich machen. Die Trübstoffbildung erfolgt nicht wegen der Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen einiger Verbindungen. Sie erfolgt bereits bei thermischer Belastung der Säfte ohne Wasserverdampfung. Sie ist annähernd linear von der Zeit und exponentiell von der Temperatur abhängig und ähnelt in dieser Hinsicht der Farbbildung in technischen Saccharoselösungen. Die Trübstoffbildung kann nicht durch Veränderungen des Saftreinigungsverfahrens beeinflusst werden. Erhöhungen der Alkalität und der Aufenthaltszeiten in der Hauptkalkung sowie die Einführung einer Nachkalkung haben keinen Einfluss auf die Trübstoffbildung in der Verdampfstation. Die Ursachen der Trübstoffbildung konnten nicht aufgeklärt werden. Eventuell verursachen hochmolekulare Bestandteile des Rübengewebes, die bei der alkalischen Extraktion in Lösung gehen, beispielsweise Hemicellulosen, in Zusammenarbeit mit Calcium-Ionen bei hohen Temperaturen die Trübstoffbildung.

Aus den Verdampfungskristallisationsversuchen ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen der Trübstoffkonzentration im Muttersirup und dem Trübstoffgehalt in den Zuckerkristallen. Es ist daher zwingend notwendig, den Trübstoffgehalt im Dicksaft so weit zu reduzieren, dass ein den Qualitätsanforderungen entsprechender Weißzucker produziert werden kann. Dies ist mit Hilfe einer Anschwemmfiltration möglich.

Der Trübstoffgehalt im Dicksaft hat zunächst keinen nennenswerten Einfluss auf dessen Viskosität. Durch die Anreicherung der Trübstoffe in den Muttersirupen der aufeinander folgenden Kristallisationsstufen steigt jedoch die Viskosität der Abläufe so stark an, dass bei der Nachproduktkristallisation eine Absenkung der Muttersirupreinheit auf 60 % nicht erreicht werden kann und eine Abtrennung der Kristalle aus dem Nachproduktmagma mit Hilfe von Zentrifugen nicht möglich ist. Werden jedoch die Dicksäfte sorgfältig filtriert, so können diese Schwierigkeiten vermieden werden.

Die alkalische Extraktion elektroporierter Zuckerrüben bietet im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren viele Vorteile. Die Zuckerverluste in der Extraktion sind klein, die Trockensubstanzgehalte der Pressschnitzel steigen auf 40 %, die Saftreinigung ist einfach, die Filtrationseigenschaften der Schlammsäfte sind hervorragend und das Belagbildungspotenzial der Dünnsäfte ist gering. Nachteilig ist die starke Trübstoffbildung bei der Eindampfung. Bei Einsatz einer Anschwemmfiltration des Dicksaftes kann man jedoch sowohl qualitätsgerechten Weißzucker als auch Melasse mit Reinheiten um 60 % gewinnen.

Influence of alkaline extraction of electroporated sugar beets on the process conditions in sugar manufacturing

The presented PhD thesis elucidates the influence of alkaline extraction of electroporated sugar beets on the process behaviour during sugar manufacturing.

Various experiments focusing the thermo-stability of thin juices show a slightly higher pH decrease during evaporation, compared to common processing. However, the pH-value during crystallisation falls never below 8,0 and thus, the pH-drop during evaporation can be compensated and has, in principle, no influence on the process.

The thick juice colour is not affected by the alternative extraction at all. Despite slightly higher colour formation in evaporation, the thick juice colour values lie below average values achieved by the traditional process. The reason is a lower thin juice colour index, entering the evaporation.

Unfavourably, the formation of a bigger amount of new small particles during evaporation increased seriously the turbidity of the thick juice. Increased turbidity has a negative influence on the white sugar quality and makes it almost impossible to reduce the purity of molasses to 60 %. The formation of turbidity is not caused by exceeding the dilution limits of available compounds in the juice. It happens already by thermal loading of the juice, i.e. without evaporation. Its dependence seems to be linear on time and exponential on temperature. This process of turbidity formations reminds the colour formation in technical sucrose solutions. The formation of turbidity-causing particles cannot be reduced by modifying juice purification. Higher alkalinity, enlarged residence time in main liming as well as additional (second) liming have no influence on the turbidity in evaporation process. The origin of the turbidity formation has not been elucidated yet. It can be probably believed that by alkaline extraction the high molecular rests from the beet fibre (for example hemi-cellulose) overcome to the juice solution and promote in synergy with Ca^{2+} ions by elevated temperature the turbidity formation.

The crystallisation experiments (by evaporating crystallisation) show a linear dependence of the turbidity concentration in the mother liquor and the turbidity in the crystals. Thus, it is of peculiar importance to reduce the turbidity in the thick juice with the aim to produce white sugar of required quality. This is possible by applying precoat filtration.

The concentration of turbidity matters in the thick juice has no influence on its viscosity. However, the concentration of the turbidity components in the crystallisation strikes (steps) results in strongly increased viscosities in the run-offs. Thus, the molasses purity of 60 % cannot be simply achieved. Moreover, the separation of the crystals from molasses by centrifugation is not possible any more. These problems can be eliminated by careful filtration of thick juice.

The alkaline extraction of electroporated sugar beets offers several benefits in comparison to standard technology layout. The sugar losses in the extraction are reduced and the dry substance of pressed pulp can be increased up to 40 %. The juice purification is simple and corresponding filtration properties are excellent. Also the scale formation can be almost neglected. A problem remains the strong formation of turbidity during the evaporation. The application of precoat filtration technique can, however, improve the processing, assuring a suitable quality of white sugar and low purity of molasses about 60 %.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und wissenschaftliche Problemstruktur	1
2	Erkenntnisstand	4
2.1	Alkalische Extraktion der elektroporierten Rüben	6
2.1.1	Reinigung der alkalischen Extrakte	7
2.2	Zusammensetzung des Rübenmarks	9
2.3	Kationen/Anionen-Bilanz in den Säften	12
2.4	Trübung	13
2.4.1	Messung der Trübung	15
2.4.2	Mechanismus der Trübstoffbildung.....	17
2.4.2.1	Löslichkeit von Calciumacetat	19
2.4.2.2	Löslichkeit von Calciumoxalat.....	20
2.4.2.3	Löslichkeit von Calciumcarbonat	22
2.4.3	Verringerung der Trübstoffe bei der Zuckergewinnung.....	24
2.4.3.1	Optimaler pH-Wert in der 2. Carbonatation zur Reduzierung des Kalksalzgehalts	24
2.4.3.2	Entkalkung mittels Zugabe von Natrium-, Magnesium- und Phosphat-Ionen.....	25
2.4.3.3	Ionenaustauschverfahren zur Absenkung des Kalksalzgehalts	26
2.4.3.4	Dicksaftfiltration	26
2.5	Belagbildung	28
2.5.1	Zusammensetzung der Beläge.....	29
2.5.2	Physikalische Eigenschaften von Belägen	30
2.5.3	Mechanismen der Belagbildung	32
2.6	Farbe des Saftes und ihr Einfluss auf die Zuckerqualität.....	33
2.6.1	Einflussgrößen der Farbbildung.....	35
2.6.2	Einbau der Farbe in die Kristalle.....	36
2.7	Kristallisation der Saccharose	36
2.7.1	Melasseerschöpfung	38
2.7.2	Einschluss der Nichtsaccharosestoffe in die Kristalle während der Kristallisation	40
2.8	Viskosität	42
2.8.1	Newtonsches Verhalten der Saccharoselösungen	42
2.8.2	Viskosität reiner Saccharoselösungen.....	43
2.8.3	Viskosität technischer Saccharoselösungen.....	43
2.8.3.1	Einfluss des Kalksalzgehaltes auf die Viskosität.....	44
2.8.4	Einfluss der Viskosität auf die Kristallisation und Melasse-erschöpfung	45

3	Material und Methoden	46
3.1	Extraktreinigung	47
3.2	Eindickung	48
3.2.1	Untersuchung der Thermostabilität des Saftes	49
3.2.1.1	Untersuchung der Thermostabilität mittels eines Heizblocks	50
3.2.1.2	Untersuchung der Thermostabilität mittels eines Verdampfers	50
3.2.2	Dicksaftfiltration	51
3.3	Miniverdampfer zur Untersuchung der Belagbildungskapazität des Saftes	52
3.4	Kristallisation.....	53
3.4.1	Labor-Verdampfungskristallisator	53
3.4.2	Technikums-Verdampfungskristallisator	56
3.4.3	Zentrifugation	56
3.5	Melassesättigungsfunktion	57
3.6	Rheologische Messprinzipien, Geräte und Methoden	58
3.7	Analytische Untersuchungen.....	58
4	Ergebnisse	60
4.1	Extraktgewinnung und Extraktreinigung	60
4.1.1	Extraktreinigungsversuche zur Optimierung der Dünnsaftqualität.....	62
4.1.1.1	Hauptkalkung	62
4.1.1.2	Nachkalkung	63
4.1.1.3	Zweite Carbonatation	64
4.1.1.4	Filtration	64
4.2	Untersuchung der Trübungsmessung	65
4.3	Einfluss der Trübung und der Farbe des Saftes auf die Qualität des Zuckers	68
4.4	Thermostabilität der alkalischen Säfte während der Eindampfung	70
4.4.1	Farbbildung während der thermischen Belastung im Thermoblock.....	71
4.4.1.1	Vergleich der Farbbildung mit der durch äquivalente Wärmeeinwirkungszeit errechneten Farbbildung.....	74
4.4.1.2	Reaktionskinetisches Modell	76
4.4.2	Farbbildung während der Eindickung ohne thermische Belastung.....	78
4.4.3	Trübungsbildung während der thermischen Belastung	78
4.4.3.1	Berechnung der Trübungsbildung mittels äquivalenter Wärmeeinwirkungszeit	82
4.4.4	Trübungsbildung während der Eindickung ohne thermische Belastung	84
4.4.5	Farb- und Trübungszunahme der alkalischen Säfte in einer Verdampfstation	85
4.5	Lagerung des Dicksaftes.....	91

4.6	Filtration des Dicksaftes	93
4.7	Belagbildung	96
4.7.1	Abhängigkeit der Belagbildung von der Zeit	98
4.7.2	Untersuchung der Belagbildung in den höheren Stufen.....	100
4.7.3	Einfluss des Belages auf den Wärmedurchgangskoeffizient.....	102
4.8	Kristallisation.....	103
4.8.1	A- und B-Zucker	104
4.8.2	Abläufe aus der 1. und 2. Kristallisationsstufe	106
4.8.3	Melasse.....	108
4.9	Änderung des pH-Wertes im Lauf der Kristallisation	112
4.10	Viskosität der alkalischen Säfte.....	114
4.10.1	Viskosität der Abläufe.....	116
4.10.2	Einfluss des Calciumgehalts auf die Viskosität der Melasse	119
4.10.3	Einfluss der Filtration des Dicksaftes auf die Ablaufviskosität	120
5	Zusammenfassung	123
6	Formelzeichen und Indizes	126
7	Literaturverzeichnis.....	128
8	Anhang.....	138
8.1	Berechnung der dynamischen Viskosität technischer Saccharoselösungen.....	138
8.2	Skizze des Verdampfungskristallisators	140
9	Abbildungsverzeichnis.....	141
10	Tabellenverzeichnis.....	144

1 Einleitung und wissenschaftliche Problemstruktur

Das Disaccharid Saccharose, das aus den Monosacchariden Glucose und Fructose zusammengesetzt ist, wird im industriellen Maßstab sowohl aus Zuckerrohr als auch aus Zuckerrüben gewonnen. Das Verfahren besteht aus einer Reihe aufeinander folgender Trennoperationen, deren Grundprinzipien seit etwa 150 Jahren bekannt sind, die aber in Abhängigkeit vom Rohstoff im Verlauf dieser 150 Jahre sowohl in technisch- technologischer als auch in ökonomischer Hinsicht ständig optimiert wurden.

Saccharose ist im pH-Bereich zwischen 7 und 12,5 auch bei Temperaturen bis 120 °C relativ stabil. Sie wird aber im sauren Milieu leicht hydrolysiert und in die entsprechenden Monosaccharide zerlegt. Diese Reaktion vermindert die Saccharoseausbeute erheblich und muss daher im technologischen Prozess nach Möglichkeit vermieden werden. Deshalb erfolgen bei der Zuckergewinnung aus Rüben alle Verfahrensschritte, mit Ausnahme der Extraktion, im alkalischen Bereich. Obwohl auch die Durchführung der Extraktion im alkalischen Milieu wünschenswert ist, sind alle bisherigen Versuche auf diesem Gebiet gescheitert, da Pektin, das ein wesentlicher Bestandteil des Zuckerrübengewebes ist, im alkalischen Bereich bei der für die Extraktion erforderlichen Temperatur von ca. 75 °C schnell abgebaut wird und erhebliche Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des alkalischen Extrakts verursacht.

Allerdings wäre eine alkalische Extraktion, die eine Kombination von Extraktion und Saftreinigung darstellt, bei der die Pektinabbaureaktionen nur im geringen Maße ablaufen, ein großer Fortschritt in der Zuckertechnologie. Da die Pektinabbaureaktionen bei niedrigeren Temperaturen langsamer verlaufen, ist die wichtigste Voraussetzung für die Entwicklung eines alkalischen Extraktionsverfahrens die Denaturierung des Zellgewebes bei niedrigen Temperaturen. Eine Möglichkeit hierfür ist die Elektropasmolyse (in der Zuckerindustrie als Elektroporation bezeichnet), bei der die Zellmembranen im Rübengewebe mittels Hochspannungsimpulsen für Saccharosemoleküle durchlässig gemacht werden.

In Zusammenarbeit der Südzucker AG mit dem Fachgebiet Lebensmittelverfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin wurde nach umfangreichen und sehr aufwändigen Versuchen ein leistungsfähiges Verfahren zur alkalischen Extraktion entwickelt (*Rudolph* 2007). Die Kombination von Elektroporation und alkalischer Extraktion eröffnet neue Möglichkeiten für die Zuckergewinnung aus Rüben. Sie beeinflusst aber auch die nachfolgenden Verfahrensschritte erheblich. Daher müssen diese an das veränderte Extraktionsverfahren angepasst werden. Die bisherigen Untersuchungen umfassten die alkalische Extraktion und die Reinigung der dabei anfallenden Extrakte.

Nach *Ponant et al.* (1988), *Buchholz und Schliephake* (1988/89) und *Rudolph* (2007) können die Vorteile der alkalische Extraktion wie folgt zusammengefasst werden:

- geringere Zuckerzerstörung (Hemmung der Mikroorganismen und der Invertaseaktivität)
- Dampfersparnis durch niedrigere Extraktionstemperaturen
- einfachere und daher kostengünstigere Extraktionsanlagen
- keine Ansäuerung des Extraktionsmediums
- keine Vorkalkung der Extrakte
- hervorragende Filtrationskoeffizienten
- kleiner dimensionierte Extraktreinigungsanlagen
- höherer Pressschnitzelanfall
- geringerer Primärenergieverbrauch bei der Hochtemperaturtrocknung wegen höherer Trockensubstanzkonzentrationen in den Pressschnitzeln.

Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die stark vereinfachte Extraktreinigung zu Säften mit geringen Farben und hervorragenden Filtrationseigenschaften führt. Allerdings ergaben sich bei der Weiterverarbeitung dieser Säfte im Technikum des Berliner Zuckerinstituts aufgrund ihres sehr hohen Kalksalzgehalts einige Probleme.

Es entstanden bei der Eindampfung des Dünnsaftes große Mengen sehr feiner Trübstoffe, die sich mit einer einfachen Tuchfiltration nicht abtrennen ließen. Aufgrund der geringen Versuchsdauer konnte nicht geklärt werden, ob wegen des hohen Kalksalzgehalts eine starke Belagbildung in den Verdampfern auftritt.

Der Kristallzucker, der aus den trüben Dicksäften gewonnen wurde, enthielt große Trübstoffmengen, so dass dieser Zucker nicht den Qualitätsanforderungen entsprach.

Bei der Nachproduktkristallisation entstanden Kristallsuspensionen mit so hohen Viskositäten, dass eine Trennung der Kristalle von der Melasse mit Hilfe von Zentrifugen nicht möglich war.

Das Ziel der Arbeit besteht in der Entwicklung von Verfahrensschritten, die eine qualitätsgerechte Zuckerproduktion aus elektroporierten Rüben ermöglichen. Hierzu sind grundlegende Untersuchungen zur Bildung der Trübungen und der Inkrustationen durchzuführen und technologische Verfahren zu erarbeiten, mit deren Hilfe qualitätsgerechter Zucker aus elektroporierten Rüben gewonnen werden kann.

Daraus ergeben sich folgende Schwerpunkte dieser Arbeit:

- Abtrennung der feinen Trübstoffe, die beim Eindampfen des Dünnsaftes entstehen
- Untersuchung der Belagbildung in den Verdampfern
- Gewinnung von Zuckern mit einem niedrigen Farb und Trübstoffgehalt
- Gewinnung von Melassen mit normaler Reinheit und normaler Viskosität

Aus den Untersuchungsergebnissen werden Schlussfolgerungen für die weitere Optimierung des Verfahrens abgeleitet.

2 Erkenntnisstand

Die Saccharosegewinnung aus Rüben besteht aus mehreren Verfahrensschritten.

Die Zuckerrüben werden nach der Wäsche zu Rübenschneitzeln zerkleinert und in der Schneitzelmische thermisch aufgeschlossen. Die Extraktion der in den Rüben enthaltenen Saccharose erfolgt im einen Gegenstromverfahren mit heißem Wasser. Der Rübenextrakt enthält neben Saccharose weitere lösliche und unlösliche Substanzen, die zum großen Teil im nachfolgenden Reinigungsschritt unter Zugabe von Kalkmilch und Kohlendioxid entfernt oder abgebaut werden.

In einer mehrstufigen Verdampfstation wird der gereinigte Saft, der Dünnsaft, zu Dicksaft mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 70 % eingedickt. Wegen der sehr guten Wasserlöslichkeit der Saccharose erfolgt die Kristallisation in einem mehrstufigen Verfahren. Nur in der ersten Kristallisationsstufe kann Weißzucker guter Qualität erzeugt werden. Wegen der Anreicherung der Nichtsaccharosestoffe in den Muttersirupen nimmt das Verhältnis zwischen Saccharose und den Nichtsaccharosestoffen, die Reinheit, ständig ab. Da zwischen der Reinheit des Muttersirups und der Qualität des Zuckers ein enger Zusammenhang besteht, verringert sich die Qualität der Zucker in den weiteren Kristallisationsstufen von Stufe zu Stufe. Da diese Zucker nicht den Qualitätsstandards für Weißzucker entsprechen, werden sie zu Klären aufgelöst. Die Klären werden mit dem Dicksaft zum Standard-Einzugsgut vermischt und in der ersten Kristallisationsstufe zu Weißzucker kristallisiert. Im Muttersirup der letzten Kristallisationsstufe, der Melasse, soll die Reinheit maximal 60 % betragen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nähert sich in Melassen dem Wert Null. Daher ist aus ihnen mit den normalen Verfahren der Zuckerindustrie keine Saccharose mehr wirtschaftlich zu gewinnen.

Aufgrund der Abbaureaktionen der Saccharose im sauren Milieu wird das Zuckerherstellungsverfahren möglichst im alkalischen Bereich durchgeführt. Die Extraktion ist der einzige Verfahrensschritt, der im schwach sauren Milieu erfolgt. Dies geschieht mit Rücksicht auf das Pektin. Pektin ist im Zellgewebe der Zuckerrüben in hoher Konzentration (ca. 1-2 % auf Rüben) vorhanden (*Kertes* 1951). Im pH-Bereich 4-6 ist Pektin relativ widerstandsfähig, es ist jedoch äußerst empfindlich im alkalischen Bereich (*Buttersack et al.* 1992).

Beim Pektinabbau im alkalischen Milieu laufen hauptsächlich drei Reaktionen ab:

- Demethoxylierung (Hydrolyse des Methylesters der Polygalacturonsäure)
- Deacetylierung (Abspaltung der Acetylgruppen, die an die OH-Gruppen 2 oder 3 der Polygalacturonsäure gebunden sind.)
- Kettenspaltung durch β -Eliminierung

Die drei Reaktionen sind in der Abbildung 1 zusammengefasst. Diese Reaktionen führen zu einer deutlich verschlechterten Extraktqualität. Da Methanol bereits bei 64,5 °C flüchtig ist, bereitet die Demethoxylierung keine Probleme. Jedoch führt die Deacetylierung zu einem starken Anstieg der Acetatgehalte in den Extrakten und zu hohen Calciumacetatkonzentrationen in der Extraktreinigung (Catalan 1956, Rudolph 2007).

Die Spaltung der Pektinketten führt aufgrund der niedrigeren Festigkeit des Rüben Gewebes zu einer schlechteren Entwässerung der extrahierten Schnitzel (Schneider et al. 1960, Buchholz et al. 1986).

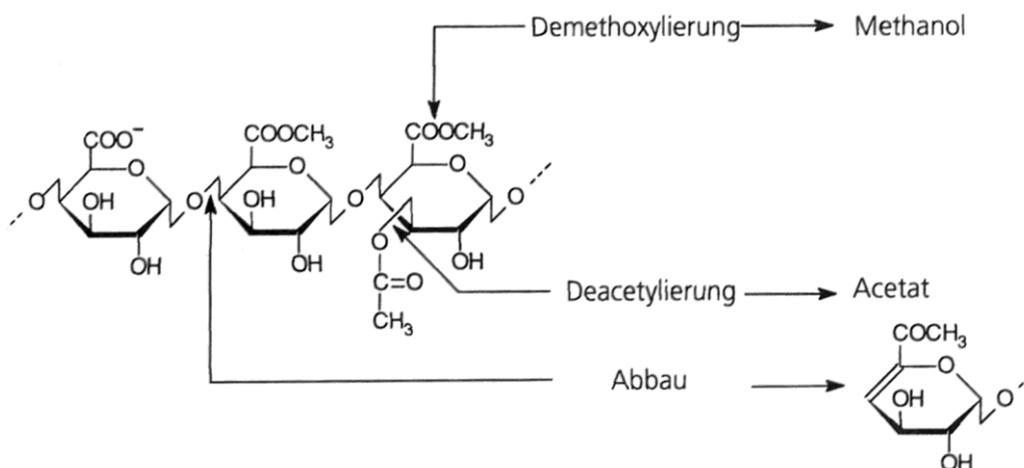


Abbildung 1: Abbaureaktionen des Pektins unter alkalischen Bedingungen (Miehe 2000)

Die Geschwindigkeit der Pektinabbaureaktionen hängt jedoch nicht nur vom pH-Wert, sondern auch von der Temperatur ab. Höhere Temperaturen beschleunigen den Pektinabbau im alkalischen Bereich (Schneider et al. 1960). Die gegenwärtig verwendeten Extraktionsverfahren sind jedoch auf höhere Temperaturen angewiesen, da die thermische Denaturierung erst bei Temperaturen von mehr als 60 °C mit einer akzeptablen Geschwindigkeit erfolgt.

Obwohl die alkalische Extraktion von vielen Zuckertechnologen angestrebt wurde, blieben bisher sämtliche Versuche, bei denen die Rübenschnitzel vor der Extraktion mit Kalkmilch oder mit Calciumsaccharat besprüht wurden, aufgrund der hohen Extraktionstemperaturen erfolglos. Einen Überblick über die Grundlagen und Möglichkeiten der alkalischen Extraktion und ihre eigenen Versuche geben Ponant et al. (1988) und Buchholz et al. (1988/89). Die wichtigste Voraussetzung für die Entwicklung eines alkalischen Extraktionsverfahrens ist die Denaturierung des Zellgewebes bei niedrigen Temperaturen. Der Einsatz der Elektroporation ermöglicht dies (Rudolph 2007).

Um in lebenden Zellen die Membranen temporär zu öffnen, werden kleine Membranpotentiale gebildet (Schultheiss et al. 2004). In Abhängigkeit von der Höhe und der

Einwirkungsdauer einer äußeren Spannung öffnen sich die Membranen reversibel bzw. irreversibel. Das Prinzip der Elektroporation beruht auf dem Anlegen einer hohen äußeren Spannung, nach deren Einwirkung die Zellmembranen irreversibel geöffnet bleiben. Die Elektroporation wird bereits in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. *Gongora-Nieto* (2002) gibt einen Überblick über die Anwendung in diesem Industriezweig, insbesondere bei der Obstverarbeitung. Über den Einsatz der Elektroporation in der Zuckerindustrie berichten *Eshtiaghi* und *Knorr* (2002) und *Schultheiss et al.* (2004). Eine ausführliche Studie über die alkalische Extraktion der elektroporierten Rüben hat *Rudolph* (2007) veröffentlicht. Er führte umfangreiche Versuche zur alkalischen Extraktion und zur Reinigung der produzierten Extrakte durch. Seine Untersuchungen dienen als Grundlage für diese Arbeit.

2.1 Alkalische Extraktion der elektroporierten Rüben

Die lebenden Zellen des Rübengewebes werden mit einer Frequenz von 15 bis 25 Impulsen/Sekunde bei Spannungen von 20 bis 50 KV belastet. Nach Angaben von *Rudolph* (2007) hat das so behandelte Gewebe einen ähnlichen Aufschlussgrad wie thermisch denaturiertes Gewebe.

Die elektroporierten Rüben werden zerkleinert und anschließend mit Kalkmilch bei Temperaturen unter 20 °C besprüht. Dabei werden die Makromoleküle des Pektins stabilisiert, so dass bei Einwirkung von höheren pH-Werten und Temperaturen die Spaltung der Moleküle stark verzögert wird. Für die Alkalisierung der Schnitzel haben sich Kalkmengen zwischen 0,5 und 0,6 kg CaO/dt Rüben als zweckmäßig erwiesen. Der pH-Wert des Extrakts liegt dann zwischen 11,5 und 12 (*Rudolph* 2007).

Da Mikroorganismen bei diesen pH-Werten nicht mehr aktiv sind, benötigt man bei der alkalischen Extraktion keine Desinfektionsmittel. Die unbestimmten Verluste, die durch Mikroorganismenaktivität verursacht werden, entfallen. Auch die Aktivität der Invertase wird bei diesen pH-Werten stark reduziert.

Unabhängig von der Art der Denaturierung hängt die Geschwindigkeit der Extraktion in einem hohen Maße von der Temperatur ab. Als beste Variante erwies sich die Extraktion mit inversem Temperaturprofil (*Rudolph* 2007). Die Extraktionsanlage wird dabei nicht beheizt. Die Temperatur wird nur durch das Frischwasser und das Presswasser erhöht. Da es sich bei der Extraktion um ein Gegenstromverfahren handelt, wird bei dieser Arbeitsweise die überschüssige Kalkmilch, die noch an den alkalisierten Schnitzeln haftet, bei niedrigen Temperaturen abgespült. Daher wird das Pektin bei dieser Temperaturführung sehr schonend behandelt. Vor allem reduziert sich die Spaltung der Pektinketten, die laut *Vollmert* (1950) auch bei den durch Kalk stabilisierten Pektinmolekülen bei höheren Temperaturen nicht zu vermeiden ist.

Die bestimmten Verluste sind bei der alkalischen Extraktion bei Abzügen zwischen 110 und 115 kg/dt Rüben mit denen der konventionellen Arbeitsweise vergleichbar. Die unbestimmten Verluste sind jedoch wegen der unterdrückten Mikroorganismen-tätigkeit und der eingeschränkten Invertaseaktivität geringer.

Die Auspressbarkeit der extrahierten Schnitzel nach der alkalischen Extraktion ist besser als bei der konventionellen Arbeitsweise (*Ponant et al.* 1988, *Buchholz et al.* 1988/89). Durch Ionenaustauschreaktionen werden Ca-Ionen in das Pektin eingelagert und führen zu einer Verknüpfung der Makromolekülketten des Pektins und zu deren Verfestigung. Laut *Rudolph* (2007) liegen die Trockensubstanzgehalte bei der alkalischen Extraktion ca. 10 Prozent höher als bei der konventionellen Arbeitsweise. Dies verringert den Energieeinsatz bei der Trocknung der Pressschnitzel erheblich und ist ein wichtiger wirtschaftlicher Vorteil der alkalischen Extraktion.

2.1.1 Reinigung der alkalischen Extrakte

Die Auswirkungen der alkalischen Extraktion auf die Extraktreinigung wurden von *Rudolph* (2007) in umfangreichen Versuchsserien im Berliner Zuckerinstitut untersucht. Die Zusammensetzung der alkalischen Extrakte und der daraus hergestellten gereinigten Säfte wird in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Mittelwerte der Zusammensetzung der Extrakte und gereinigten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (*Rudolph* 2007)

mg/100gTS	alkalischer Rohsaft	herkömmlicher Rohsaft	alkalischer Dünnsaft	herkömmlicher Dünnsaft
Ca	1175	97	456	86
Mg	38	142	13	56
Na	91	108	60	68
K	568	616	263	361
Cl	71	85	63	102
NO₂	0	2	0	0
NO₃	65	89	56	102
PO₄	0	194	0	0
Sulfat	46	422	19	226
Oxalat	18	117	8	6
D-Lactat	6	11	77	129
L-Lactat	25	18	95	137
Citronensäure	159	445	10	24
Essigsäure	1015	60	1037	67
Glucose	172	572	0	0
Fructose	79	304	0	0
TS (in %)	14,20	14,58	14,06	14,72
°S (in %)	12,94	13,54	13,21	13,76
Reinheit (in %)	91,13	92,86	93,95	93,47

Der alkalisch gewonnene Extrakt unterscheidet sich in der Zusammensetzung bei einigen Inhaltsstoffen erheblich von den herkömmlichen Extrakten. Diese Unterschiede zeigen sich größtenteils auch in den gereinigten Extrakten. Große Differenzen treten bei Calcium, Acetat, Sulfat, Glucose, Fructose und dem pH-Wert auf. Bei den Kationen dominiert das Calcium. Der Gehalt an Mg-Ionen in alkalischen Extrakten ist geringer als in herkömmlich gewonnenen Extrakten, da Magnesium bei hohen pH-Werten schwer lösliches Magnesiumhydroxid bildet, das mit den extrahierten Schnitzeln ausgetragen wird. Laut *Rudolph (2007)* gibt es bei den einwertigen Kationen keine wesentlichen Unterschiede.

Bei den Anionen der anorganischen und organischen Salze dominiert das Acetat-Ion, das bei der Deacetylierung des Pektins im alkalischen Milieu entsteht. Phosphat, Oxalat und Citrat werden bereits in der Extraktionsanlage eliminiert. Da bei der alkalischen Extraktion auf die Ansäuerung des Kondensats und den Einsatz von Calciumsulfat als Presshilfsmittel verzichtet werden kann, ist der Sulfatgehalt des Extraktes gering.

Der Gehalt an Monosachariden ist in alkalischen Extrakten geringer als in konventionellen. Dies wird durch die Unterdrückung der Invertaseaktivität und durch den bereits beginnenden Abbau von Fructose und Glucose in der Extraktionsanlage bewirkt. Auch die Neubildung von Invertzucker bei der Extraktion durch Mikroorganismen wird vollständig unterbunden, da bei diesen pH-Werten kein Mikroorganismenwachstum möglich ist.

Der Gesamtgehalt an Aminosäuren in alkalisch gewonnenen Extrakten ist geringer als in den konventionellen Extrakten. Insbesondere der für die Weiterverarbeitung wichtige Gehalt an Glutamin wird bei alkalischer Extraktion reduziert, weil der Abbau des Glutamins und des Asparagins ebenfalls schon in der Extraktionsanlage beginnt. Obwohl bei alkalisch gewonnenen Extrakten eine mildere Saftreinigung angewendet wird, unterscheiden sich bei den gereinigten Extrakten der Gehalt und die Zusammensetzung der Aminosäuren zwischen den beiden Verfahren kaum.

Laut *Rudolph (2007)* erfolgen viele Reaktionen, die bei der klassischen Saftreinigung in der Vorkalkung ablaufen, bereits bei der alkalischen Extraktion. Er bestätigt die Auffassung von *Buchholz et al. (1989)*, dass bei der Aufbereitung des Extrakts aus der alkalischen Extraktion auf die Vorkalkung vollständig verzichtet werden kann.

Da die Konzentrationen an Invertzucker und Glutamin stark verringert sind, werden die erforderlichen Reaktionszeiten zum Abbau dieser Verbindungen stark verkürzt. Die Hauptkalkungsdauer kann auf 5 bis maximal 10 Minuten begrenzt werden. *Rudolph* hat gezeigt, dass für die Durchführung der Hauptkalkung Alkalitäten von mindestens 0,4 g CaO/100 ml Saft erforderlich sind. Allerdings steigt die Dünnsaftqualität mit steigender Hauptkalkungsalkalität an. Er empfiehlt eine Alkalität von 0,8 g CaO/100ml Saft.

In der 1. und 2. Carbonatation werden die pH-Werte auf 11,2 bzw. 9,2 gesenkt. Die zur Schlammabtrennung erforderlichen Filtrationen verlaufen problemlos. Laut *Rudolph (2007)*

sind die Filtrationskoeffizienten genauso wie die Sedimentationswerte hervorragend. Dies bestätigt die Ergebnisse von *Buchholz* und *Schliephake* (1989).

Bei dieser Arbeitsweise lassen sich Dünnsäfte mit guter Qualität und Farben unter 1000 IE gewinnen. Diese Dünnsäfte besitzen jedoch stark erhöhte Kalksalzkonzentrationen. Der hohe Kalksalzgehalt ist auf die hohe Acetatkonzentration zurückzuführen. Da Calciumacetat sehr gut löslich ist, kann es mit Hilfe der Kalk-Kohlensäure-Extraktreinigung nicht aus dem Extrakt entfernt werden.

Die höheren Gehalte an Ca-Ionen und Acetat-Ionen in den alkalischen Säften beeinflussen den Prozess der Zuckergewinnung. Ihr Einfluss wird in dieser Arbeit ausführlich untersucht.

2.2 Zusammensetzung des Rübenmarks

Rübenmark setzt sich im Wesentlichen aus den in Tabelle 2 angegebenen Komponenten zusammen.

Tabelle 2: Zusammensetzung des Rübenmarks (Schneider 1968; Vukov 1977)

Angaben in %, bezogen auf TS-Gehalt		
Cellulose		21-27
Lignin		2-7
Hemicellulose	Araban	20-22
	Galactan	6-7
Pektin		17-25
Protein		5-9
Zucker		1-2
Asche		3-7

Bei der konventionellen Extraktion wird im schwach sauren Bereich nur ein sehr geringer Teil des Pektins extrahiert. Das Rübenpektin hat eine sehr komplizierte Struktur und besteht nicht nur aus Galacturonsäuremolekülen, sondern enthält auch Zucker wie D-Galactose, L-Arabinose, L-Rhamnose, Fructose und Glucose. Die Struktur ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

Hemicellulosen sind Bestandteile der Zellwand pflanzlicher Zellen und dienen zusammen mit Cellulose als Stütz- und Gerüstsubstanz. Sie füllen die Räume zwischen den Cellulosefibrillen der Zellwand und bilden dadurch das Bindeglied zwischen den Pektinstoffen und der Cellulose in den primären und sekundären Zellwänden.

In Zuckerrüben sind hauptsächlich die Hemicellulosen L-Arabinan (Araban) und D-Galactan enthalten (*Poel et al.* 2000). Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass Arabinan und Galactan zu den Hauptbestandteilen des Rübenmarks zählen. Die Strukturen von Arabinan und Galactan sind in Abbildung 3 dargestellt.

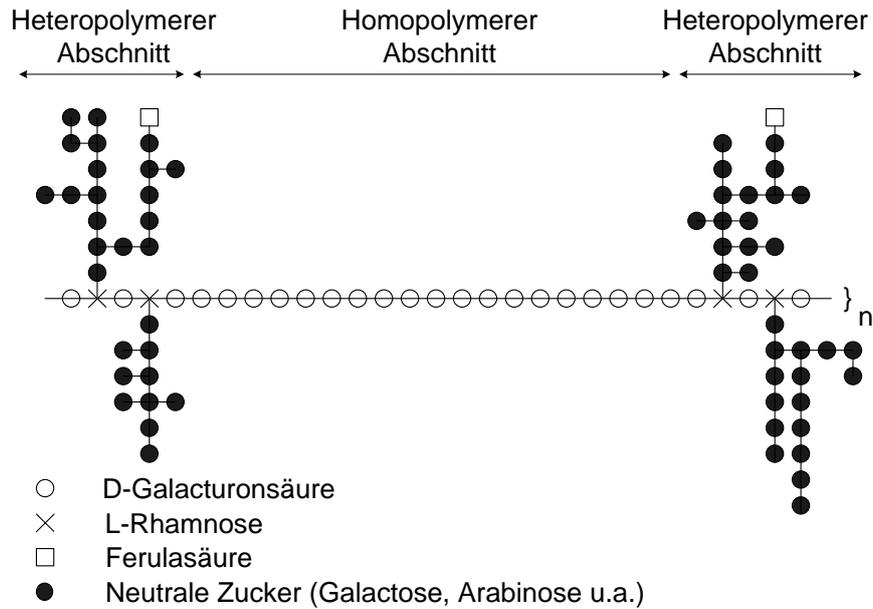


Abbildung 2: Modell des Rübenpektinmoleküls (Rombouts und Thibault 1986)

Galactan besteht aus glykosidisch in 1 → 4 Stellung verknüpften D-Galactopyranosemolekülen, während Arabinan aus L-Arabinofuranosemolekülen besteht.

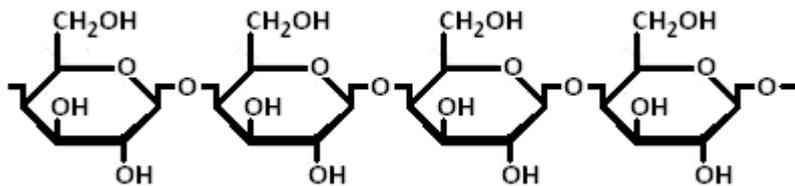


Abbildung 3a: Struktur von Galactan

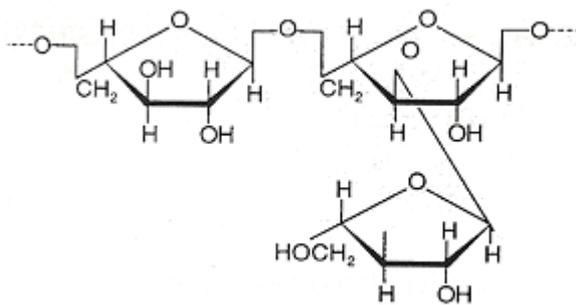


Abbildung 3b: Struktur von Arabinan

Vogel (1991) hat den Einfluss des pH-Wertes auf die Polysaccharide des Rübenmarks untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Arabinan und Galactan werden nicht durch Wasser aus pflanzlichem Gewebe herausgelöst. Aber durch Behandlung mit verdünnten Alkalien (pH-Wert > 9,5) werden diese Polysaccharide bei höheren Temperaturen löslich (Vogel 1991). Das Vorhandensein von Polysacchariden in Säften, die aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen werden, ist

allgemein bekannt. Dabei können die Polysaccharide entweder dem pflanzlichen Material entstammen oder mikrobiellen Ursprungs sein (*Roberts et al.* 1976).

Tabelle 3: Einfluss des pH-Wertes auf die Polysaccharide der Zuckerrübe

pH-Wert	1-2	4-5,5	6-9	9,5-11,5
Cellulose	stabil	stabil	stabil	stabil
Hemicellulose		stabil	stabil	löslich
Pektin	löslich Demethoxylierung Deacetylierung	stabil	löslich Partielle Hydrolyse	Demethoxylierung Deacetylierung Abbau
Lignin	stabil	stabil	stabil	stabil

Der Gehalt an Polysacchariden in technischen Saccharoselösungen sowie der prozentuale Gehalt an Monosaccharidbausteinen im Hydrolysat ist nach *Vogel et al.* (1988) in der Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Gehalt technischer Saccharoselösungen an Polysacchariden und Monosaccharidbausteinen (*Vogel et al.* 1988)

	Rohsaft	Dünnsaft	Dicksaft	Melasse
g Polysaccharid/kg TS	1,31	1,41	1,26	5,96
% Kohlenhydrate im Hydrolysat				
L-Rhamnose	2,2	2,6	2,3	2,8
D-Mannose	0,8	1,0	1,1	0,9
L-Arabinose	27,8	38,4	39,3	44,4
D-Galactose	23,4	28,5	26,7	31,6
D-Xylose	0,6	0,2	0,1	0,1
D-Glucose	5,6	6,9	6,2	6,5
D-Galacturonsäure	20,9	1,1	1,1	1,0
Summe	81,3	78,7	76,8	87,3
% Protein im Hydrolysat				
Rohprotein	12,4	6,8	11,4	12,9

Der größte Teil der Monosaccharidbausteine, die sie in den Polysaccharidfraktionen technischer Zuckerlösungen fanden, stammt wahrscheinlich aus dem Pektin. Aus der Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass die Polysaccharide vom Rohsaft über Dünn- und Dicksaft ohne nennenswerte Verluste in die Melasse gelangen. Aus den ermittelten Werten lässt sich ebenso schließen, dass sich die Bausteine hauptsächlich aus D-Galacturonsäure, L-Arabinose und D-Galactose zusammensetzen, also Bausteine des Pektins, Arabinans und des Galactans. Da die Galacturonsäure als Baustein des Pektins ausschließlich in Polysacchariden des Rohsaftes in höheren Konzentrationen nachgewiesen wird, ist bei der Saftreinigung nur der Pektinanteil entfernt worden, der bei der Extraktion in Lösung gegangen ist. Wie zu erwarten, wird ein Teil der Polysaccharide in die Zuckerkristalle eingebaut. *Vogel et al.* (1988) finden in einem Weißzucker 2 einen Polysaccharidanteil von 40 mg/kg Zucker.

Vogel und Schiweck (1988) haben überraschenderweise in den polysaccharidhaltigen Proben nicht unerhebliche Anteile an Kjeldahl-Stickstoff gefunden. Die in Rohprotein umgerechneten Werte sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Es ist wahrscheinlich, dass die Proteine als Glycoprotein vorliegen. Das Vorhandensein von Glycoproteinen in den Säften kann eventuell in der Verdampfstation durch Koagulation zur Erhöhung der wasserunlöslichen Feststoffe führen.

Bei der alkalischen Extraktion wird in einem pH-Bereich gearbeitet, in dem nicht nur das Pektin, sondern auch die Hemicellulosen löslich sind. Man kann daher in den alkalischen Extrakten nicht nur höhere Pektinwerte, sondern auch höhere Gehalte an Hemicellulose erwarten. Während das Pektin bei der Saftreinigung fast vollständig entfernt wird, sind die extrahierten Hemicellulosen alkalistabil, da sie bei pH-Werten von 11-12 nicht ausfallen, sondern gelöst bleiben. Die Hemicellulosen könnten für die starke Trübung in den alkalischen Säften mit verantwortlich sein. Allerdings liegen hierfür bisher keine detaillierten Untersuchungsergebnisse vor.

Mikrobielle Aktivitäten, die ebenfalls zur Bildung von Polysacchariden führen können, sind dagegen bei dem alkalischen Verfahren auszuschließen.

2.3 Kationen/Anionen-Bilanz in den Säften

Die Kationen/Anionen-Bilanz in den technischen Saccharoselösungen spielt bei der Einstellung des minimalen Kalksalzgehalts in der 2. Carbonation eine wichtige Rolle. Der Kalksalzgehalt im Dünnsaft wird dabei maßgeblich von der effektiven Alkalität bestimmt. Darunter versteht man die Differenz zwischen der Alkalität des bis auf pH = 9,2 titrierten Filtrats des Schlammsaftes 1 und dessen Calciumgehalt (*Brüniche-Olsen* 1947, *Brieghel-Müller* und *Brüniche-Olsen* 1949). Die effektive Alkalität hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung der Rüben ab, jedoch spielen auch die Verarbeitungsbedingungen eine wesentliche Rolle, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Alkalitätsminderer ausüben können. Die Anionen in den Zwischensäften werden in drei Kategorien eingeteilt:

- Anionen, bei deren Fällung als schwerlösliche Kalksalze in der Extraktreinigung Alkalität freigesetzt wird, werden als Alkalitätslieferanten bezeichnet. Die wichtigsten sind Oxalat, Phosphat, Sulfat, Citrat und Malat.
- Anionen, die sich während des Verarbeitungsprozesses bilden, werden als Alkalitätsminderer bezeichnet. Die wichtigsten sind Milchsäure (Invertzuckerzersetzungserzeugnis), Glycolsäure, Essigsäure (Abbauprodukt des Pektins), Ameisensäure und Pyroglutaminsäure (aus dem Glutaminabbau).

- Anionen, deren Konzentration durch die Saftreinigung nicht beeinflusst wird und die lösliche Kalksalze bilden, wie z.B. Chlorid, Nitrat, Bernsteinsäure und Weinsäure.

Weiterhin muss man in der Anionenbilanz die ausgleichende Kohlensäure berücksichtigen. Die Kationen können ebenfalls in drei Kategorien eingeteilt werden.

- Kalium und Natrium passieren die Saftreinigung in unveränderter Konzentration.
- Magnesium wird in der Saftreinigung gefällt und erniedrigt dadurch die verfügbare Alkalität.
- Ammonium wird bei der Hydrolyse der Amide gebildet, aber auch teilweise wieder entfernt. Es erhöht die Alkalität.

Die Anionen/Kationen-Bilanz wird bei Überschuss der Kationen mit Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Ionen ausgeglichen. Bei Überschuss der Anionen erfolgt der Ausgleich mit Calcium-Ionen, wobei das Löslichkeitsprodukt des Calciumcarbonats den Kalksalzgehalt nach der 2. Carbonatation bestimmt (*Poel et al.* 1988). Dieses Löslichkeitsprodukt ist aber in technischen Saccharoselösungen nicht konstant, sondern von der Zusammensetzung des Saftes abhängig. Das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat in reiner Saccharoselösung beträgt bei 80 °C nach *Dedek* (1966) $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. In technischen Saccharoselösungen ist jedoch das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat nicht als physikalische Konstante anzusehen, da es von der Zusammensetzung des Saftes abhängig ist. Die ermittelten Zahlenwerte schwanken zwischen $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ und $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ (*Dedek* 1966). Da bei der alkalischen Extraktion sehr viel Acetat aus dem Pektin abgespalten wird, enthalten die aus diesen Extrakten hergestellten Dünnsäfte erheblich mehr Calcium als konventionelle Säfte aus dem gleichen Rübenmaterial. Daraus ergibt sich bei diesen Säften ein erhöhtes Potential für die Trübungsbildung und eventuell auch für die Bildung von Inkrustationen auf den Wärmeübertragungsflächen der Verdampfstation.

2.4 Trübung

In Wasser unlösliche Partikel des Zuckers, die als Trübung in Erscheinung treten, beeinflussen das Aussehen von Zucker und Zuckerlösungen. Die Zusammensetzung dieser unlöslichen Partikel ist nicht genau bekannt. Neben Calciumsalzen sind Makromoleküle und Farbstoffe für die Trübung innerhalb der Kristalle verantwortlich. Eine chemisch reine Saccharoselösung ist absolut farblos und trübefrei. *Rogé et al.* (2007) vermuten, dass die Trübung aus hochmolekularen kolloidalen Substanzen besteht, an die Calciumsalz-Mikrokristalle, wie Calciumoxalat-dihydrat, -sulfat, -phosphat und -citrat, angelagert sind. Beim ersten Waschen der Zuckerkristalle werden Trübung und Farbe deutlich vermindert, aber beim weiteren Waschen verbessert sich die Qualität des Zuckers nicht mehr. Die

Trübstoffe (z.B. Mikrokristalle aus Calciumoxalat) befinden sich demzufolge nicht nur auf der Oberfläche der Kristalle, sondern auch in den Kristallen. Aber der Anteil der Trübstoffe auf der Oberfläche der Zuckerkristalle ist wesentlich größer als der Anteil in den Kristallen. Je kleiner die Kristalle sind, desto größer ist das Oberfläche/Masse-Verhältnis und desto höher die Trübung. Dies ist in der Abbildung 4 dargestellt.

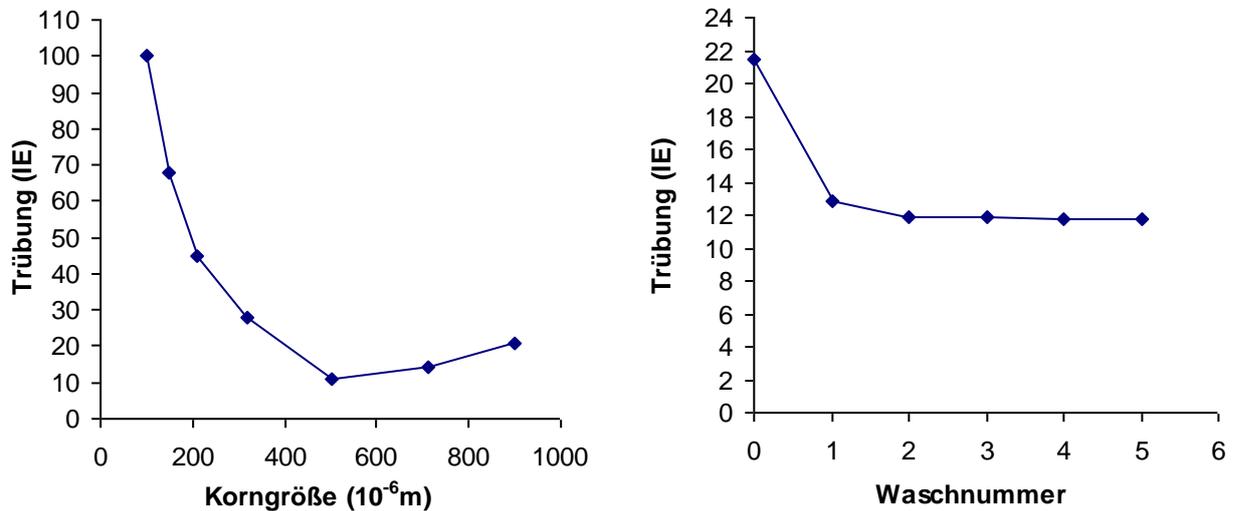


Abbildung 4: Einfluss des Waschens auf den Trübungswert (ICUMSA) im Zuckerkristall > 0,8 mm und Differenz der Trübung in großen und kleinen Kristallen (Rogé et al. 2007)

Flüssige Einschlüsse von Muttersirup im Kristall, auf die *Mantovani et al.* (1985) hinwiesen, können zum einen auf durch Erosion (mechanischer Abrieb oder partielles Lösen) verursachte Oberflächenunregelmäßigkeiten des Kristalls zurückgeführt werden, die in Abbildung 5 gut zu erkennen sind. Zum anderen können sie über lokale Adsorption von Unreinheiten, die das Wachstum behindern, oder durch örtlich unterschiedliche Übersättigung über der Kristalloberfläche zustande kommen.

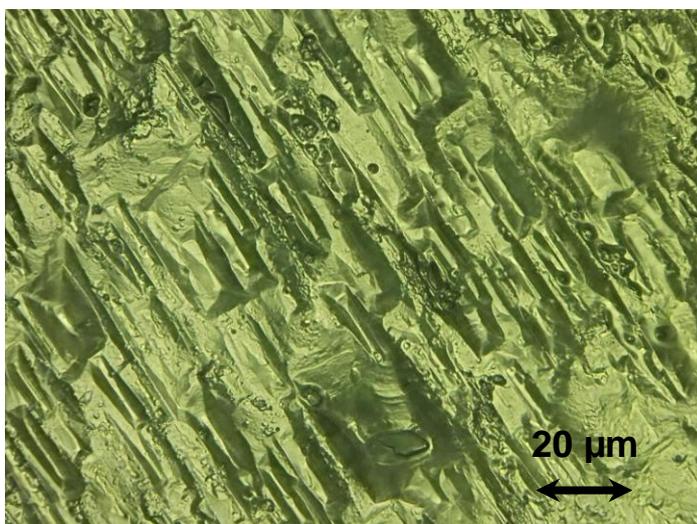


Abbildung 5: Ausschnitt aus der Oberfläche eines Saccharosekristalls (Digitale Mikroskopie)

Die höhermolekularen Trübstoffe werden auch leicht von der wachsenden Kristalloberfläche adsorbiert. Aufgrund ihrer hohen Molmasse können sie schlechter von der wachsenden Kristalloberfläche weg diffundieren und werden somit eingeschlossen (*Poel et al.* 1986).

Die Trübung in Zuckerlösungen, z.B. in Dünn- und Dicksäften, beeinflusst die Qualität des aus diesen Säften hergestellten Zuckers. Je größer die Trübung des Sirups, desto höher ist die Trübung des daraus kristallisierten Zuckers. Auch die Zuckerfarbe steigt mit steigender Trübung des Sirups (*Rogé et al.* 2007).

Eine mangelhafte Filtration bewirkt eine höhere Trübung in der Lösung, die eine höhere Trübung im Zucker zur Folge hat. Deshalb wird für die Bewertung von Filtraten und der Filterleistungen seit langem die Messung der Trübung herangezogen. Sie wird im Zuckerherstellungsprozess immer wichtiger. Es ist jedoch bisher nur relativ wenig untersucht worden, wie die Trübung in Zuckerlösungen mit hohem Anteil an Trübstoffen zu messen ist. Die meisten offiziellen Zuckerstandards, wie Food Chemical Codex (FCC), National Formulary (NF) und Codex Alimentarius, enthalten keine spezielle Methodik für die Messung der Trübung in der Zuckerlösung, weil die Trübung im Grunde ein Qualitätsparameter ist und kein gesundheitliches Risiko darstellt.

2.4.1 Messung der Trübung

Farb- und Trübungsmessungen sind ein Mittel, um Qualitätsunterschiede zwischen Verbrauchszuckern festzustellen. Die Bestimmung der Farbe und Trübung in kristallisierten Zuckern ist durch die *ICUMSA* standardisiert worden (*ICUMSA Methode GS 2/3-18* 2007), aber es gibt immer noch keine einheitliche Methode für die Messung der Trübung in den Zwischenprodukten wie Dünn- bzw. Dicksaft. Die klassische Methode basiert auf der Messung der Absorption mit einem Spektrophotometer bei hohen Wellenlängen, bei denen die Farbe der Lösung weniger Einfluss hat (*ICUMSA Methode GS 2/3-9* 1994).

Zwischen Farbe und Trübung soll deutlich unterschieden werden, aber die Verwendung der Spektrophotometrie für die Messung der Trübung vermischt die Ergebnisse (*Carpenter et al.* 1963). Partikel, deren Durchmesser kleiner als die Wellenlänge des zur Messung benutzten Lichtes sind, verteilen das Streulicht symmetrisch zur Einfallsrichtung. Dagegen bewirken größere Trübstoffteilchen, dass der größte Teil des Streulichtes in Richtung der Primärstrahlung abgelenkt wird. Diese Art der Lichtstreuung sollen auch die im Weißzucker vorhandenen Trübstoffe verursachen. Dadurch wird die photometrische Messung der Lichtschwächung in trüben Lösungen erschwert. Nach DIN 1349 sollen die Bezeichnungen Absorption, Extinktion, Extinktionsmodul, Extinktionskoeffizient und Transmissionsgrad nur für Lichtmessungen an optisch klaren Lösungen benutzt werden. In gefärbten und trüben Lösungen darf nicht die Extinktion gemessen werden, da die Intensität des hindurch

tretenden Lichtstrahls nicht nur durch Absorption, sondern auch durch Streuung reduziert wird.

Wegen messtechnischer Schwierigkeiten, die bei Absorptionsmessung in trüben unfiltrierten Lösungen auftreten, ist die *ICUMSA* übereingekommen, nur die Farbe als Kriterium für die Saftqualität zu empfehlen und nicht auch die Trübung zu erfassen. Bereits 1982 hatte *Ueberbach* über die Messung der Trübung berichtet und die Geräte, die für Labor und Betrieb geeignet sind, beschrieben. *Godshall* und *Triche* verglichen im Jahr 2002 zwei Methoden für die Trübungsmessung:

- die Differenzmethode mittels Spektrophotometrie (*ICUMSA Methode GS 2/3-18 2007*), Angabe der Trübung in IE (ICUMSA-Einheiten)
- die Streulichtphotometrie, Angabe der Trübung in *NTU (Nephelometer Turbidity Units)*.

Godshall und *Triche* (2002) sowie *Miyagushi* (1982) zeigten, dass sich beide Methoden zur Messung der Trübung in Zuckerlösungen eignen.

Lichtstreuung ist die Ursache für das Phänomen Trübung. Deshalb ist die Streulichtmessung eine praktische Anwendung zur Bestimmung des Trübungswerts, der Angaben über den Gehalt an Feststoffen in flüssigen und gasförmigen Medien liefert.

Während bei kleineren Partikeln mehr oder minder eine gleichmäßige Streuung in alle Richtungen erfolgt, weisen größere Partikel eine unsymmetrische Streulichtverteilung auf. Bei kleineren Streulichtwinkeln, z.B. zwischen 10 ° und 45 °, ist der Streueffekt deutlich höher. Diese Erscheinung wird beim Bau von Trübungsmessgeräten zur Erhöhung der Empfindlichkeit genutzt, je kleiner der Messwinkel, umso größer die verfügbare Lichtmenge. Bei der Messung des Streulichts unter zwei verschiedenen Winkeln (z.B. 90 ° und 25 °) kann durch Verhältnisbildung eine Aussage über die Korngröße gemacht werden. Die Streulichtmessung bei 90° wird als *NTU-Wert* bezeichnet. Es handelt sich um die Kalibriereinheit für Trübungsmessungen im Streulichtverfahren bei 90 °, basierend auf Formazin-Lösung, gemäß den Vorschriften der *US-EPA (Environmental Protection Agency)*. In der Zuckerindustrie werden zur Überwachung der Eindickfilter und Dekanteure bereits solche Trübungsmessgeräte eingesetzt (*Bertuzzi et al. 1997* und *Brons 1999*).

Schiweck (1968) untersuchte die Intensität der Lichtstreuung im Verhältnis zur Konzentration von suspendierten Feststoffen in Zuckerlösungen und ermittelte eine lineare Beziehung zwischen diesen Größen. Die Messung der Lichtstreuung scheint eine zuverlässige Basis für eine objektive Bestimmung der Trübung zu sein.

2.4.2 Mechanismus der Trübstoffbildung

Die Trübung kann nicht einfach mit den Prozessbedingungen korreliert werden, sie scheint eher einen vielschichtigen Ursprung zu haben, bei dem Calciumsalze eine wesentliche Rolle spielen. Eine Entkalkung des Dünnsaftes ermöglicht die Herstellung von Zuckern mit niedrigen Trübungswerten (*Poel et al. 1988*).

Die Analytik der Kalksalze in den aufgelösten Zuckern zeigt, dass es einen engen Zusammenhang zwischen der Trübung und der Calciumkonzentration gibt (Abbildung 6).

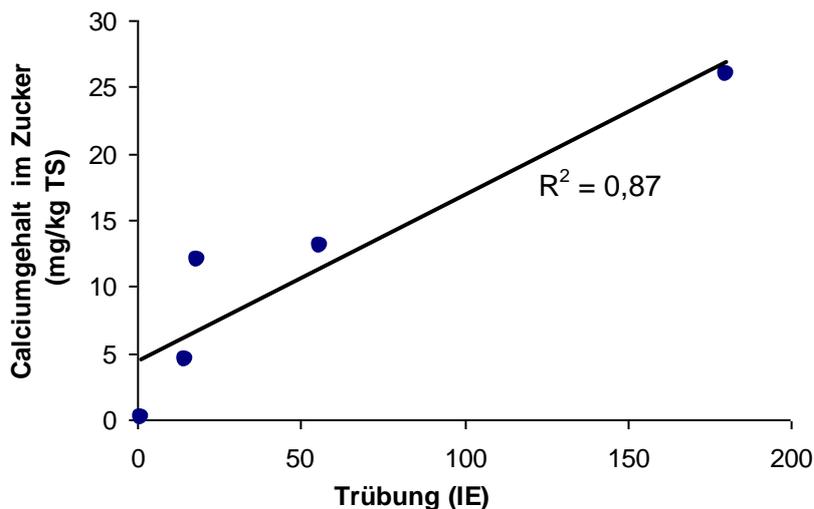


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Calciumgehalt im Zucker (mg/kg TS) und Trübung in ICUMSA Einheiten (*Rogé et al. 2007*)

Buchholz und *Thielecke* (1994) berichteten in einer unveröffentlichten Studie von einem Zusammenhang zwischen der Entstehung des unlöslichen Materials bei Zucker und der Hilfsstoffzugabe während des Prozesses (z.B. Kalk/Kohlensäure, Natronlauge, Belagsinhibitoren). Sie zeigten, dass der Rückstand im Zucker zu ca. 40 % aus Calciumoxalat und ca. 20 % sonstigen anorganischen Stoffen besteht. Ebenso folgert *Schult* (1995) aus der chemischen Zusammensetzung der Filtrerrückstände bei der Dicksaftfiltration, dass Calciumoxalat Hauptverursacher der Trübungs- und Belagbildung ist. Da die Oxalate auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in der Extraktreinigung weitgehend entfernt werden, ist ihr Vorhandensein in den Belägen der Verdampfstation und in den Sedimenten der Dicksaftlagerung wahrscheinlich auf die Neubildung von Oxalsäure beim Saccharoseabbau und den Einfluss der Belagsinhibitoren zurückzuführen.

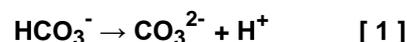
Mkhize (2003) zeigte, dass sowohl die Rohrqualität als auch Prozessparameter wie Strömungsstörungen, ungenügende Kontrolle des pH-Werts, schlechter Start und wiederholtes Anfahren von Prozessen sowie Stillstände hohe Trübungswerte in der Rohrzuckerindustrie verursachen.

Der Dicksaft nach der Lagerung weist deutlich höhere Trübungswerte auf als während der Rübenkampagne. Eine Erhöhung der Trübung während der Lagerung im Dicksafttank ist bereits von vielen Autoren erwähnt worden. *Buchholz* (1994) zeigte, dass der Einsatz eines kationischen Flockungsmittels eine Ausfällung der unerwünschten Trübstoffe im Dicksafttank bewirken und damit eine Abtrennung erleichtern könnte. *Buczys* (1997) untersuchte verschiedene Lagerdicksäfte und wies darauf hin, dass Calciumoxalat die Hauptkomponente im Dicksaftsediment ist. Sie stellte fest, dass eine Minimierung des Calciumgehaltes des Saftes mittels optimaler Saftreinigung zur Abnahme des Sedimentes im Dicksaft führen kann.

Für die Bildung der Trübung können drei Hypothesen aufgestellt werden:

- chemische Reaktionen
- Kristallisation der Salze
- Anlagerung von Calciumsalz-Mikrokristallen an hochmolekulare kolloidale Substanzen

Durch chemische Reaktionen können Substanzen ausgefällt werden, die eine Erhöhung der Trübung in Lösungen verursachen. Endotherme Reaktionen sind hier bevorzugt, wie z.B. die Dissoziation von Hydrogencarbonat-Ionen bei höheren Temperaturen.



Die Dissoziation von Hydrogencarbonat kann in den Lösungen mit den höheren Ca-Gehalten zur Bildung von Calciumcarbonat führen und eine Zunahme der Trübung verursachen.

Kristallisationsfouling kommt während des Verdampfungsprozesses bei vielen Calciumsalzen vor. Durch Verdampfung des Lösungsmittels Wasser wird die Lösung übersättigt. Dabei steigt die Konzentration des gelösten Stoffes, bis die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Löslichkeit und Reaktionskinetik haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Kristallisation. Zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze kann es auch durch Abnahme der Löslichkeit bei steigender bzw. fallender Temperatur (negativer bzw. positiver Löslichkeitskoeffizient) kommen. Die Übersättigung wird somit entweder durch eine Erhöhung der Konzentration (z.B. durch Wasserverdampfung) oder Temperaturänderung erreicht. Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallwachstumsgeschwindigkeit steigen proportional zur Übersättigung, wobei die Salze nicht unmittelbar nach Überschreiten der Sättigungsgrenze auskristallisieren (*Mersmann* 1980).

Der hohe Ca-Gehalt der alkalischen Säfte und die Anwesenheit hochmolekularer Substanzen, die in konventionellen Säften in wesentlich geringeren Konzentrationen vorliegen, verursachen wahrscheinlich die große Trübungszunahme der alkalischen Säfte. Als hochmolekulare Verbindungen können auch Hemicellulosen in Betracht kommen.

In den nächsten Abschnitten wird die Löslichkeit von für die Trübung wichtigen Calciumsalzen erläutert. Die Löslichkeit wird durch verschiedene Einflussfaktoren bestimmt. Die Haupteinflussfaktoren sind die Konzentration, die Temperatur, der pH-Wert und die Zusammensetzung der Lösung. Calciumsalze kristallisieren aus, sobald die Sättigungskonzentration im Verdampfungsprozess überschritten wird. Die Konzentration von Anionen und Kationen beeinflusst die Löslichkeit von Calciumsalzen ganz erheblich. Z.B. reduziert Calciumchlorid die Löslichkeit. Dagegen erhöhen Natriumchlorid und Kaliumchlorid die Löslichkeit von Calciumsalzen (*Frias 1982*). Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wird mittels Löslichkeitskurven beschrieben.

2.4.2.1 Löslichkeit von Calciumacetat

Nach *Rudolph (2007)* besitzen die alkalischen Säfte neben einem höheren Calciumgehalt einen sehr hohen Gehalt an Acetat-Ionen. Calciumacetat ist sehr gut wasserlöslich und besitzt einen negativen Löslichkeitskoeffizienten.

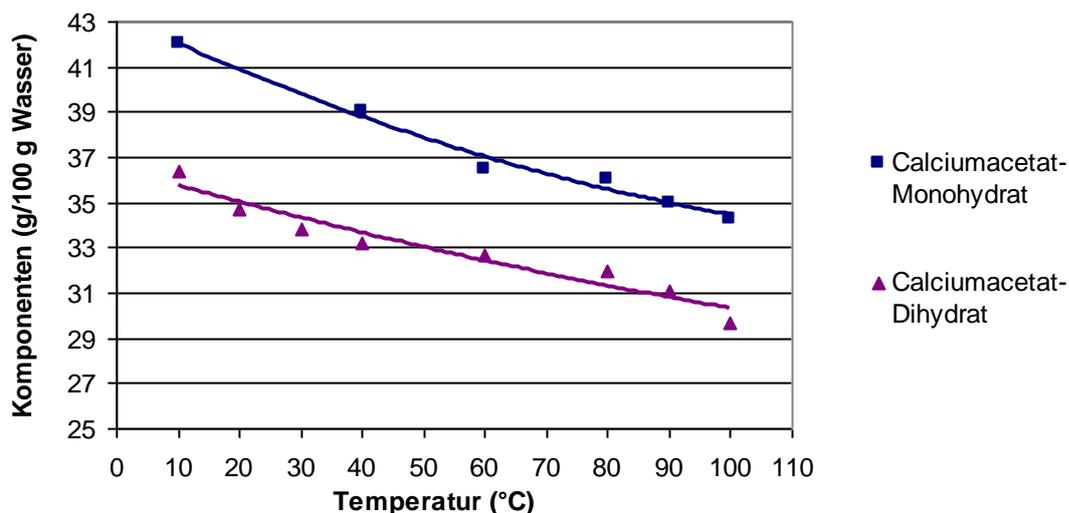


Abbildung 7: Löslichkeitskurven von Calciumacetat-Monohydrat und -Dihydrat (*Koglin 1952*)

In Abbildung 7 sind die Löslichkeitskurven von $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Bei normalen Bedingungen (Raumtemperatur, 65 % Luftfeuchtigkeit) ist die Verbindung mit 2 Mol Kristallwasser beständig. Die Löslichkeit von Calciumacetat in Wasser hängt stark von der Temperatur ab. Über die Löslichkeit von Calciumacetat in Saccharoselösungen gibt es keine genauen Angaben in der Literatur. Aber die Sättigungskonzentrationen sind so hoch, dass sie im Prozess der Zuckergewinnung, auch beim alkalischen Verfahren mit seinem sehr hohen Gehalt an Calciumacetat, nicht überschritten werden können.

2.4.2.2 Löslichkeit von Calciumoxalat

Nach *D'Ans-Lax* 1949 und *Schander et al.* 1967 besitzen Oxalsäuredihydrat und deren Salze einen positiven Löslichkeitskoeffizient, der in der Abbildung 8 dargestellt ist.

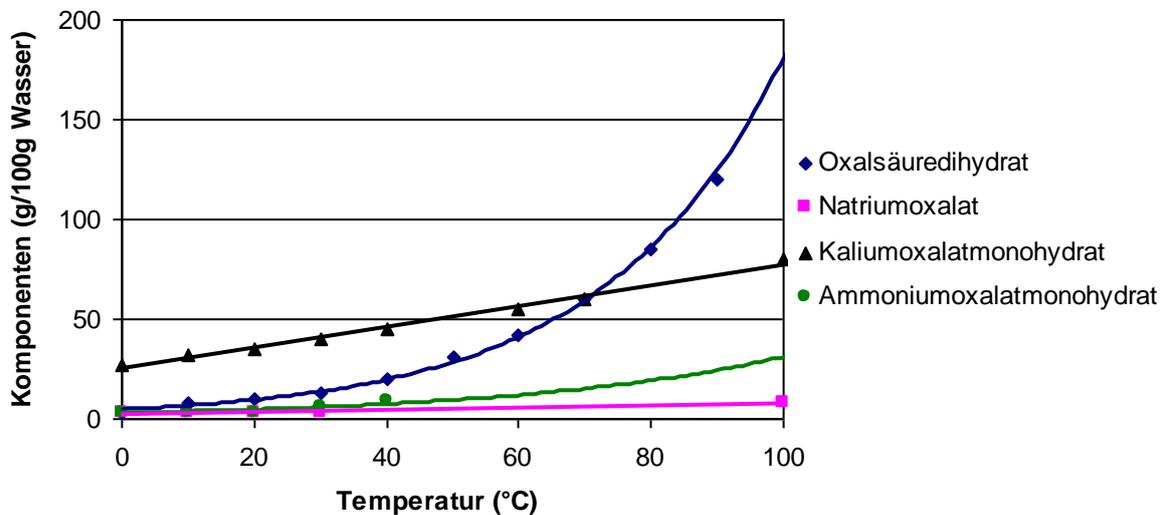


Abbildung 8: Löslichkeitskurven von Oxalsäuredihydrat und leicht löslichen Salzen der Oxalsäure (*D'Ans-Lax* 1949, *Schander et al.* 1967)

Natriumoxalat sowie Kaliumoxalat sind in Wasser leicht löslich, dagegen sind Calciumoxalat sowie Barium- und Eisenoxalat schwer lösliche Salze. In der Abbildung 9 sind die Löslichkeitskurven der schwer löslichen Oxalate mit der Dimension mg/l wiedergegeben. Wenn sich mehrere unterschiedliche Kationen neben Oxalat-Ionen in einer Lösung befinden, fallen primär die schwer löslichen Calciumsalze aus, dann erst die leichter löslichen Salze. Die geringe Löslichkeit von Calciumoxalat limitiert die Zahl der freien Calcium-Ionen in der Lösung. Calciumoxalat bildet die Modifikationen Calciumoxalatmonohydrat (COM) und Calciumoxalatdihydrat (COD). Welche Modifikation gebildet wird, hängt von der Temperatur, dem Lösungsmittel sowie der Art und der Konzentration begleitender Stoffe ab.

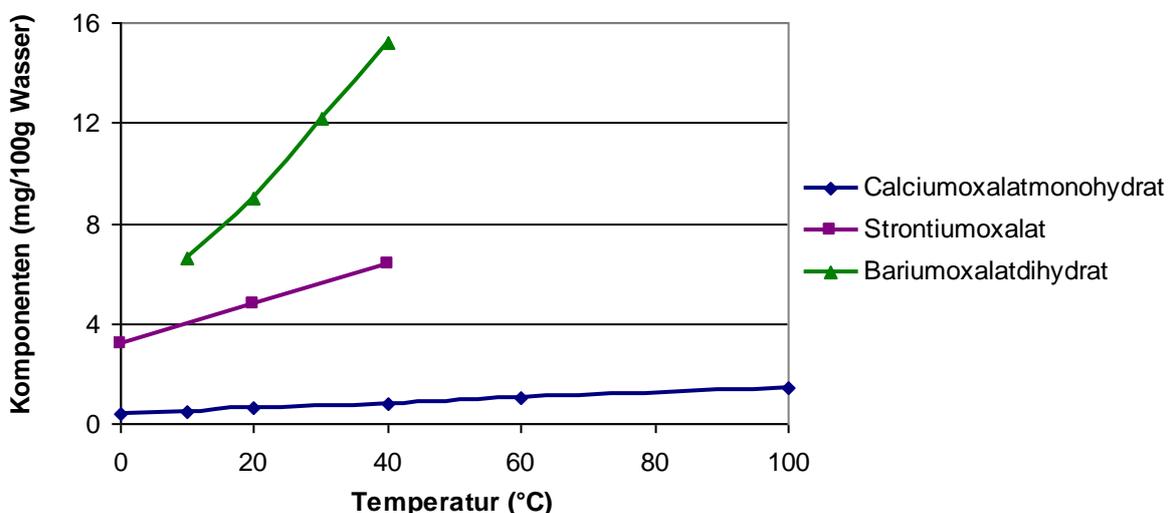


Abbildung 9: Löslichkeitskurven von schwer löslichen Salzen der Oxalsäure (*D'Ans-Lax* 1949)

COM ist die thermodynamisch stabilere Komponente und wird bei der Mischung von verdünnten Lösungen von Oxalat- und Calciumionen in gleichen molaren Konzentrationen bei hoher Temperatur gebildet. Die Löslichkeit von Calciumoxalat nimmt mit steigender Temperatur zu. Abbildung 10 zeigt die Löslichkeit von Calciumoxalatmonohydrat.

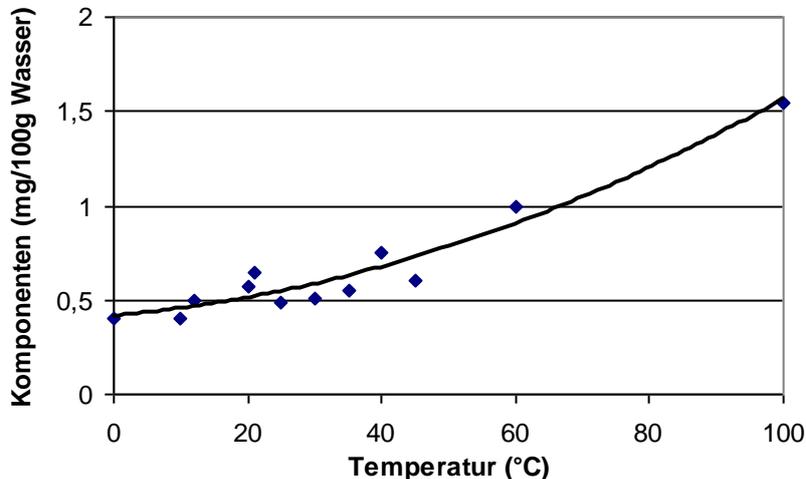


Abbildung 10: Löslichkeitskurve von Calciumoxalatmonohydrat (COM) in Wasser (*D'Ans-Lax 1949, Wallenstein et al. 1973, Garside et al. 1982*)

Über den Saccharoseeinfluss auf die Löslichkeit von Calciumoxalat gibt es viele Angaben aus älteren Literaturquellen (*Jacobsthal 1868, Rümpler 1897, Bresler 1900*). Diese Autoren haben festgestellt, dass die auf den reinen Wasseranteil der Lösung bezogene Löslichkeit mit steigendem Saccharosegehalt abnimmt. In reinen Saccharoselösungen ist Calciumoxalat geringfügig besser löslich als in Wasser. Die Löslichkeit in Saccharoselösungen hängt stark vom pH-Wert der Lösung ab, wobei es in basischen Saccharoselösungen wesentlich besser löslich ist als in neutralen Lösungen.

Für saure Lösungen berichteten *Rösner und Pollach (1986)*, dass sich die Bildung von Oxalatbelägen bei einer Erhöhung des pH-Wertes von pH=4,0 auf pH=7,0 verstärkt, wobei eine Abnahme der Löslichkeit von Oxalaten vermutet wird.

Käselau (1996) berechnete die relative Sättigung von Calciumoxalatmonohydrat in den Zwischensäften einer Verdampfstation bei minimalem und maximalem Oxalatgehalt im Dünnsaft (Abbildung 11). Die relative Sättigung als Ergebnis der Modellrechnungen zur Löslichkeit ist dimensionslos. Werte kleiner als 1,0 weisen auf eine Untersättigung und Werte über 1,0 auf eine Übersättigung der Lösung hin. *Käselau (1996)* hat gezeigt, dass die relative Sättigung von COM von der ersten bis zur letzten Stufe der Verdampfstation ansteigt. Diese Berechnungen zeigen, dass es im Dicksaft auf jeden Fall zu einer Ausfällung von COM kommen muss.

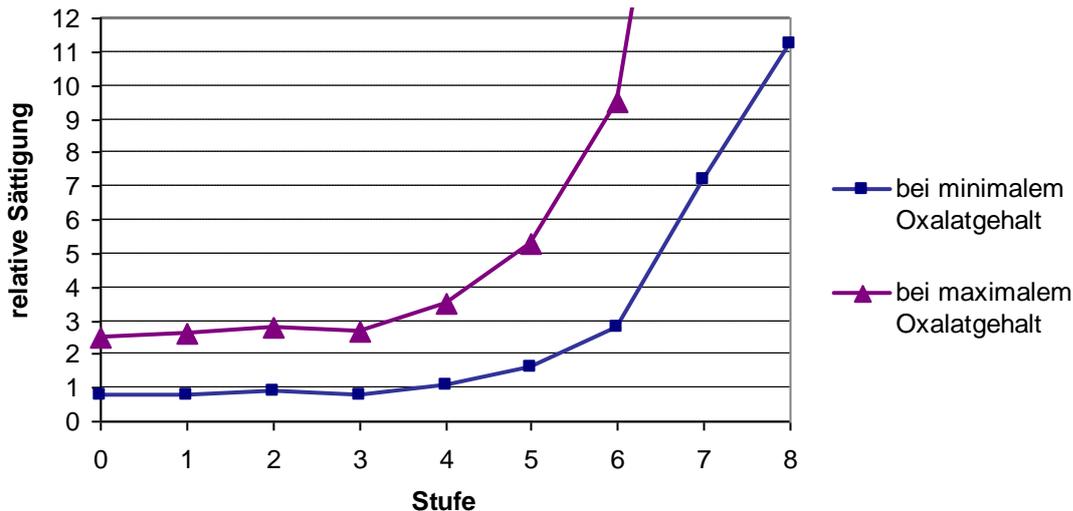


Abbildung 11: Relative Sättigung von Calciumoxalatmonohydrat bei minimalem und maximalem Oxalatgehalt in Zwischensäften der Verdampfstation (Käselau 1996)

Schick (2000) zeigte bei Untersuchungen mit Antibelagsmitteln, dass sich die Löslichkeit von Calciumoxalat in siedenden Saccharoselösungen mit zunehmendem Saccharosegehalt verringert. Sie verhält sich in dieser Hinsicht analog zur Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen. Allerdings kann die Löslichkeit bereits durch geringe Zugaben von Antibelagsmitteln erheblich erhöht werden. Dies führt aber zu einer Ausfällung des Calciumoxalats in den hinteren Kristallisationsstufen bzw. bei der Dicksaftlagerung.

2.4.2.3 Löslichkeit von Calciumcarbonat

In kohlendioxidfreiem Wasser löst sich Calciumcarbonat nur in geringen Mengen. Die Löslichkeit hängt dabei von der Kristallmodifikation ab, wobei die Unterschiede zwischen den Modifikationen gering sind (Kirk und Othmer 1978). In kohlendioxidhaltigen Lösungen erhöht sich die Löslichkeit stark durch die Umwandlung von Calciumcarbonat in Calciumhydrogencarbonat.



In mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser sind bei 20 °C und Normaldruck 0,85 g Calciumcarbonat pro Liter lösbar (Falbe und Regitz 1992).

Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in technischen Saccharoselösungen ist von einer Reihe von Einflussgrößen abhängig. Es bildet sich ein Gleichgewicht aus gelöstem und dissoziiertem Kohlendioxid, Hydrogencarbonat und Carbonat aus (Poel et al. 1990). Dieses Gleichgewicht ist von der Temperatur, dem pH-Wert, der Gegenwart anderer Ionen sowie der Saccharosekonzentration abhängig. Bei steigender Temperatur nimmt der Anteil der Hydrogencarbonat-Ionen zu. Poel et al. (1990) ermittelten das Verhältnis von Carbonat- zu

Hydrogencarbonat-Ionen bei verschiedenen pH-Werten in technischen Saccharoselösungen. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Zahl der freien Wasserstoff-Ionen ab, die erforderlich sind, um die Carbonat-Ionen in Lösung zu halten. Da bei offenen Systemen das Kohlendioxid beim Erwärmen aus der Lösung entweicht, sinkt die Löslichkeit und Calciumcarbonat fällt bei entsprechender Konzentration aus.

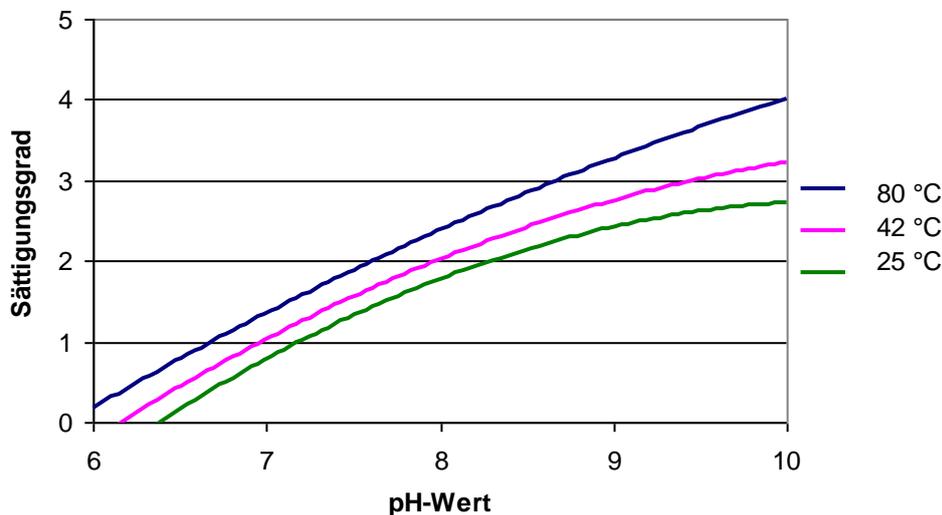


Abbildung 12: Abhängigkeit des Sättigungsgrades einer wässrigen Calciumcarbonatlösung von pH-Wert und Temperatur (Augustin und Bohnet 1994)

Augustin und Bohnet (1994) haben den Sättigungsgrad einer wässrigen Calciumcarbonatlösung als Funktion von pH-Wert und Temperatur berechnet, wie in der Abbildung 12 dargestellt. Sättigungsgrad gleich Null bedeutet eine gesättigte Lösung. Der Sättigungsgrad und damit die Übersättigung nehmen mit steigendem pH-Wert zu. Dagegen reduziert sich die Löslichkeit mit steigendem pH-Wert.

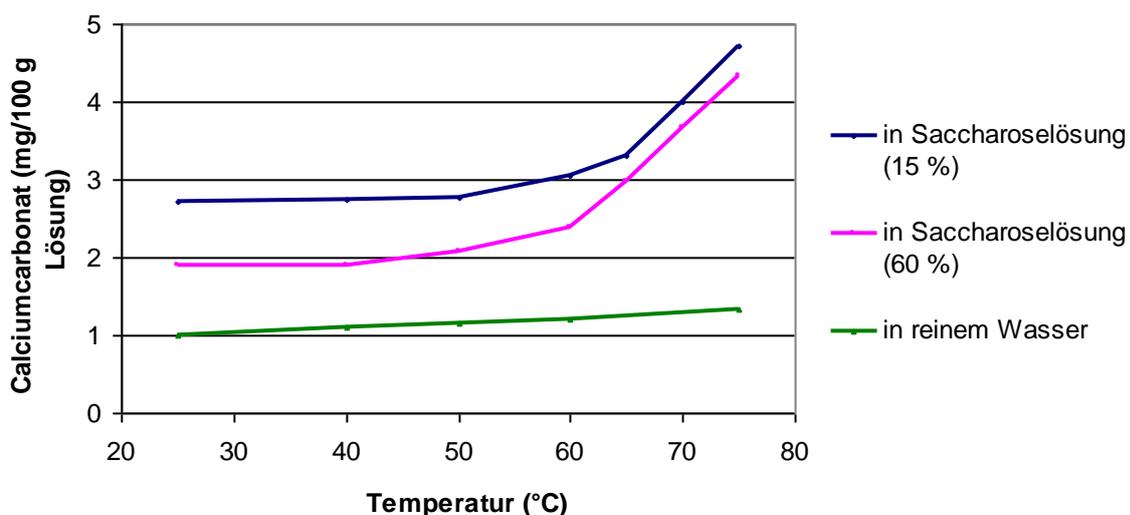


Abbildung 13: Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser und Saccharoselösungen, abhängig von der Temperatur (Podgornowa et al. 1984)

Bei Calciumcarbonat wurde von vielen Autoren über positive sowie negative Löslichkeitskoeffizienten berichtet. Nach *Podgornowa et al.* (1984) sowie *Müller-Steinhagen et al.* (1988) besitzt Calciumcarbonat in reinem Wasser einen positiven Löslichkeitskoeffizienten, dagegen ermittelten *Prasad et al.* (1985) einen negativen Löslichkeitskoeffizienten für Calciumcarbonat. Nach *Podgornowa et al.* (1984) nimmt in reinem Wasser und in Saccharoselösungen (ohne Kohlendioxid) die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Nach Untersuchungen von *Jacobsthal* (1868) sowie *Podgornowa et al.* (1984) über den Einfluss der Saccharosekonzentration auf die Löslichkeit von Calciumcarbonat (Abbildung 13) nimmt bei steigendem Saccharosegehalt die Löslichkeit im Vergleich mit reinem Wasser zuerst zu und dann wieder ab. Auch hier sind keine genauen Angaben über das Löslichkeitsverhalten in technischen Saccharoselösungen vorhanden.

2.4.3 Verringerung der Trübstoffe bei der Zuckergewinnung

Die Kenntnisse über die Trübstoffe bei der Zuckerproduktion sind trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch unzureichend. Man kann aber aus diesen Untersuchungen schlussfolgern, dass eine hohe Trübung des Saftes eine erhöhte Trübung des Zuckers verursacht. Deshalb muss eine hohe Trübung des Saftes im Prozess der Zuckergewinnung vermieden bzw. reduziert werden. Aus den Kenntnissen über die Trübstoffe kann abgeleitet werden, dass der Calciumgehalt der Säfte eine wesentliche Rolle bei der Bildung von Trübstoffen spielt. Daher sollte der Kalksalzgehalt während der Zuckergewinnung in den gereinigten Säften möglichst niedrig sein.

2.4.3.1 Optimaler pH-Wert in der 2. Carbonatation zur Reduzierung des Kalksalzgehalts

Die wichtigste Aufgabe der 2. Carbonatation besteht darin, den Calciumgehalt des Saftes so weit wie möglich zu reduzieren. Der optimale pH-Wert der 2. Carbonatation ist der Wert, bei dem der Kalksalzgehalt des Dünnsaftes am niedrigsten ist. Dieser Wert wird durch das Carbonat/Hydrogencarbonat-Gleichgewicht festgelegt. An diesem Punkt hat die Carbonatkonzentration ein Maximum erreicht (*Poel et al.* 2000). Der optimale pH-Wert kann mittels Carbonatationsversuchen im Labor ermittelt werden. Die Einhaltung des optimalen pH-Werts in der 2. Carbonatation ist zur Reduzierung der Kalksalze notwendig. Bei einem niedrigeren oder höheren pH-Wert kommt es zu einem Anstieg des Kalksalzgehaltes. Der pH-Bereich zwischen 8,5 bis 9,5 ist in gereinigten Rübenzuckerlösungen in dieser Hinsicht optimal.

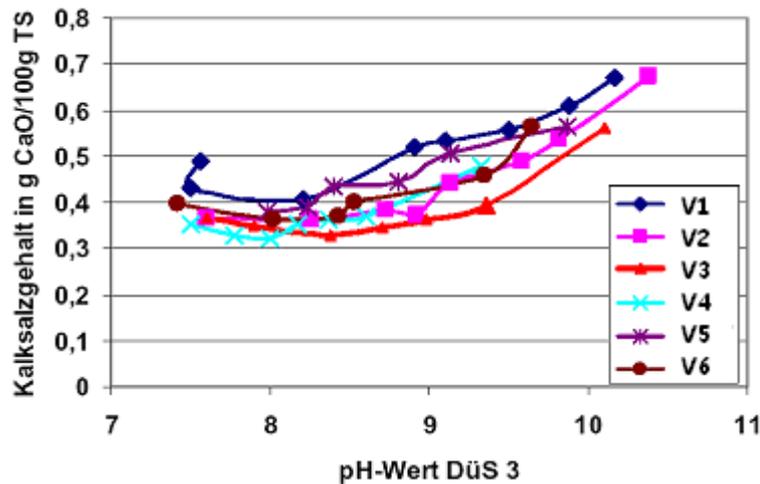


Abbildung 14: Optimale Alkalität der 2. Carbonatation (*Rudolph 2007*)

Rudolph (2007) hat bei der Verarbeitung von Säften der alkalischen Extraktion gezeigt, dass der optimale pH-Wert nach der 2. Carbonatation, bei dem der Kalksalzgehalt ein Minimum aufweist, zwischen 8,0 und 8,5 liegt (Abbildung 14). Dieser Wert ist im Vergleich zu Literaturangaben für die konventionelle Arbeitsweise sehr niedrig. Als Ursache vermutet er die stark erhöhten und anders zusammengesetzten Kalksalze der alkalisch gewonnenen Dünnsäfte.

2.4.3.2 Entkalkung mittels Zugabe von Natrium-, Magnesium- und Phosphat-Ionen

Mittels Zugabe von Na_2CO_3 oder NaOH -Lösungen vor oder während der 2. Carbonatation kann man die effektive Alkalität vergrößern, um den Kalksalzgehalt des Dünnsafts zu verringern und seine Thermostabilität zu erhöhen. Hiervon wird in den Zuckerfabriken in großem Umfang Gebrauch gemacht. Nachteilig bei der Natriumcarbonatzugabe ist, dass die Calciumausfällung nicht stöchiometrisch erfolgt. Der erforderliche Überschuss an Natrium-Ionen führt zu einem erhöhten Melasseanfall. 1972 entwickelten *Zaorska* und *Zagrodzki* ein Verfahren zur Entkalkung des Saftes durch Ammonium und Soda.

Da Magnesium-Ionen weniger melassebildend als Natrium-Ionen sind, wird auch Magnesiumoxid oder Magnesiumcarbonat zum Entkalken eingesetzt. *Chadwick (1983)* zeigte, dass die Zugabe von Magnesiumoxid sehr effektiv ist und die weitere Verarbeitung von Säften mit hohem Kalksalzgehalt verbessert. Beim Einsatz der Magnesium-Ionen können jedoch verstärkt Beläge von Magnesiumsalzen in der ersten Verdampferstufe auftreten. Dies beschränkt den Einsatz von Magnesium-Ionen.

Eine weitere Alternative zur Entkalkung ist der Einsatz von Natriumphosphat. Calciumphosphat ist weniger löslich als Calciumcarbonat und bewirkt damit eine effektivere Entkalkung, kann aber bei der Filtration bzw. Sedimentation zu Schwierigkeiten führen.

2.4.3.3 Ionenaustauschverfahren zur Absenkung des Kalksalzgehalts

Vor der Entwicklung von Belagsinhibitoren war die Entkalkung von Dünnsäften das am meisten benutzte Ionenaustauschverfahren in der Zuckerindustrie. Die Melasse bildende Wirkung und die geringe Effektivität von Natriumcarbonat können den Einsatz einer Entkalkung mittels Ionenaustauschern rechtfertigen. Der Einsatz von Ionenaustauschverfahren führt nicht nur zu energiewirtschaftlichen Vorteilen. *Poel et al.* (1988) sowie *Burkhardt et al.* (2000) zeigten, dass ihr Einsatz die Herstellung von Zuckern mit niedrigeren Trübungswerten ermöglicht. *Jeschka* (2008) berichtete über den erfolgreichen Einsatz der N.R.S.-Dünnsaftenthärtung zur Reduzierung der Calciumbeläge in der Verdampfstation sowie über die Abnahme der Trübungsbildung im Dicksafttank. Zur Entkalkung von Dünnsäften sind in der Zuckerindustrie mehrere Verfahren entwickelt worden. Es handelt sich hierbei um:

- das klassische Verfahren
- das Gryllus-Verfahren (*Gryllus* und *Delavier* 1975)
- das N.R.S.-Verfahren (*Pannekeet* 1980, *Mottard* 1983)
- das Tasco-Verfahren (*Henscheid et al.* 1990)

Die drei letzten Verfahren können abwasserfrei gestaltet werden. Einen guten Überblick über die Entkalkungsverfahren in der Zuckerindustrie geben *Schick* (1992) und *Burkhardt et al.* (2000).

Der Einsatz von Ionenaustauschverfahren beim alkalischen Verfahren ist jedoch fraglich. Der bis zu 5-mal höhere Calciumgehalt der alkalischen Säfte, der von *Rudolph* (2007) ermittelt wurde, belastet die Ionenaustauschanlagen sehr stark. Im Vergleich mit den konventionellen Verfahren müssen größere Anlage eingesetzt werden. Hohe Investitionskosten sowie hohe Betriebskosten führen dazu, dass der Einsatz von Ionenaustauschern beim alkalischen Verfahren nicht wirtschaftlich wird.

2.4.3.4 Dicksaftfiltration

Zur Lösung der Trübungsproblematik stehen die Zuckerfabriken vor der Frage, ob eine Feinfiltration oder eine Dünnsaftentkalkung angewendet werden sollte. Es handelt sich hier um zwei ganz unterschiedliche Verfahren mit verschiedenen Vor- und Nachteilen. Die Dünns-

saftentkalkung ist ein Verfahren zur Vermeidung der Belagbildung in der Verdampfstation, die mit einer gleichzeitig stattfindenden zusätzlichen Feinfiltration verbunden ist. Die direkten Betriebskosten sind bei diesem Verfahren sehr hoch. Bei der Feinfiltration des Dicksaftes werden fast alle Trübstoffe aus dem Saft entfernt. Es werden keine zusätzlichen Chemikalien eingesetzt. Sie benötigt aber sehr aufwändige technische Anlagen, da vor allem bei hohen Trockensubstanzkonzentrationen die spezifische Filterleistung gering ist, und erfordert den Einsatz von Filterhilfsmitteln.

Die Feststoffabtrennung aus Dicksaft und damit die Reduzierung des Gehalts an wasserunlöslichen Feststoffen bzw. Trübstoffen im Zucker stellt einerseits eine wichtige Maßnahme zur Qualitätssicherung dar, andererseits erweist sie sich in der betrieblichen Praxis als eine sehr schwierige Aufgabe. Dies gilt insbesondere für die Entfernung von Trübstoffen aus gelagerten Dicksäften. Bei der Beurteilung von Filtersystemen müssen die Filtratqualität (notwendige Bedingung) und die Wirtschaftlichkeit der Filtration (hinreichende Bedingung) berücksichtigt werden. Nur wenn beide Bedingungen erfüllt werden können, ist der Einsatz der entsprechenden Filtrationstechnik sinnvoll.

Die Filtration des Dicksaftes zur Abtrennung der Partikel $> 50 \mu\text{m}$ ist technisch kein Problem und wird heute in Sibomaten bzw. Beutelfiltern durchgeführt (*Schult* 1995). *Jury* (1991) zeigte, dass eine Dicksaffiltration anstatt der üblichen Klärefiltration den Filterdurchsatz erhöht, den Filterhilfsmittelverbrauch senkt, den Energieverbrauch verringert und die Zuckerqualität nicht verschlechtert.

Mennicken (1999) berichtete, dass Filterbeutel im Vergleich zu Siebfiltern mit Rückspülung bei der Dicksaffiltration wesentlich bessere Filtratqualitäten erzielen. Gleichzeitig reduzieren sie die Filtrationskosten um über 25 %. Eine Feinfiltration zur Abtrennung der Feinstpartikel bzw. Trübstoffe ist aber nur mit einer Anschwemmung von Filterhilfsmitteln möglich. Die Möglichkeiten für die Feinfiltration des Dicksaftes ohne Einsatz von Filterhilfsmitteln sind bereits mehrfach erfolglos untersucht worden. Spezielle mehrlagige Beutelfilter zur Feinfiltration von gelagertem Dicksaft sowie Separatoren sind zwar bezüglich des Abscheidegrades erfolgreich, hohe Investitions- und Betriebskosten lassen ihren Einsatz aber nicht ratsam erscheinen (*Witte* 2001).

Die herkömmliche Anschwemmfiltration, bei der die Feststoffabtrennung nach dem Anschwemmen des Filterhilfsmittels mittels Zentrifugalscheibendruckfilter erfolgt, ist bereits in vielen Zuckerfabriken erfolgreich durchgeführt worden. Die Anschwemmfiltration ist momentan der sicherste Weg zur Feststoffabtrennung aus dem Dicksaft.

2.5 Belagbildung

Bei der Konzentrierung von Dünnsäften aus der alkalischen Extraktion ist wegen sehr hoher Kalksalzgehalte eine starke Belagbildung auf den Heizflächen der Verdampfstation möglich. Die Stärke der Beläge hängt jedoch nicht nur vom Calciumgehalt, sondern auch von der Zusammensetzung der Anionen ab.

Moebes und Wieninger (1955) sowie *Wisfeld* (1958) erhielten bei der Entwicklung des SCC-Verfahrens, bei dem das Melasse bildende Kalium gegen Calcium ausgetauscht wird, Dünnsäfte mit sehr hohen Calciumgehalten. Trotz des hohen Calciumgehalts des Dünnsaftes führte dieser nicht zu einer erhöhten Belagbildung in der Verdampfstation. Dies zeigt, dass der hohe Calciumgehalt des Saftes nicht allein verantwortlich für die Belagbildung ist.

Die Verminderung der Belagbildung auf den Heizflächen der Verdampferanlagen ist aus energiewirtschaftlichen Gründen eine wichtige Aufgabe innerhalb des Zuckergewinnungsprozesses. Neben dem Einsatz von Ionenaustauschern zur Enthärtung der Lösungen werden in den Zuckerfabriken heute überwiegend chemische Antibelagmittel eingesetzt, um die Belagbildung zu verzögern. Hierbei handelt es sich um Polyelektrolyte, beispielsweise Polyacrylate.

Ebenso wird von vielen Autoren empfohlen, die Bauweise und Baumaterialien von Verdampfapparaten im Hinblick auf die Belagbildung zu optimieren. Dabei sind für Verdampfapparate, die im turbulenten Strömungsbereich betrieben werden, in erster Linie der Rohrdurchmesser, die Rohrlänge und das Material zu nennen (*Walthew* 1994). Die Belagbildung steigt mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit, weil mit steigender Strömungsgeschwindigkeit die der Belagbildung entgegenwirkende abtragende Wirkung der Strömung wächst. Nach *Joshi et al.* (1981) hat sich herausgestellt, dass Aluminiumrohre und Edelstahlrohre mit glatter Oberfläche weniger zu Belägen neigen und sich leichter reinigen lassen. Bei einer glatten Oberfläche werden weniger Kristallisationskeime für eine Belagbildung angeboten.

Der Dünnsaft enthält neben Saccharose und Wasser eine Reihe organischer und anorganischer Anionen und Kationen, die in Kombination als Belagbildner in Erscheinung treten. In der Rübenzuckerindustrie sind am wichtigsten die organischen Anionen Oxalat, Citrat und Malat sowie die anorganischen Anionen Sulfat und Carbonat. Die wichtigsten Kationen sind Calcium und Magnesium. Das Calcium-Magnesium-Verhältnis beeinflusst die Zusammensetzung und das Bildungsverhalten von Belägen. Das Verhältnis ist abhängig vom Extraktreinigungsverfahren. Die Calciumsalze der wichtigsten Anionen sind weitaus schlechter löslich als die entsprechenden Magnesiumsalze. Magnesium kann mit Anionen lösliche Komplexe bilden, z.B. mit Oxalat. Bei einem höheren Calcium-Magnesium-Verhältnis

wird Magnesium aus seinen Salzen verdrängt. Es entstehen verstärkt Beläge, die sich aus schwer löslichen Calciumsalzen aufbauen.

Beim Eindampfen des Dünnsafts zu Dicksaft lagern sich auf den Heizflächen einige dieser Verbindungen ab und behindern den Wärmedurchgang. Der Wärmedurchgangswiderstand der Heizflächen erhöht sich durch die Ausbildung einer Belagschicht nach folgender Gleichung erheblich (*Baloh 1976*).

$$R = \frac{1}{\alpha_D} + \frac{\delta_w}{\lambda_w} + \frac{\delta_B}{\lambda_B} + \frac{1}{\alpha_L} \quad [3]$$

R	Wärmedurchgangswiderstand	δ_w	Dicke des Rohrwerkstoffs
α_D	Wärmeübergangskoeffizient auf der Dampfseite	δ_B	Dicke des Belages
α_L	Wärmeübergangskoeffizient auf der Lösungsseite	λ_w	Wärmeleitfähigkeit des Rohrwerkstoffs
		λ_B	Wärmeleitfähigkeit des Belages

Darüber hinaus nimmt der spezifische Energiebedarf in der Verdampfstation zu. Dabei ist neben der Stärke der Inkrustationen auch deren Zusammensetzung von Bedeutung.

Über die Belagbildung in der Zuckerindustrie existiert eine umfangreiche Literatur. Eine gute Übersicht zu dieser Thematik findet man bei *Käselau (1996)*.

2.5.1 Zusammensetzung der Beläge

Die Art und Stärke der Beläge ist neben den Betriebsbedingungen in der Fabrik und ihrer technischen Ausstattung vor allem von der Dünnsaftqualität abhängig. Diese hängt wiederum von der Arbeitsweise der Saftreinigungsanlagen, der Qualität der Rüben und des verwendeten Kalksteins ab. Belaganalysen verschiedener Zuckerfabriken zeigen, dass die Zusammensetzung an verschiedenen Standorten sehr unterschiedlich ist. Aber auch die Beläge der Verdampfer einer Fabrik aus verschiedenen Jahren zeigen sowohl in der Verteilung als auch in der Zusammensetzung der Inkrustationen große Abweichungen (*Spengler et al. 1933, Keller et al. 1958, Walthew 1994*).

Das Löslichkeitsverhalten der Belagkomponenten hängt von der Konzentration, der Temperatur und dem pH-Wert ab. Das Löslichkeitsverhalten und die Verweilzeit der Lösung in der jeweiligen Stufe bewirken eine räumlich differenzierte Verteilung der Belagkomponenten über die Stufen der Verdampfanlage. In Tabelle 5 sind die Werte für Verdampfapparate zusammengefasst. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf die Gesamtmasse des Belages der jeweiligen Stufe.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Beläge in den Verdampfanlagen der Rübenzuckerindustrie (Keller et al. 1958; Spengler et al. 1933)

Komponente (%)	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
organische Substanz (außer Oxalsäure)	-	-	19,28-20,48	21,06-28,31
Oxalat	0,00-6,95	0-13,14	6,16-64,65	7,52-60,83
SO ₄ ²⁻	0,30-0,59	0,86-5,87	0,00-0,68	0,08-0,29
SiO ₂	-	-	12,9-37,3	7,4-38,2
CaO	2,54-11,53	17,57-19,05	36,7-38,72	35,72-37,13
MgO	0,17-0,32	0,30-0,69	0,13-0,37	0,26-0,41
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	25,81-42,27	7,71-17,34	5,37-12,37	5,35-9,93

Calciumoxalat und Silikat steigen in ihrem Anteil von den ersten bis zu den letzten Stufen an und bilden die Hauptkomponenten in den letzten Stufen der Verdampfanlage. *Böttger* (1951) stellte bei seinen Untersuchungen einer Verdampfanlage die stärksten Ausscheidungen bei einem Trockensubstanzgehalt der technischen Saccharoselösung von 30-40 % in der dritten Stufe fest. Nach *Spengler et al.* (1933) wird (ohne Einsatz von Antibelagmitteln) in den ersten Stufen meist Calciumcarbonat und in geringerer Menge Magnesiumcarbonat abgeschieden.

Vavrincz (1969) berichtet von einem sinkenden Carbonatgehalt von der ersten bis zur vierten Stufe. Calciumsulfat und Calciumsulfit zusammen können in Fabriken mit Sulfitationsverfahren in den letzten Stufen der Verdampfanlage einen Massenanteil von 30 % im Belag erreichen. Phosphate werden, falls in den Belägen vorhanden, in den vorderen Verdampferstufen abgelagert. Aluminium-, Eisen-, Kalium- und Natriumverbindungen sowie organische Substanzen (ohne Oxalat) werden in allen Verdampferstufen in schwankenden Konzentrationen gefunden (*Spengler et al.* 1933, *Böttger* 1951, *Walthew* 1994). Organisches Material (Proteine, Wachse) mit Ausnahme von Calciumoxalat wird überwiegend in den Wärmeaustauschern und Verdampfapparaten der ersten Stufen abgelagert. Der Anteil in den hinteren Stufen ist geringer.

Die Beläge in den Wärmeübertragern hängen mit ihren Funktionen zusammen. In Rohsaftwärmeübertragern bestehen sie aus Calciumoxalat, Calciumsulfat/-sulfit und dem denaturierten Eiweiß/Hemicellulosen/Pektin-Komplex, wobei die Beläge in Wärmeübertragern der Saftreinigung meistens aus Calciumcarbonat, Calciumoxalat und Calciumsulfat/-sulfit bestehen.

2.5.2 Physikalische Eigenschaften von Belägen

Die Dicke der Beläge in der Rübenzuckerindustrie am Ende der Kampagne beträgt in der Regel 0,1 bis 0,8 mm. Diese Dicke erreicht man in der Rohrzuckerindustrie in einem Zeitraum von 5 bis 20 Tagen. *Walthew* (1994) zeigte, dass kein lineares Verhältnis zwischen

der Dicke des Belags und dem Wärmedurchgangskoeffizienten besteht. Der Wärmedurchgangskoeffizient fällt bei sehr geringen Belagdicken zunächst sehr stark exponentiell ab. Mit zunehmender Belagdicke verlangsamt sich der Abfall des k-Wertes. Dies betrifft aufgrund der hohen Belagdicken besonders die Verdampfer in der Rohrzuckerindustrie. Bei einem langsamen Wachstum des Belags bis zu einer Belagdicke von 0,2 mm kann das Verhältnis zwischen der Dicke des Belags und dem Wärmedurchgangskoeffizienten annähernd linear angenommen werden (Abbildung 15).

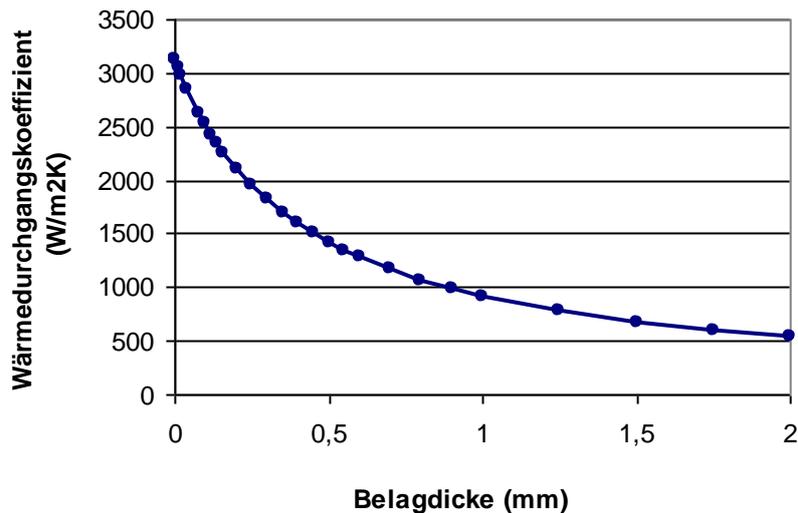


Abbildung 15: Wärmedurchgangskoeffizient in Abhängigkeit von der Belagdicke in einem Plattenfallfilmverdampfer Stufe 2 (Walthew 1994)

Die Dichte von Belag bildenden Verbindungen schwankt in einem größeren Bereich. Die Calciumsalze der meisten organischen Verbindungen besitzen eine Dichte von 2,0 bis 2,4 g/cm³. Die Dichte von Calciumoxalat in Hydratform liegt zwischen 1,99 und 2,23 g/cm³. Korrosionsprodukte wie Eisenoxid können eine Dichte von bis zu 5,3 g/cm³ haben (Honig 1963, Czichos 1991). Unterschiedliche Belagarten haben eine unterschiedliche Festigkeit und Haftfähigkeit. Im Vergleich zum Sulfat-Belag ist der dunkle Phosphat-Belag weich und lässt sich einfach mechanisch entfernen. Calciumoxalat- und Sulfatbeläge sind hell, hart, kompakt im Gefüge und lassen sich nur mit Schwierigkeiten von der Heizfläche mechanisch entfernen. Das ist auch in der Praxis der Fall, wo in der Rohrzuckerindustrie die Rohre der letzten Stufen auch unter Verwendung von elektrisch angetriebenen Bürsten oder Schlagwerkzeugen nicht vollständig gereinigt werden können.

In der Literatur werden unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten der Beläge angegeben. In verschiedenen Versuchsanordnungen und bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen unterscheiden sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der Beläge.

Jeder Belag verschlechtert durch seine isolierende Wirkung den Wärmedurchgangskoeffizienten. Die Wärmeleitfähigkeit des Belages ist von seiner chemischen Zusammensetzung, seinem Gefüge und seiner Porosität abhängig.

Da die Beläge aus verschiedenen Stoffen bestehen, die auch verschiedene Wärmeleitfähigkeiten haben, kann man sagen, dass der Einfluss des Belages auf die Wärmeleitung in der gleichen Größenordnung liegt. Die Wärmeleitkoeffizienten von Belägen der Zuckerindustrie liegen nach *Shann* (1954) zwischen 0,14 und 1,7 W/m·K und nach *Madrazo* (1976) zwischen 0,35 und 3,5 W/m·K. Damit sind sie um den Faktor 10 bis 100 kleiner als die von Metallen. Durch die Porosität des Belagmaterials weicht der Wärmeleitkoeffizient einer Belagschicht von dem eines porenfreien Belags ab. Bei kompakten Belägen mit niedrigerem Wärmeleitkoeffizienten als Wasser (z. B. Silikat) verbessert sich der Wärmedurchgang durch wasserhaltige Poren. Umgekehrt verschlechtert er sich bei solchen mit höherem Wärmeleitkoeffizienten als Wasser (z. B. Calciumsulfat) durch wasserhaltige Poren. Im Belag eingeschlossene Mikrodampfblasen können als zusätzliche Wärmeisolatoren wirken. Es wurde bewiesen, dass kleine Poren auf den Heizflächen und dem Belag durch Blasenbildung eine turbulente Bewegung verursachen, die den Wärmeübergang und damit den Wärmedurchgang fördern. Größere Poren oder Lücken auf der Belagoberfläche haben dagegen den umgekehrten Effekt. Sie werden mit viskoser Flüssigkeit gefüllt, die sich nicht bewegt und den Wärmetransport behindert. Beläge mit solchem Gefüge entstehen in konzentrierten Lösungen, wenn der Heizdampfdruck niedrig ist und dadurch die Verdampfung langsam erfolgt (*Dahi Ali* 1986). Die Porosität eines Belages nimmt nach *Krause* (1986) mit zunehmender Reynolds-Zahl ab. Bei höheren Reynolds-Zahlen steigen die Dichte und Festigkeit z.B. von Calciumsulfatbelägen an. Aber aufgrund des höheren Wärmeleitkoeffizienten des Calciumsulfatbelags als Wasser steigt mit höheren Reynolds-Zahlen bei Belägen gleicher Schichtdicke der Wärmeleitkoeffizient des Belags.

2.5.3 Mechanismen der Belagbildung

Die verschiedenen Mechanismen der Belagbildung lassen sich nach *Bohnet* (1985), *Schnell und Slipcevic* (1984), *Walther* (1994) in die folgenden Kategorien unterteilen:

- Kristallisation schwer löslicher Salze
- Ausfällung nicht kristalliner (oft organischer) Stoffe
- Chemische Reaktionen (ohne Beteiligung des Heizflächenmaterials)
- Korrosion (chemische Reaktionen mit Beteiligung der Heizfläche)
- Sedimentation (Korrosionsprodukte und mitgerissene Belagpartikel)
- Biofouling (oft schleimige Beläge aus Stoffwechselprodukten von Mikroorganismen)

Häufig treten dabei unterschiedliche Vorgänge gemeinsam auf. Von den verschiedenen Mechanismen der Belagbildung ist in Verdampfern der Zuckerindustrie vor allem die Kristallisation von gelösten Stoffen durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze sowie Belagbildung durch chemische Reaktionen mit und ohne Beteiligung des Heizflächenmaterials von Bedeutung (*Genthner* 1983).

Nach *Mersmann* (1980) kann die Löslichkeitsgrenze der Belagbildner durch Verdampfung des Lösungsmittels Wasser bzw. durch Abnahme der Löslichkeit bei steigender oder fallender Temperatur (negativer bzw. positiver Löslichkeitskoeffizient) überschritten werden. Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Calciumhydroxid weisen einen negativen Löslichkeitskoeffizienten auf. Bei einem negativen Löslichkeitskoeffizienten besitzt die Löslichkeit ihr Minimum direkt an der Oberfläche der Heizfläche, wo es aufgrund der hohen Wandtemperatur zu einer lokalen Übersättigung und dem Ausfall eines Belagbildners kommen kann. Dagegen kommt es bei einem positiven Löslichkeitskoeffizienten zu einer Ausfällung in den Prozessabschnitten, in denen die Lösungstemperatur fällt.

Es gibt eine Reihe von Reaktionen, die zur Entstehung von Belägen beitragen können. Beispielsweise entstehen Carbonatbeläge durch chemische Reaktionen. Die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlendioxidfreiem Wasser bei Raumtemperatur beträgt 0,014 g/l. Diese erhöht sich in mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser bei Raumtemperatur auf 0,85 g/l unter Bildung von Calciumhydrogencarbonat. Nur ein Teil des Calciumcarbonats kristallisiert wegen hoher Konzentration und Übersättigung aus. *Hasson* und *Perl* (1981) zeigten, dass Calciumcarbonatbeläge auch durch thermische Zersetzung von Calciumhydrogencarbonat entstehen. Ein weiteres Beispiel für Reaktionsfouling ist die Entstehung von Phosphatbelägen. Phosphatbeläge entstehen durch Reaktion von Phosphat-Ionen mit Ca-Ionen und treten verstärkt bei höheren Temperaturen auf. Phosphatbeläge spielen in den Rübenzuckerfabriken keine große Rolle, da hier das Phosphat bei der Extraktreinigung bis auf Spuren entfernt wird.

2.6 Farbe des Saftes und ihr Einfluss auf die Zuckerqualität

Die Farbstoffbildung ist ein wichtiges Problem im Prozess der Zuckergewinnung, das sich negativ auf die Qualität des hergestellten Zuckers auswirkt.

Die Farbstoffe, die in den einzelnen Prozessschritten gebildet werden können, werden in drei Hauptgruppen eingeteilt.

- Melanine
- Melanoidine
- Karamellstoffe

Melanine sind dunkelgrau bis schwarz gefärbte Verbindungen mit hoher relativer Molekülmasse. Sie entstehen durch enzymatische Bräunungsreaktionen, wenn das pflanzliche Substrat angeschnitten wird und Luftkontakt hat. Nach *Mersad et al.* (2003) werden die Melanine bei Temperaturen zwischen -18 und 55 °C und pH-Werten von 4,5 bis 8 gebildet. Damit spielen Melanine bei der Schnitzelung der Zuckerrüben und der Rohsaftgewinnung eine Rolle. Aufgrund der hohen relativen Molekülmasse der Melanine werden sie bei der Saftreinigung vollständig entfernt.

Melanoidine sind Produkte der Maillard-Reaktion. Die Maillard-Reaktion bezeichnet eine Vielzahl verschiedener Reaktionen, wobei reduzierende Zucker mit Aminen oder Aminosäuren reagieren. Bei dieser Reaktion kommt es zu einem komplexen Gemisch von Verbindungen in unterschiedlichen Mengen. Die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte hängen hauptsächlich von Reaktionszeit, Temperatur, Konzentration der Reaktionspartner und pH-Bereich ab. In saurem Medium erfolgt die Bildung nur langsam, in alkalischem Milieu dagegen schneller. Sie bilden dunkelbraune oder schwarze Pigmente, die Stickstoff in verschiedenen Mengen enthalten. Melanoidine besitzen unterschiedliche Molmassen und Löslichkeiten in Wasser. Im konventionellen Zuckergewinnungsprozess können Melanoidine während der Saftreinigung, Verdampfung und Kristallisation gebildet werden. Als Ausgangsstoffe für die Maillard-Reaktion dienen Glucose und Fructose. Als Reaktionspartner dienen die in den Säften vorhandenen Aminosäuren. *Reinefeld et al.* (1975) ermittelten folgende Reaktivitätsreihe der Aminosäuren:

- 1 γ -Aminobuttersäure
- 2 Lysin
- 3 Asparaginsäure, Prolin, Phenylalanin
- 4 Leucin, Glutaminsäure, Glycin, Isoleucin
- 5 Alanin, Valin

Neben der Reaktivität spielt aber auch die vorhandene Menge der einzelnen Verbindungen eine Rolle. Nach *Vukov* (1972) sind die häufigsten Aminosäuren der Zuckerrübe Asparaginsäure, Glutaminsäure und γ -Aminobuttersäure, wobei Asparaginsäure und Glutaminsäure hauptsächlich in Amidform vorliegen. Die Molekülmasse der Melanoidine hängt stark von der Reaktionszeit ab, wobei die Farbintensität mit der relativen Molekülmasse zunimmt (*Shore et al.* 1984). Um die unerwünschte Maillard-Reaktion zu unterdrücken, können verschiedene Maßnahmen, wie Sulfitation, Herabsetzung des pH-Wertes, der Temperatur und des Gehalts an reduzierenden Substanzen, ergriffen werden. In der Zuckerindustrie wird die Sulfitation häufig eingesetzt. Die anderen Maßnahmen sind nicht leicht zu realisieren, da die wirtschaftliche Gewinnung der Saccharose ein bestimmtes, vom Verfahren abhängiges, pH- und Temperaturprofil erfordert.

Karamellfarbstoffe sind stickstofffreie Farbstoffe, die entstehen, wenn Saccharose durch Erhitzen zersetzt wird. Der Bildungsmechanismus der Karamellfarbstoffe hängt vom pH-Wert ab, wobei im ersten Schritt die Spaltung der Saccharose zu Glucose und Fructose erfolgt. *Reinefeld et al.* (1982) schätzen die Karamellisierung für die Zuckergewinnung als eher unbedeutend ein, da die reaktiven Carbonylverbindungen, die beim Saccharoseabbau gebildet werden, schneller mit den vorhandenen Aminosäuren mittels Maillardreaktion unter Bildung der Melanoidine reagieren.

2.6.1 Einflussgrößen der Farbbildung

Die wichtigsten Parameter, die einen Einfluss auf die Farbbildung ausüben, sind Temperatur, Verweilzeit, pH-Wert, Trockensubstanz-, Invertzucker- und Aminosäuregehalt. Der Einfluss der Temperatur auf die Farbstoffbildung wurde ausführlich von *Athenstedt* (1961) untersucht. Die Verfärbung der Lösung und die Farbbildungsgeschwindigkeit nehmen mit steigender Temperatur exponentiell zu. Dies wurde von *Kurudis* (1988) sowie *Imming et al.* (1994) bestätigt. *Smejkal et al.* (2008) haben die Auswirkungen verringerter Temperaturen bei Eindampfung und Kristallisation auf die Zuckerqualität untersucht. Sie berichten über eine Abnahme der nichtenzymatischen Farbbildung und eine bessere Zuckerqualität bei Verringerung der Temperaturen in der Verdampfstation.

Witte und Cronewitz (1988) sowie *Imming et al.* (1994) fanden eine lineare Abhängigkeit von der Verweilzeit, die sich jedoch zeitlich verschieben kann, falls anfangs kein Invertzucker vorhanden ist.

Ein steigender pH-Wert hatte nach den Literaturangaben einen annähernd exponentiellen Einfluss auf die Farbbildung. Der Trockensubstanzgehalt hat im Bereich von $TS > 70\%$ nur geringe Bedeutung. Nach *Kurudis* und *Mauch* (1991) ist die Bräunung bei 20% TS höher als bei 60% TS. *Imming et al.* (1994) stellten fest, dass der Invertzuckergehalt in technischen Saccharoselösungen der limitierende Faktor für die Farbstoffbildung bei der Maillard-Reaktion ist. Die Bräunungsintensität ist dem Anfangsinvertzuckergehalt auch bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten direkt proportional (*Kurudis* 1988). Ebenso nimmt die Farbbildung mit steigendem Gehalt an Aminosäuren zu, wobei die Reaktivität der verschiedenen Aminosäuren dies beeinflusst.

Vukov und Patkai (1981) entwickelten aus der Temperaturabhängigkeit der Farbbildung eine Methode, mit der man den Zuckerabbau und die damit verbundene Verfärbung des Saftes bei unterschiedlichen Temperaturen und Wärmeeinwirkzeiten quantitativ vergleichen kann. Eine Erhitzungsdauer t bei verschiedenen Temperaturen ϑ kann auf eine äquivalente Wärmeeinwirkungszeit t_e bei der Bezugstemperatur von 100 °C durch die nachfolgende Gleichung umgerechnet werden.

$$\log \frac{t_c}{t} = \frac{(\vartheta - 100)}{Z} \quad [4]$$

Die Berechnung gilt nach *Vukov* (1981) für den Temperaturbereich 80 °C bis 120 °C. Der Z-Wert indiziert den thermischen Saccharose- und Invertzuckerabbau und beträgt bei $\vartheta > 100$ °C 27 K und bei $\vartheta < 100$ °C 24K. *Smejkal et al.* (2008) haben den Temperaturbereich der Gleichung von *Vukov* auf 65 °C bis 135 °C erweitert. Sie haben bei $\vartheta > 100$ °C einen Z-Wert von 26 K und bei $\vartheta < 100$ °C einen Z-Wert von 31 K ermittelt.

2.6.2 Einbau der Farbe in die Kristalle

Farbstoffe mit hoher Molekülmasse werden bevorzugt in die Kristalle eingelagert, während sich kleinere Farbstoffmoleküle hauptsächlich auf der Oberfläche der Kristalle befinden. Der Einbau der Farbe in die Kristalle ist nach *Buchholz et al.* (1991) von der Kristallisationsgeschwindigkeit und daraus folgend von der Übersättigung abhängig (siehe auch Abschnitt 2.7.2).

Nach Auffassung vieler Autoren besteht zwischen der Kristallfarbe und der Magmafarbe ein statistisch gesicherter Zusammenhang (*Poel et al.* 1986, *Buchholz et al.* 1991 und 1995, *Schick* 1994). In dem Bereich der für die Weißzuckerherstellung üblichen Werte kann der Zusammenhang als annähernd linear angesehen werden. In Abhängigkeit von der Qualität des Kristallisationsprozesses gelangen 0,8 bis 1,2 % der Farbe des Magmas in den Weißzucker.

2.7 Kristallisation der Saccharose

Die Kristallisation gehört zu den Grundoperationen der thermischen Verfahrenstechnik und bezeichnet nach *Mullin* (1988) den Vorgang, bei dem aus einem vorher homogenen System Kristalle mit bestimmter räumlicher Struktur ihrer Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle) gebildet werden.

Zur Kristallisation der Saccharose aus technischen Lösungen, die vereinfachend als Drei-Komponenten-Systeme aus Zucker, Nichtzucker und Wasser aufgefasst werden können, stehen theoretisch zwei Wege zur Verfügung, die auch beide praktisch genutzt werden:

- Verdampfungskristallisation
- Kühlungskristallisation

Die beiden Verfahren basieren auf der Aufrechterhaltung der Übersättigung in der Lösung mittels Wasserverdampfung bzw. Temperaturabnahme. Die Übersättigung ist die treibende Kraft der Kristallisation und ist von der Temperatur und der Konzentration abhängig. Die

Einhaltung der richtigen Übersättigungszahl (um 1,1) ist für die praktische Kristallisation sehr wichtig. Unter Übersättigungszahl versteht man den Quotienten:

$$y_{ii} = \frac{q_{S/W}}{q_{S/W,sat}} \quad [5]$$

wobei $q_{S/W}$ den Saccharosegehalt in der vorliegenden Lösung und $q_{S/W,sat}$ die Sättigungskonzentration der Saccharose in der gleichen Lösung bei gleicher Temperatur und gleichem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis darstellt.

Das Vorhandensein eines dritten Bestandteils im System Saccharose-Wasser kompliziert die Kristallisation erheblich. Die Nichtsaccharosestoffe können einerseits die Eigenschaften der technischen Saccharoselösungen verändern, z.B. Löslichkeit und Viskosität, und andererseits morphologische Modifikationen bei den Kristallen verursachen (*Kelly* 1982). Die Größe des Einflusses hängt von Art und Anteil der Nichtsaccharosestoffe ab.

Die veränderte Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe der alkalischen Säfte beeinflusst die Löslichkeit der Saccharose. Zum Beispiel reduziert Calciumacetat wegen seiner hydrophilen Funktion die Saccharoselöslichkeit in der Lösung. Deshalb nimmt die Übersättigung in der Lösung zu und die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht sich. Da andererseits Calciumacetat eine starke Zunahme der Viskosität der Lösung verursacht und eine Abnahme der Oberflächenreaktion wegen der Adsorption des Calciumacetats auf der Oberfläche der Kristalle bewirkt, nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit ab. Nach *Vukov* (1977) beschleunigen niedrige Konzentrationen von Calciumacetat die Kristallisation der Saccharose, während höhere Konzentrationen sie verlangsamen. *Grbić* und *Mučibabić* (2008) haben die Kristallisationsgeschwindigkeit von Saccharose in reinen Lösungen in Anwesenheit von Calciumacetat untersucht. Sie fanden die höchsten Kristallisationsgeschwindigkeiten und Kristallerträge bei 35 °C bei einer Calciumacetatkonzentration von 0,31 % bezogen auf die Masse.

Im Allgemeinen nimmt bei gleicher Übersättigung mit der Zunahme der Nichtsaccharosekonzentration die Kristallwachstumsrate ab (*VanHook* 1959).

Die Löslichkeit der Saccharose in Gegenwart von Nichtsaccharosestoffen wurde von verschiedenen Autoren, insbesondere *Silin* (1963) und *Vavrinencz* (1978/79), untersucht. Grundsätzlich nimmt die Löslichkeit der Saccharose bei niedrigem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis ($q_{NS/W}$) ab und bei hohem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis zu. Das Verhältnis zwischen den Löslichkeitszahlen von Saccharose in technischen ($q_{sat, technisch}$) und reinen ($q_{sat, rein}$) Lösungen wird Sättigungszahl (y_{sat}) genannt.

$$y_{sat} = \frac{(w_s / w_w)_{sat,t}}{(w_s / w_w)_{sat,r}} = \frac{q_{sat,t}}{q_{sat,r}} \quad [6]$$

Wiklund (1946) fand eine enge Korrelation zwischen der Sättigungszahl und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis. Dieser Sachverhalt ist von zahlreichen Autoren bestätigt worden. *Vavrinecz* (1965) hat die vollständige Sättigungsfunktion in der folgenden Form entwickelt:

$$y_{sat} = a \cdot q_{NS/W} + b + (1 - b) \cdot \exp(-c \cdot q_{NS,W}) \quad [7]$$

Die numerischen Werte für die Konstanten a, b und c hängen von der Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe in der Lösung ab und sind von der Temperatur annähernd unabhängig. *Vavrinecz* ermittelte 1973 die Durchschnittswerte a=0,250, b=0,764 und c=1,84, die für Mittel- und Westeuropa in erster Näherung verwendet werden können.

In der Rübenzuckerindustrie erfolgt die Kristallisation in mehreren Stufen, wobei nur in der ersten Stufe eines dreistufigen Kristallisationsschemas Weißzucker gewonnen wird. Das Ziel dieses Verfahrens ist vor allem die Gewinnung reiner Saccharose und die Konzentrierung der Nichtsaccharosestoffe im Ablauf. Bei einer Verringerung der Reinheit auf Werte unter 60 % nähert sich die Kristallisationsgeschwindigkeit dem Wert Null, so dass eine weitere Kristallisation unwirtschaftlich wird. Derartige Lösungen aus Saccharose und Nichtsaccharose werden als Melassen bezeichnet.

2.7.1 Melasseerschöpfung

Eine Übersicht des Einflusses der Nichtsaccharosestoffe auf die Melassebildung findet man bei *Vavrinecz* (1978/79) und *McGinnis* (1978). Wasser und Salze sind die wichtigsten Melassebildner.

Quentin (1954/57) sowie *Vavrinecz* (1978/79) bestimmten die Sättigungszahl von Melassen, bei den alle Kationen gegen K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen ausgetauscht wurden. Diese Kationen erhöhen die Löslichkeit der Saccharose nach folgender Reihe:



Nach *McGinnis* (1978) nimmt die Melasse bildende Wirkung von Anionen in folgender Reihe ab:



Die stärksten Melasse bildenden Salze sind nach *McGinnis* Alkalicarbonate, Kalium- und Natriumacetat sowie Kalium- und Natriumchlorid. Die Calciumsalze sind weniger

melassebildend. Invertzucker verringert die Löslichkeit der Saccharose beträchtlich. Nach *Pautrat et al.* (1995) reduziert sich die Löslichkeit der Saccharose bei Präsenz der Polysaccharide, wie Arabinogalactan und Dextran.

Wasser ist der wichtigste Melasse bildende Nichtsaccharosestoff. Der Wassergehalt beeinflusst das Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis, das eng mit der Sättigungszahl y_{sat} nach Gleichung 7 verbunden ist. Bei hohem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis ($q_{NS/W} > 1,6$) ist die Gleichung 7 linear.

$$y_{sat} = a \cdot q_{NS/W} + b \quad [8]$$

Man kann die Werte der Koeffizienten a und b in Melassen mittels des polnischen Tests (*Wagnerowski et al.* 1962) bestimmen (Siehe Abschnitt 3.5).

In der Tabelle 6 sind die ermittelten Koeffizienten für mitteleuropäische Melassen (*TU-Berlin* 1999-2008, *Vavrinecz* 1965, *Bubnik et al.* 1995) zusammengefasst.

Tabelle 6: Koeffizienten der Sättigungsfunktion mitteleuropäischer Melassen, gemessen von der TU-Berlin (1999-2008) und die mitteleuropäischen Koeffizienten nach Vavrinecz (1965) und Bubnik (1995)

	1999	2000	2002	2003	2006	2007	2008	Durchschnitt <i>Bubnik et al.</i>	Durchschnitt <i>Vavrinecz</i>
Werk	A&B	C&D	E	F	G	G	G		
a	0,266	0,269	0,212	0,299	0,303	0,256	0,258	0,27	0,29
b	0,755	0,748	0,796	0,698	0,697	0,772	0,716	0,71	0,69

Mit Hilfe der Konstanten a und b kann der Einfluss der unterschiedlichen Zusammensetzung der Nichtsaccharose auf die Nachproduktarbeit und die Melasseerschöpfung beurteilt werden. Nach folgender Gleichung kann man die theoretisch mögliche Melassereinheit in Abhängigkeit von der Löslichkeitszahl und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis berechnen, wobei y_{ii} die Übersättigung und $q_{sat,rein}$ die Löslichkeitszahl der reinen Saccharoselösung sind (*Wagnerowski et al.* 1962).

$$q_{Mel} = \frac{a \cdot q_{NS/W} + b}{a \cdot q_{NS/W} + b + \frac{q_{NS/W}}{q_{sat,rein} \cdot y_{ii}}} \quad [9]$$

Die Löslichkeitszahl der reinen Saccharoselösung $q_{sat,rein}$ wird wie folgt berechnet:

$$q_{sat,rein} = \frac{w_{s,rein}}{100 - w_{s,rein}} \quad [10]$$

Die Löslichkeit der reinen Saccharoselösung $w_{s, rein}$ hängt von der Temperatur ab und wird nach der von *Vavrinecz* (1962) entwickelten Gleichung 11 in g S/100 g Lösung ermittelt:

$$w_{s, rein} = 64,447 + 0,08222 \cdot \vartheta + 1,6169 \cdot 10^{-3} \cdot \vartheta^2 - 1,558 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} \cdot \vartheta^4 \quad [11]$$

Die errechnete theoretisch mögliche Melassereinheit hängt somit von der Temperatur und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis ab. Sie sinkt mit Abnahme der Temperatur und Zunahme des Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnisses. Ebenso sinkt die Kristallisationsgeschwindigkeit und steigt die Viskosität bei sinkender Temperatur und steigendem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis. Somit begrenzen steigende Viskosität und sinkende Kristallisationsgeschwindigkeit aus technologischer Sicht den Abbau der Melassereinheit. Die Melasseviskosität darf für eine ausreichend gute Trennung des Muttersirups von den Kristallen nicht zu hoch sein. Daher ist in der industriellen Praxis das Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis in Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden technischen Ausrüstung auf Werte zwischen 3 und 4 begrenzt. Auf die Melasseviskosität und ihren Einfluss auf die Zentrifugenarbeit wird im Abschnitt 2.8.3 ausführlicher eingegangen.

2.7.2 Einschluss der Nichtsaccharosestoffe in die Kristalle während der Kristallisation

Bei jeder Kristallisationsstufe verbleibt nur ein geringer Teil der Nichtsaccharosestoffe, wie Farb- und Trübstoffe, im Kristall. Nach *VanHook* (1981) können die Nichtsaccharosestoffe an drei Stellen der Zuckerkristalle lokalisiert sein:

- der nicht vollständig entfernte Muttersirup auf der Oberfläche der Kristalle
- die durch Adsorption an die Kristalloberfläche gebundenen bzw. gleichmäßig im Kristall verteilten Nichtsaccharosestoffe (Raffinose, Dextran)
- die auf mechanische Weise im Kristall eingeschlossenen Nichtsaccharosestoffe (Farbstoffe bei sehr schnellem Wachstum der Kristalle)

Die Nichtsaccharosestoffe, besonders die Farbstoffe auf und in den Kristallen, haben einen nachteiligen Einfluss auf die Farbtype von Kristallzuckern und auf deren Farbe in Lösung.

Nach *Poel et al.* (1986) beträgt die Weißzuckerfarbe bei geringer Kristallqualität 1,2 % und bei guter Kristallqualität 0,8 % der Farbe des Weißzuckermagmas. Beim Zentrifugieren und Decken können keine signifikanten Mengen eingeschlossener Nichtsaccharosestoffe entfernt werden, dagegen kann der auf der Oberfläche der Kristalle verbliebene Muttersirup bei einer effektiven Wasserdecke weitgehend abgewaschen werden. Nach *Poel et al.* (1986) lassen sich hochmolekulare Nichtsaccharosestoffe wie Farbstoffe und Polysaccharide mittels Decken schlechter entfernen als Aschebestandteile.

Die Calciumsalze sind als Ausfällung an die Kristalloberfläche gebunden oder als Feststoff eingeschlossen. Es wird angenommen, dass Calcium meist als unlösliches Calciumsalz in die Kristalle gelangt. Trotz Filtration des Saftes vor der Kristallisation zeigte Powers (1969), dass viel unlösliches Material in den Saccharosekristallen vorhanden ist.

Mantovani et al. (1986 a) weisen darauf hin, dass während der Kristallisation hohe Einschlusskonzentrationen bei Adsorption von Farb- und Trübstoffen an beschädigten Kristalloberflächen auftreten. Die Farbstoffe werden in die am schnellsten wachsenden Kristallflächen eingeschlossen. Die Wachstumsrate ist bei unebener Oberfläche größer als bei glatter Oberfläche, so dass bei rauen Oberflächen die Einschlusswahrscheinlichkeit höher ist.

Bei hohen Übersättigungen und Kristallisationsgeschwindigkeiten sowie zunehmender Kristallgröße beobachtete *Poel* (1980) einen erhöhten Farbstoffeinschluss. Wegen des Verhältnisses von Farbe und Trübung wird vermutet, dass die Trübstoffe bei der Kristallisation ein ähnliches Verhalten haben. *VanHook* (1981) empfiehlt ein langsames, konstantes und kontinuierliches Wachstum zur Vermeidung von Nichtsaccharoseeinschlüssen.

Nach *Mackintosh* und *White* (1968) nimmt die Zahl der Einschlüsse bei konstanter Kristallisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu. *Poel* (1980) sieht in einer schwankenden Übersättigung während der Kristallisation eine Ursache für Unregelmäßigkeiten auf der Kristalloberfläche und damit für den Einschluss von Muttersirup. Da eine höhere Viskosität mit einer größeren Oberflächenspannung einhergeht, wird damit die Zahl und Größe flüssiger Einschlüsse begünstigt. Nach *Mantovani et al.* (1986 b) ist bei Weißzucker die Viskositätsänderung zwischen Start und Ende des Kristallisationsprozesses jedoch gering. Die Farbe des Zuckers steigt besonders stark während der Einstellung des Endtrockensubstanzgehalts (Abkochphase). Auch *Mann* (1987) empfiehlt eine minimale Kristallisationszeit und eine verkürzte Abkochphase, was gleichzeitig einen verringerten Dampfverbrauch und weniger viskoses Magma zur Folge hätte.

Etwa ein Drittel der Zuckerfarbe ist in der Oberflächenschicht enthalten. Die im Kristall enthaltenen Farbstoffe haben wesentlich höhere relative Molekülmassen als die Farbstoffe der Oberflächenschicht. *Saska* (1991) vermutet, dass höhermolekulare Farbstoffe bevorzugt in das Kristallgitter eingebaut werden. Farb- und Trübstoffe aus gelöstem Zucker werden wesentlich stärker in den Zuckerkristallen eingelagert als diejenigen aus Dicksaft. Dies kann durch die unterschiedlichen Molekülmassen der Farbstoffe erklärt werden.

2.8 Viskosität

Die innere Reibung von Flüssigkeiten wird durch ihre dynamische Viskosität beschrieben. Die dynamische Viskosität einer Flüssigkeit stellt deren Widerstand gegen einen erzwungenen, irreversiblen Ortswechsel seiner Volumenelemente dar. Die Viskosität von Flüssigkeiten hängt von zahlreichen Faktoren wie der molekularen Struktur, der Temperatur, der Konzentration und anderen ab.

Die Viskosität ist für viele verfahrenstechnische Prozesse von großer Bedeutung. Die Viskosität beeinflusst beispielsweise in der Zuckerindustrie

- den Wärmeaustausch und somit die Auslegung der Wärmeaustauscher und Verdampfapparate (*Breitung* 1956; *Bubnik et al.* 1995; *Christoph et al.* 1998),
- die Förderung von Säften und somit die Pumpenauslegung,
- die Filtrierbarkeit der Schlammsäfte und das Transportverhalten von Carbonatationsschlamm (*Senge und Christoph* 1995),
- die Kristallisationsgeschwindigkeit und somit die Auslegung von Verdampfungs- und Kühlungskristallisatoren (*Schliephake* 1965; *Schneider et al.* 1967),
- die Abtrennbarkeit der Kristalle vom Muttersirup und somit die Zentrifugenarbeit.

Für alle genannten Verfahrensschritte ist eine niedrigere Viskosität von Vorteil.

2.8.1 Newtonsches Verhalten der Saccharoselösungen

Für normale technische Probleme sind Saccharoselösungen als Newtonsche Flüssigkeit zu betrachten. Allerdings sind Saccharoselösungen höherer Konzentration, insbesondere Melassen, bei niedrigen Temperaturen als nicht-Newtonsche bzw. Strukturviskose Flüssigkeit anzusehen.

Schneider et al. (1967) untersuchten das rheologische Verhalten der Rüben- und Rohrmelassen zwischen 20 und 50 °C. Sie sehen die kristallfreien und gasfreien Melassen allgemein als newtonsche Flüssigkeiten an. 1998 berichteten *Senge* sowie *Christoph et al.* darüber, dass sie bei Viskositätsmessungen der reinen Saccharoselösungen (60% < TS < 75%, Temp. 5-80 °C) mit steigender Schergeschwindigkeit niedrigere Viskositätswerte fanden.

Hajinezhad und *Senge* haben 2007 das rheologische Verhalten der verschiedenen Rübenzuckermelassen untersucht. Sie teilten die Melassen in zwei Gruppen. Melassen mit einem Trockensubstanzgehalt über 83 % zeigten bei Temperaturen unter 50 °C ein nicht-newtonsches (*Ostwald/de Waele*) Fließverhalten, wobei die Melassen mit einem Trockensubstanzgehalt unter 83 % newtonsches Fließverhalten im untersuchten Temperaturbereich zeigten.

2.8.2 Viskosität reiner Saccharoselösungen

Die Viskosität reiner Saccharoselösungen ist eine Funktion der Saccharosekonzentration und der Temperatur. Die Viskosität reiner Saccharoselösungen ist nicht linear abhängig von der Konzentration des Zuckers, weil die Hydratation der Zuckermoleküle in der Lösung mit steigender Zuckerkonzentration sinkt, wodurch sich der Abstand zwischen den Molekülen verringert und die gegenseitigen Anziehungskräfte zunehmen. Hierdurch werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen verstärkt, die zu einer Viskositätserhöhung der Lösung führen. Durch Temperaturerhöhung wird die Wärmebewegung der Moleküle verstärkt und die Viskosität gesenkt (*MC Master et al.* 1987).

2.8.3 Viskosität technischer Saccharoselösungen

Die Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe in technischen Saccharoselösungen beeinflusst ebenso wie die Temperatur und die Konzentration die dynamische Viskosität. Technische Saccharoselösungen weisen bei gleicher Temperatur und gleicher Trockensubstanzkonzentration eine niedrigere Viskosität als reine Saccharoselösungen auf (*Breitung* 1956). Die Reinheit technischer Saccharoselösungen steht offenbar in keinem direkten Zusammenhang mit der Viskosität. Nicht nur die Menge der Nichtsaccharosestoffe, sondern mehr noch ihre Zusammensetzung sind für das Viskositätsverhalten der Säfte von Bedeutung.

Bei sinkender Reinheit ist die Verringerung der Viskosität mit steigender Temperatur weniger stark ausgeprägt als in reinen Saccharoselösungen (*Christoph et al.* 1998). Dies bewirkt, dass die Temperaturabhängigkeit der Melasseviskosität geringer ist als die der Dicksaftviskosität. Haben zwei normale Melassen bei einer bestimmten Temperatur die gleiche Viskosität, wobei ihre Trockensubstanzgehalte unterschiedlich sein mögen, so haben sie auch bei allen anderen Temperaturen annähernd die gleiche Viskosität. Darüber hinaus hat *Breitung* (1956) mit Hilfe von Werten, die bei Messungen an Durchschnittsmelassen gefunden wurden, ein Diagramm entwickelt, aus dem die Viskosität einer Melasse bei verschiedenen Temperaturen abgelesen werden kann (siehe Anhang, Abbildung 64). Besteht die Trockensubstanz zusätzlich aus Stoffen, die untereinander Wechselwirkungen eingehen und eine Netzwerkstruktur bilden, so erhöht sich die Viskosität stark. *Breitung* (1956) sowie *Senge* (1998) haben die Viskosität von europäischen Dicksäften und Melassen untersucht und nachgewiesen, dass die regionalen Verhältnisse einen Einfluss auf die Viskosität der technischen Zuckerlösungen haben. *Payne* (1953) hat gezeigt, dass die Viskosität technischer Saccharoselösungen bei hohen Polysaccharidkonzentrationen höher ist als die Viskosität reiner Saccharoselösungen unter gleichen Bedingungen.

Tabelle 7: Gruppierung verschiedener Substanzen nach Beeinflussung der Viskosität (*Drago und Delavier 1967*)

1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe
NH ₄ CL	Saccharose	Na-Glutamat
KBr	NaNO ₃	Raffinose
KCL	Betain	Ca(NO ₃) ₂
	K ₂ CO ₃	SrCl ₂
	K ₂ SO ₄	Ca-Acetat
	K-Glutamat	LiCl
	Glukose	Na ₂ SO ₄
	NaCL	Na-Zitrat
	Na-Formiat	Na ₂ CO ₃
	BaCl ₂	CaCl ₂
		MgCl ₂

Drago und *Delavier* (1967) haben umfangreiche Untersuchungen zur Viskositätsbeeinflussung der Saccharoselösungen durch Nichtsaccharosestoffe durchgeführt. Sie haben die Nichtsaccharosestoffe entsprechend ihrer Wirkung in drei Gruppen eingeteilt. Diese Gruppierung kann der Tabelle 7 entnommen werden. In der ersten Gruppe stehen die Substanzen, die die Viskosität von Saccharoselösungen verringern, in der zweiten Gruppe diejenigen, die zwar die Viskosität erhöhen, aber nur um einen geringeren Betrag als die gleiche Menge Saccharose sie erhöhen würde. In der dritten Gruppe sind die Substanzen enthalten, die die Viskosität deutlich stärker erhöhen als ein massenäquivalenter Saccharoseanteil. Der Einfluss dieser Stoffe nimmt mit Temperaturerhöhung ab.

2.8.3.1 Einfluss des Kalksalzgehaltes auf die Viskosität

Nach den Untersuchungen von *Breitung* (1956) sind die Kalksalz- und Aschegehalte für die Viskosität von besonderer Bedeutung. Die Säfte mit höherem Kalksalzgehalt haben höhere Viskositäten. Dagegen führen höhere Alkaliaschegehalte zu niedrigeren Viskositäten. Die Calciumverbindungen gelten gegenüber den Natriumverbindungen als stärker viskositätserhöhend (*Breitung* 1956; *Poel* 2000). Aus der Tabelle 7 ist zu entnehmen, dass mehrwertige Elemente wie Ca²⁺ und Mg²⁺ höhere Viskositäten verursachen. Dies fanden auch *Hirschmüller et al.* (1955). Der Einfluss der verschiedenen Kationen auf die Viskosität technischer Saccharoselösungen wurde von *Werner* (1951) und *Moebes et al.* (1955) untersucht. *Breitung* (1956) hat diese Untersuchungen ergänzt und die Bedeutung der verschiedenen Kationen für das Viskositätsverhalten der Melasse anhand von Kationenaustauschversuchen gezeigt. Er hat mittels Kationenaustausch Calcium-, Natrium- und Kaliummelassen gewonnen. Die Viskositäten der normalen Melassen liegen zwischen den entsprechenden Natrium- und Kaliummelassen. Die Calciummelassen wiesen die höchste Viskosität auf. Eine Anreicherung mit Ca²⁺-Ionen erhöht die Viskosität, während eine

K⁺-Anreicherung sie erniedrigt. Die Leitfähigkeit geht zurück, wenn mittels Kationenaustausch die Viskosität erhöht wird und umgekehrt. *Christoph* (1998) hat gezeigt, dass eine Erhöhung des Kalksalzgehalts des Dicksaftes von 0,06 g/100g auf 0,18 g/100g die Viskosität des Dicksaftes um ca. 10 % erhöht.

Da die alkalisch gewonnenen Säfte eine stark erhöhte Konzentration an Ca-Ionen aufweisen, besteht die Möglichkeit, dass die Viskosität der alkalisch gewonnenen Säfte erhöht ist. Diese Erhöhung der Viskosität kann große Probleme besonders bei der Nachproduktarbeit und der Melasseerschöpfung verursachen. Die Viskosität von Melassen kann für verschiedene Temperaturen und Trockensubstanzkonzentrationen und Reinheiten nach *Genotelle* (1978), nach *Christoph et al.* (1998) oder nach *Breitung* (1956) berechnet werden. Diese Berechnungsmethoden sind im Anhang enthalten.

2.8.4 Einfluss der Viskosität auf die Kristallisation und Melasseerschöpfung

Es ist die Viskosität, die die Wasserentfernung während der Verdampfungskristallisation begrenzt, ebenso begrenzt die Viskosität die Temperaturabsenkung bei der Kühlungskristallisation. Zu hohe Viskositäten limitieren die Kristallisationsgeschwindigkeit und erschweren die Abtrennbarkeit der Kristalle aus dem Magma. Die Viskosität der Magmen ist abhängig von der Viskosität der Muttersirupe, dem Kristallgehalt und der Kristallgrößenverteilung. Magmen sind daher nicht-newtonsche Medien. *Bruhns* (1996) ermittelte empirische Gleichung für die Berechnung der Viskosität von Magma:

Ausführliche Tabellen für die Viskosität der Magmen findet man bei *Bubnik et al.* (1995). Die Viskosität des Muttersirups und darüber hinaus die Viskosität des Magmas haben großen Einfluss auf die Melasseerschöpfung. *Cronewitz* (1973) sowie *Arndt et al.* (1971) haben gezeigt, dass eine Reduzierung der Viskosität der Magmen mittels Zugabe von Harnstoff die Melassereinheiten um 2 % verringert. Eine Verringerung der Viskosität des Nachproduktmagmas ermöglicht eine weitere Temperaturabsenkung bei der Kühlungskristallisation und dadurch einen weiteren Reinheitsabbau.

Melassen haben eine geringere Viskosität als reine Saccharoselösungen mit gleichem Trockensubstanzgehalt (*Breitung* 1956, *Cronewitz* 1973). Es ist auch bekannt, dass die Viskosität von Melassen mit steigendem Gehalt an Erdalkali-Ionen (Ca²⁺, Mg²⁺) und Polysacchariden (z.B. Dextran, Lävän) zunimmt. Die Viskosität der Melassen wird durch Luftblasen erhöht. *Chen* (1993) zeigte, dass ein Volumenanteil von 10 % Luftblasen die Viskosität um 20 % erhöht. Deshalb müssen die Melassen bei Messung der Viskosität möglichst frei von Luftblasen sein.

3 Material und Methoden

Die Versuche zur Elektroporation der Rüben und der alkalischen Extraktion wurden mit Technikumsanlagen (*Rudolph 2007*) durchgeführt. Ein kleiner Teil der alkalischen Extrakte wurde anschließend gereinigt und eingedickt. Aufgrund der begrenzten Zeit in der Rübenkampagne wurde der Hauptteil der Extrakte tiefgekühlt gelagert. Bei den gelagerten Extrakten wurde von *Rudolph (2007)* wegen des hohen pH-Wertes und der niedrigen Temperatur keine Verschlechterung des Saftes beobachtet. Die wichtigsten Parameter der Elektroporation und der alkalischen Extraktion sind in der Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Parameter der alkalischen Extraktion

Elektroporation	
Bearbeitung im Trommelreaktor	ganze Rüben
Anzahl der Marxgeneratoren	2
Spannung	50 kV
Impulsfrequenz	20 Hz
Impuls pro Rübe	ca. 30
Spezifischer elektrischer Energieaufwand	2 kJ/kg Rübe
Schnitzelung und Alkalisierung	
Schneidmaschine	Hobelwerk
Korbeinsatz	9 mm
Kalkmilchdosierung	0,6 g CaO/100 g Schnitzel
Temperatur	unter 20 °C
Extraktion	
Extraktionsanlage	DDS
Extraktionsmedium	Kondensat
Temperatur des Extraktionsmediums	75 °C
Temperaturprofil	Invers
Abzug	ca. 115 kg/100 kg Rüben
Aufenthaltszeit in der Anlage	ca. 90 min
Presswasserrücknahme	ja
Presse	Stord P13, Doppelspindel
	Vetter AV, Einspindel
Pressschnitzel-Trockensubstanzgehalt	ca. 40%

In den Kampagnen 2006 und 2007 wurden insgesamt 14876 kg alkalischer Rohsaft aus ca. 12894 kg elektroporierten Rüben erzeugt. Dies entspricht einem Abzug von 115 %. Gleichzeitig wurden 7293 kg konventioneller Rohsaft für die Vergleichsversuche mit einem Abzug von 116 % produziert. Die gewonnenen Extrakte wurden im Labor- bzw. im Technikumsmaßstab bis zu den Endprodukten verarbeitet.

Außerdem wurden die konventionellen Dünnsäfte, Dicksäfte und Abläufe in den Kampagnen 2006, 2007 und 2008 aus der Zuckerfabrik A, B, C, D und E entnommen und zum Vergleich analysiert.

3.1 Extraktreinigung

Die Reinigung der konventionellen Rohsäfte erfolgte nach dem klassischen Kalk/Kohlensäure-Saftreinigungsverfahren. Das Temperatur- und pH-Profil sind in der Abbildung 16 dargestellt.

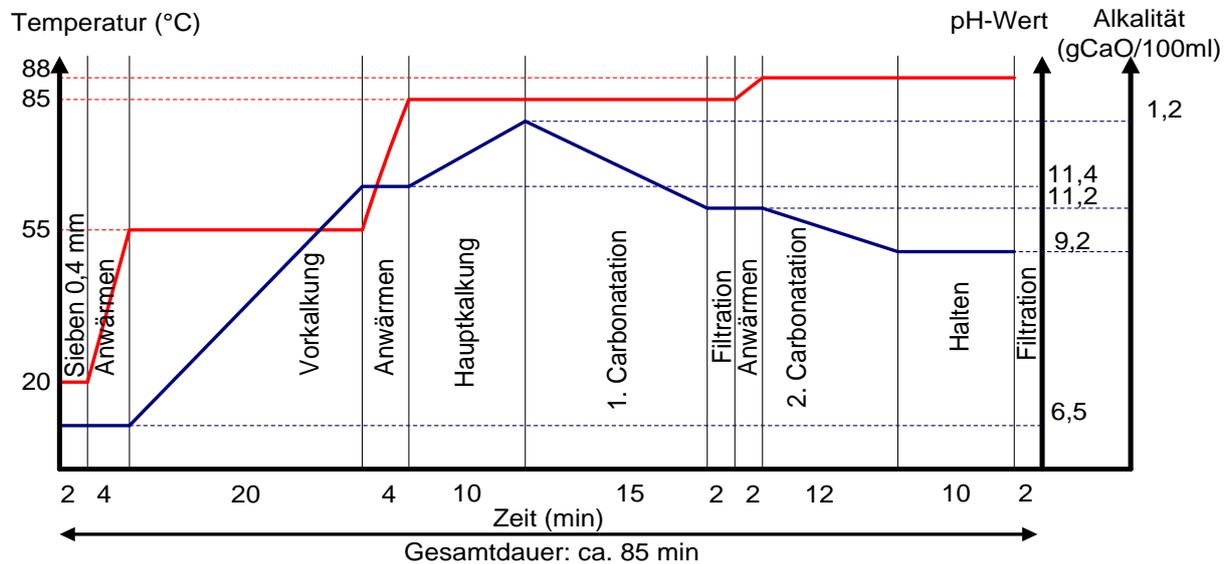


Abbildung 16: Temperatur- und pH-Profil der herkömmlichen Saftreinigung

Die alkalischen Extrakte wurden nach dem von Rudolph (2007) entwickelten Reinigungsverfahren verarbeitet. Das modifizierte Schema der Saftreinigung für alkalisch gewonnene Rohsäfte dauert ca. 75 Minuten und ist einfacher und schneller als die herkömmliche Verfahrensweise. Die Vorkalkung entfällt. Die Hauptkalkungsalkalität beträgt 0,9 g CaO/100 cm³. Temperatur- und pH-Profil sowie die Alkalität während der Extraktreinigung sind in der Abbildung 17 dargestellt.

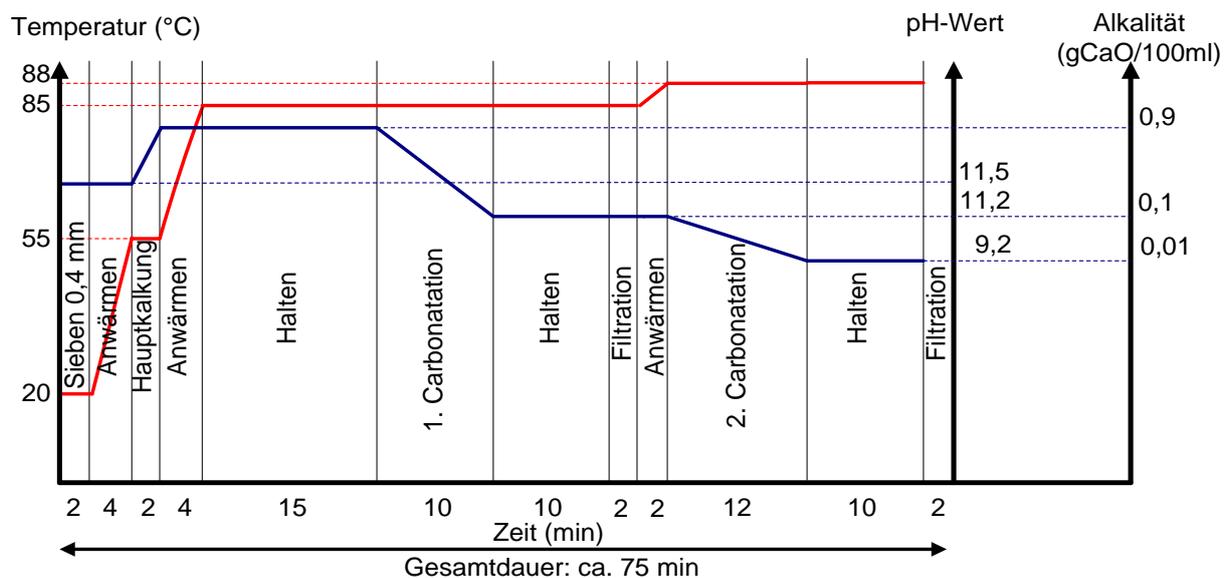


Abbildung 17: Temperatur- und pH-Profil der modifizierten Saftreinigung

Die Saftreinigung erfolgt je nach dem Bedarf an Dünnsaft im 5- bis 300-Liter-Maßstab. Für die Saftreinigung wurden verschiedene Labor- und Technikumsapparaturen verwendet, die in der Tabelle 9 zusammengefasst sind.

Tabelle 9: Apparaturen für die Reinigung des Extraktes

Apparat	Material	Volumen	Beheizung	Heizmedium
Behälter für Kalkung und Carbonatation	Edelstahl	300 l	Heizspirale	Dampf
Behälter für Kalkung und Carbonatation	Kupfer	30 l	Heizspirale	Dampf
Behälter für Kalkung und Carbonatation	Edelstahl	50 l	Heizspirale	Heizwasser
Drucknutsche für Kalkung, Carbonatation und Filtration	Edelstahl	20 l	Doppelmantel	Dampf
Gefäß für Kalkung und Carbonatation	Glass	5 l	Doppelmantel	Heizwasser
			Filtertyp	Porosität
Vakuumfilter	Glass	20 l	Filterpapier	2,5 µm
Rahmenfilterpresse	Gusseisen	8-10 Rahmen	Filtertücher	mittels Filterkuchen
Rahmenfilterpresse	Edelstahl	1-7 Rahmen	Seitz-Filterschicht	2,0 µm

Die Kalkung sowie die Carbonatation wurden manuell gesteuert. Die Beheizung auf die gewünschte Temperatur erfolgte automatisch. Für die Filtration wurden Filtertücher sowie Filterschichten der Firma *SEITZ* verwendet. Bei den herkömmlichen Filtertüchern wird die Filtration mittels des Filterkuchens, der auf den Tüchern gebildet wird, durchgeführt. Die Produktion eines trübstofffreien Filtrats ist somit in der Bildungsphase des Filterkuchens nicht möglich. Dagegen simulieren die *Seitz*-Filterschichten eine Anschwemmfiltration, da die Filtration bereits zu Beginn des Filterzyklus durch eine Filterschicht erfolgt. Diese besteht aus 2,5 - 5 mm dicken, teildurchlässigen Spezialpappen mit einem spezifischen Gewicht von 500 bis 1500 g/m², die zur fest-flüssig Trennung im Bereich der Grob-, Fein- und Mikrofiltration (Entkeimungsfiltration) eingesetzt werden. Für die erste Filtration wurde T 2600 und für die zweite K 800 verwendet. Die *Seitz*-Filter K 800 haben eine Porosität von 2,0 µm. Dies entspricht der Porosität bei der Feinfiltration in den Zuckerfabriken.

3.2 Eindickung

Der gereinigte Saft hat einen Trockensubstanzgehalt von 16-19 %. In der Industrie wird der Dünnsaft in einer mehrstufigen Verdampfstation bis ca. 73 % eingedickt. Dies erfolgt bei einem bestimmten Temperatur- und Druckprofil. Die Qualität des eingedickten Saftes ist stark von der Verweilzeit und Temperatur abhängig. Die Aufenthaltszeit des Saftes in jeder Stufe der Verdampfstation hängt vor allem vom Typ und der Größe des Verdampfers ab.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Verdampfertypen eingesetzt. Je nach Typ des Verdampfers wurde eine schonende bzw. eine thermisch belastende Eindickung ausgeführt.

- **Laborverdampfer**

Im Labor wurden die Säfte in einem Rotationsverdampfer (*Büchi, Rotavapor R-210*) bzw. einem Glas-Vakuumverdampfer bei 200 mbar schonend eingengt. Die Temperaturen lagen zwischen 60 und 65 °C.

Der Glas-Vakuumverdampfer besteht aus einem Doppelmantelbehälter der Firma Normag AG, in dem Heißwasser als Heizmedium benutzt wird. Bei Bedarf kann die Verdampfungsleistung mittels einer elektrischen Heizspirale erhöht werden. Auf den Glasbehälter ist der Deckel des Verdampfers mit vakuumdichten Bohrungen zur Durchführung der Rührwerkswelle und eines Eintauchthermometers mit Gummidichtung angeflanscht. Der Verdampfer hat ca. 5 Liter Volumen und ist über einen Kondensator an eine Vakuumpumpe angeschlossen.

- **Rotations-Dünnschichtverdampfer**

Der Rotations-Fallfilmverdampfer besitzt einen rotierenden Zylinder mit einer Höhe von 50 cm, der innen mit Dampf beheizt wird. Der Verdampfer wurde von der Firma *Luwa* im Jahr 1971 gebaut. Der Dünnsaft wird mittels Vakuum aus den Kanistern in den Fallfilmverdampfer gesaugt. Der Dampfdruck beträgt 1,2 bar. Die Verdampfung findet unter Vakuum bei ca. 60 °C statt. Aufgrund des hohen Vakuums und der niedrigen Verdampfungstemperatur ist die thermische Belastung der Säfte in diesen Verdampfern geringer als in einer industriellen Verdampfungsanlage.

- **Edelstahl-Verdampfer**

Es handelt sich um einen Robertverdampfer aus Edelstahl. Der Verdampfer wurde von der Firma *Bernhard Utzschneider* im Jahr 1981 gebaut. Er ist 300 cm hoch und hat einen Durchmesser von 60 cm. Der Verdampfer hat ein Nutzvolumen von 350 Litern. Die Heizkammer besteht aus 12 Rohren mit 50 mm Durchmesser und einem Zentralrohr mit einem Durchmesser von 150 mm. Die Höhe der Heizkammer beträgt 100 cm. Der Heizdampfdruck sowie der Saftdruck werden manuell eingestellt. Der zulässige Heizdampfdruck beträgt maximal 4,0 bar (143 °C). Der zulässige Druck auf der Saftseite ist variabel zwischen 0,3 bis 3,0 bar (max. 134 °C) einstellbar.

3.2.1 Untersuchung der Thermostabilität des Saftes

Um die Thermostabilität der alkalischen Säfte zu überprüfen, wurden verschiedene Versuchsreihen geplant. Zum Vergleich wurden die Experimente sowohl mit alkalischen Säften als auch mit herkömmlichen durchgeführt.

Es war zu untersuchen, ob die Einwirkung höherer Temperaturen die Bildung von Trübstoffen beschleunigt. Dazu wurden die verschiedenen Säfte einer thermischen

Belastung im Labor- bzw. Technikumsmaßstab ausgesetzt, die der thermischen Belastung in Bezug auf Temperatur und Dauer unter industriellen Bedingungen entspricht.

Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt:

- thermische Belastung des Dünnsaftes ohne Wasserverdampfung bei verschiedenen Temperaturen (80 °C bis 130 °C)
- Eindickung des Saftes unter Vakuum bei 80 °C
- Eindickung des Saftes unter realen Bedingungen (Temperaturprofile wie in industriellen Verdampfstationen)

Zur Durchführung der Experimente wurden folgende Apparaturen verwendet:

- Heizblock zur Beobachtung des Saftverhaltens bei thermischer Belastung ohne Wasserverdampfung
- Vakuum-Laborverdampfer zur Untersuchung der Farbstoffbildung und der Trübung des Saftes während der Eindickung im Vakuumbereich
- Edelstahl-Verdampfer zur Untersuchung der Farbstoffbildung und der Trübung des Saftes während der Eindickung bei höheren Temperaturen

Der Dünnsaft wurde mit dem modifizierten Saftreinigungsverfahren aus den tiefgekühlten alkalischen Extrakten hergestellt. Die konventionellen Dünnsäfte wurden in den Kampagnen 2006, 2007 und 2008 aus der Zuckerfabrik A entnommen, eingefroren und gelagert.

3.2.1.1 Untersuchung der Thermostabilität mittels eines Heizblocks

Die Versuche wurden mit Hilfe eines Sonderheizblocks für Spießampullen durchgeführt. Der Thermoblock enthält 48 (6×8) 18 mm Bohrungen und wird mit einem Steuergerät der Firma *Behrotest* Typ *ET 2* gesteuert. Für die Untersuchung wurden die Dünnsäfte in Spießampullen mit 10 ml Inhalt überführt und die Ampullen anschließend verschweißt. Die verschweißten Ampullen wurden im Heizblock bei einer konstanten Temperatur thermisch belastet und nach festgelegten Zeiten aus dem Thermoblock entnommen. Nach schneller Abkühlung wurden die Farbe und die Trübung des Saftes gemessen.

3.2.1.2 Untersuchung der Thermostabilität mittels eines Verdampfers

Um den realen Bedingungen in einer industriellen Verdampfstation möglichst nahe zu kommen, sollte während der Eindickung ein entsprechendes Temperaturprofil verwirklicht werden. Dies ist aufgrund der erforderlichen hohen Drücke nicht in den Labor-Verdampfern und Glasapparaturen möglich. Die Vorversuche haben gezeigt, dass eine Eindickung mit definierten Aufenthaltszeiten und einem bestimmten Temperaturprofil in der

Technikumsverdampfstation nicht möglich ist. Die Aufenthaltszeit in einem Verdampfapparat kann man aus der Größe des Nutzvolumens und aus dem Volumendurchfluss des Saftes berechnen. Doch ist die Bestimmung beider Größen mit gewissen Unsicherheiten verbunden und daher mit vielen Fehlermöglichkeiten belastet. Um die gesamte Saftmenge in einer definierten Zeit thermisch belasten zu können, erfolgte die Eindampfung daher diskontinuierlich in nur einem Verdampfer.

Das minimale Saftvolumen im Verdampfer wurde gemessen. Es entspricht dem Volumen des Dicksaftes nach der Eindickung. Daraus wurde die erforderliche Dünnsaftmenge berechnet. Der vorgewärmte Verdampfer wurde mit der berechneten Dünnsaftmenge gefüllt. Mit Hilfe einer Druckregelung konnte die Temperatur des Saftes eingestellt werden. In der Tabelle 10 sind das Temperaturprofil und die Aufenthaltszeiten angegeben.

Tabelle 10: Temperaturen und Aufenthaltszeiten im Technikum-Verdampfer

Temperatur Saftseite	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	80 °C
Aufenthaltszeit (min)	5	10	15	20	20
Gesamtzeit	←————— 70 min —————→				
Trockensubstanzgehalt	17 % ←————— 60 % —————→				

Dies entspricht einer fünfstufigen Verdampfstation aus Robertverdampfern. Die Verweilzeiten in den Verdampfstationen mit Rohr- bzw. Platten-Fallfilmverdampfer sind wesentlich kürzer. Der Durchfluss des Saftes durch einen Apparat ist nicht ppropfenförmig, d.h. alle gleichzeitig eintretenden Partikel treten nicht gleichzeitig aus, sondern zu verschiedenen Zeitpunkten, verteilt um die mittlere Durchflusszeit. Für industrielle Verdampfstationen wurden unterschiedliche Verweilzeiten, abhängig von dem Typ des Verdampfers, von verschiedenen Autoren wie *Mosich* (1976) 41,3 Minuten, *Vukov et al.* (1981/83) 32 Minuten und *Kurudis und Mauch* (1985) 28,54 Minuten angegeben.

3.2.2 Dicksaftfiltration

Für die Filtration des Dicksaftes wurde eine Rahmenfilterpresse der Firma *Seitz* eingesetzt. Die Anzahl der Rahmen kann bei diesem Filter zwischen 1 bis 7 gewählt werden. Der heiße Dicksaft (60 °C) wurde mit Hilfe einer Monopumpe in die Filterpresse gepumpt. Für die Dicksaftfiltration wurde die *Seitz*-Filterschicht Typ K 800 verwendet. Der Filtertyp K 800 hat eine Porosität von 2,0 µm, dies entspricht der Porosität bei einer Anschwemmfiltration in den Zuckerfabriken. Ebenso wurde versucht, mittels eines Beutefilters aus Filtertuch den Dicksaft zu filtrieren. Es handelte sich um Filtertücher für die zweite Filtration bei der Saftreinigung. Der Trockensubstanzgehalt der Dicksäfte betrug bei der Filtration ca. 55 %.

3.3 Miniverdampfer zur Untersuchung der Belagbildungskapazität des Saftes

Um die visuelle Betrachtung des Belages und dessen analytische Untersuchung zu ermöglichen, wurde ein Labor-Plattenverdampfer konstruiert. Dieser Plattenverdampfer sollte die Möglichkeit besitzen, einen wartungsfreien Betrieb über 48 Stunden oder mehr zu gewährleisten. Eine bereits erfolgreich angewendete Versuchsapparatur wird von *Rösner* und *Pollach* (1986) beschrieben. Nach dem Vorbild dieser Apparatur wurde eine modifizierte Apparatur entworfen (*Rudolph* 2005), die in der ZAFES der Südzucker AG gebaut wurde. Es wurden zwei Miniverdampfer (A und B) eingesetzt, die hintereinander geschaltet wurden. In dem in Abbildung 18 dargestellten Modellverdampfer erfolgt die Verdampfung im Gegensatz zu dem Verdampfer von *Rösner* und *Pollach* in einem geschlossenen Kanal.

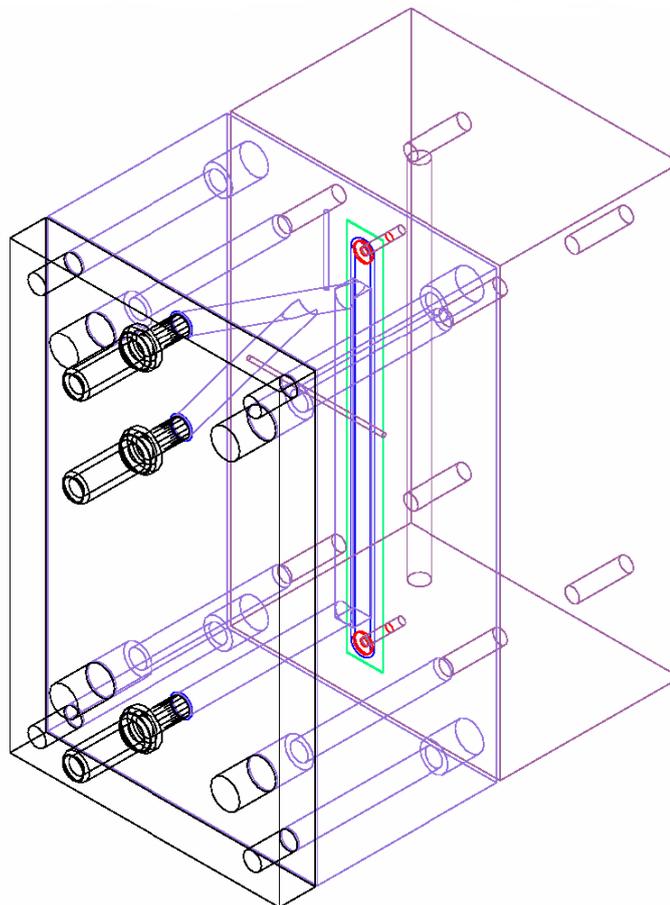


Abbildung 18: Entwurf einer Apparatur zur Prüfung der Belagbildung (*Rudolph* 2005)

Die eigentliche Verdampferfläche (grün) ist sehr klein und beträgt nur 27 cm², so dass mit relativ kleinen Dünnsaftmengen gearbeitet werden kann. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die erforderliche Dauer der Versuche wichtig, da eine Belagbildung erst nach längerem Betrieb sichtbar wird. Die Verdampferfläche besteht aus einer auswechselbaren dünnen Metallplatte, die vor und nach der Verdampfung sowohl gewogen als auch visuell

begutachtet werden kann. Die Abdichtung wurde mittels eines O-Rings, der um die zwei Stifte gelegt ist, realisiert. Die Fläche für die Verdampfung hat Abmessungen von 180 mm × 15 mm. Die Beheizung erfolgt über eine Heizpatrone, die von einem Temperaturregler gesteuert wird. Die Dünnsaftdosierung erfolgt über eine regelbare Magnet-Dosierpumpe (*Prominent Gamma-L*). Der eingedampfte Saft wird vom Brüden getrennt und kann aufgefangen werden.

Das Gestell ist mit einer kippbaren Montageplatte ausgestattet, so dass der Verdampfer in der vertikalen Position betrieben werden kann, während die nötigen Vorbereitungen in der horizontalen Stellung getroffen werden können. Dazu zählen das Einsetzen der Verdampferplatte, die Abdichtung mittels O-Rings sowie das Zusammensetzen des Verdampfapparates. Für die Regelung der Plattentemperatur wird ein digitaler Thermostat (Typ *eco Tron T*, *Jumo GmbH & Co. KG*) mit einem Einsteckthermoelement verwendet. Nach der kompletten Montage wird der Dünnsaft mittels der Magnetdosierpumpe über die Verdampfanlage geleitet. Zur Vermeidung von mikrobiellen Infektionen wird der Dünnsaft mit 0,4 % Formalin versetzt.

3.4 Kristallisation

Die ersten Versuche zur Kristallisation der eingedickten Säfte wurden in einem von *Wittenberg* (2000) entwickelten Kühlungskristallisator durchgeführt. In der Industrie wird jedoch überwiegend die Verdampfungskristallisation angewandt. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten und die thermische Belastung der Lösung bei der Kühlungskristallisation sind jedoch nicht mit denen der Verdampfungskristallisation vergleichbar. Daher wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Beurteilung der Kristallisation der alkalischen Säfte nur in Verdampfungskristallisatoren durchgeführt.

3.4.1 Labor-Verdampfungskristallisator

Um die Laborversuche an die industrielle Arbeitsweise anzunähern, wurde ein neuer Labor-Verdampfungskristallisator mit Refraktometeranschluss entwickelt und in umfangreichen Versuchsserien getestet. Mit dem Aufbau des Kristallisators wurde die Firma *NORMAG* Labor- und Prozesstechnik beauftragt.

Der Rührwerkskristallisator hat ein Nutzvolumen von $V = 1,5 - 3,0$ l. Er besteht aus einem Doppelmantelzylinder mit einem Boden aus Edelstahl zur Aufnahme des Prozessrefraktometers und einem angeflanschten doppelwandigen Glaszylinder. Der Deckel des Kristallisators ist an den Glaszylinder angeflanscht und ist mit drei Nebenapparaturen verbunden. Links befindet sich ein Dosiertropftrichter, um die Probe einzuziehen, rechts ist eine Destillatabnahme, um den kondensierten Brüden abzulassen. In der Mitte ist eine

vakuumdichte Magnetkupplung für das Rührwerk angeordnet (siehe Anhang, Abbildung 65). Ebenso ist der Deckel mit einer vakuumdichten Bohrung zur Durchführung eines Eintauchthermometers versehen. Der Kristallisator ist an einer Vakuumpumpe angeschlossen und wird bei einem Druck von 0,23 bar betrieben. Die Beheizung erfolgt mittels Heißwasser, dessen Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten geregelt wird. Die Heizfläche des Kristallisators beträgt ca. 0,05 m². Daraus ergibt sich eine spezifische Heizfläche von etwa 24 m²/t Magma. Zur Messung der Trockensubstanzkonzentration in der Lösung wird ein Prozessrefraktometer (*IPR2, Schmidt & Haensch*) verwendet. Das Prozessrefraktometer verfügt über einen Messbereich von 55 % bis 95 % Trockensubstanz. Zur Automatisierung der Prozessführung und zur Messdatenerfassung sind der Thermostat und das Prozessrefraktometer mit Datenschnittstellen ausgerüstet. Eine zentrale Rechereinheit protokolliert mit Hilfe der Software „*Testpoint*“ die Messdaten (Trockensubstanzgehalt der Lösung, Heißwasser- und Suspensionstemperatur), berechnet die Übersättigung und gibt den Temperatursollwert vor. Durch die Steuerung der Temperatur des Heißwassers erfolgt die optimale Einstellung der Wasserverdampfung und damit der Übersättigung (Abbildung 19).

Der Dicksaft mit 67 % TS-Gehalt wird im Kristallisator bei 230 mbar bis zu einem TS-Gehalt von ca. 79 % eingedickt. Bei einer Übersättigung von 1,1 werden Kristallkeime in den Kristallisator zugegeben. Deren Masse wird mit Hilfe des D³-Gesetzes berechnet.

$$m_{Kr,KF} = m_{Kr,WZ} \cdot \left(\frac{D_{KF}}{D_{Kr,WZ}} \right)^3 \quad [12]$$

$m_{Kr,KF}$	Masse des Kristallfußes
$m_{Kr,WZ}$	Masse der Kristalle im Magma
D_{KF}	Durchmesser des Kristallfußes
$D_{Kr,WZ}$	Durchmesser des Endproduktkristalls

Als Impfkristalle dienen Zuckerkristalle mit Durchmessern von 100-125 µm, die mit Sieben aus industriell gewonnenen Kristallisaten abgetrennt wurden. Die Temperatur beträgt während der Kristallisation ca. 75 °C. Die Übersättigung wird während der Kristallisation bei ca. 1,10 gehalten. Ihre Regelung erfolgt über die Heißwassertemperatur. Mittels Änderung der Heißwassertemperatur wird die Wasserverdampfung geändert und damit auch die Übersättigung. Nach dem Füllen des Kristallisators wird zunächst mit einer hohen Temperaturdifferenz gearbeitet, um die erforderliche Übersättigung schnell zu erreichen. Direkt nach der Impfung wird die Temperaturdifferenz reduziert, um eine zu hohe Übersättigung, die zu einer Feinkristallbildung führt, zu vermeiden. Die Übersättigungszahl steht in einem engen Zusammenhang mit der Temperatur, dem Trockensubstanzgehalt und

der Reinheit. Da die Saccharosemoleküle in das Kristallgitter eingebaut werden, sinken sowohl die Saccharosekonzentration als auch die Reinheit des Muttersirups ab. Dadurch wird die Übersättigungszahl gesenkt. Durch eine Erhöhung der Heißwassertemperatur um 1 bis 2 K wird die Wasserverdampfung erhöht und auf diese Weise die Übersättigung in dem Bereich gehalten, in dem die Kristallisation mit einer angemessenen Geschwindigkeit ohne Neubildung von Kristallen erfolgt. Diese Feinsteuerung des Kristallisators erfolgt manuell.

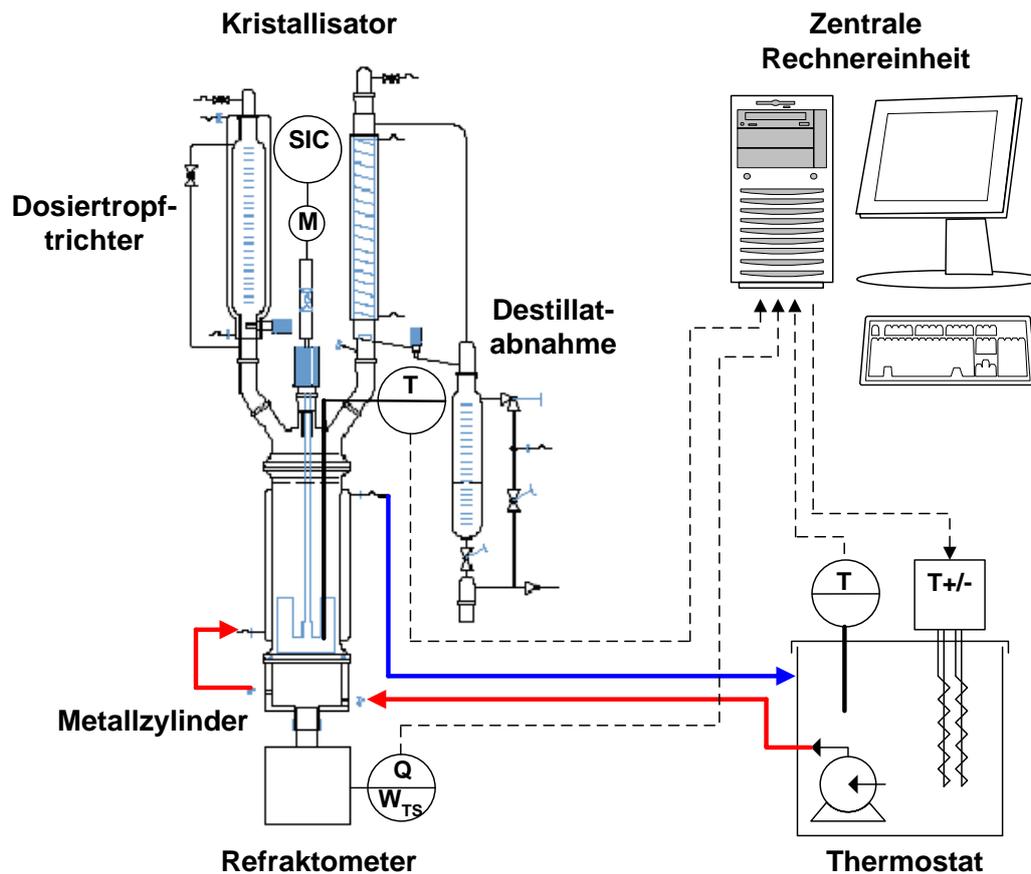


Abbildung 19: 3-Liter-Labor-Verdampfungskristallisator mit Mess- und Regelschema (Bagherzadeh 2007)

Das Drehmoment des Rührwerks wird gemessen. Es steigt im Lauf der Kristallisation mit Zunahme des Kristallgehalts. Die Fließfähigkeit der Magmen hängt von der Viskosität des Muttersirups (Trockensubstanzgehalt, Temperatur, pH-Wert), vom Kristallgehalt, der Kristallgrößenverteilung und der Kristallform ab. Aus diesem Grunde können keine exakten Werte für die Fließfähigkeit von Magmen angegeben werden. Die Viskosität von Raffinade-Magma liegt zwischen 50 und 100 Pa s, von Weißzucker-Magma zwischen 90 und 170 Pa s. Der Endpunkt des Kristallisationsprozesses kann über die Konsistenz des Magmas mittels der Messung des Drehmoments am Rührwerk ermittelt werden.

Die Versuchsparameter entsprechen den industriellen Verhältnissen und sind in allen Versuchen gleich, um einen repräsentativen reproduzierbaren Kristallisationsvorgang zu realisieren.

3.4.2 Technikums-Verdampfungskristallisator

Der Technikums-Verdampfungskristallisator ist eine Einzelfertigung der Firma *Chemieanlagenbau Staßfurt AG* und wurde im Jahr 1994 gebaut. Er hat ein Nutzvolumen von 37,5 Litern und ist prinzipiell aufgebaut wie ein industrieller. Die Zirkulation im Kristallisator wird mittels eines mechanischen Rührwerks im Zentralrohr der Heizkammer unterstützt. Der Verdampfer ist aus Edelstahl und wird mit Dampf beheizt. Das Vakuum wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Die Temperaturen und Drücke werden automatisch erfasst und geregelt. Der Trockensubstanzgehalt im Muttersirup wird alle 10 Sekunden mit Hilfe des Prozessrefraktometers (IPR 2, *Schmidt & Haensch*) und Mikrowellen-Konzentrationsmessung (μ -ICC 2.45, *Pro/M/Tec Theisen GmbH*) gemessen und dient zur manuellen Regelung der Übersättigung.

Je nach den erforderlichen Mengen wurde die Kristallisation im Technikums- bzw. Labor-Verdampfungskristallisator durchgeführt. Bei den Versuchen zur Erschöpfung der Melasse erfolgte die Kristallisation in der 1. und 2. Stufe im Technikums-Verdampfungskristallisator und in der 3. Stufe mittels des Labor-Verdampfungskristallisators. Die Kristallisation der ersten Stufe wird direkt aus Dicksaft durchgeführt. In der 2. und 3. Stufe werden jeweils die Abläufe der vorangegangenen Stufe kristallisiert. In der 1. Kristallisationsstufe dauert die Verdampfungskristallisation 1,5 h, in der zweiten Stufe 2,5 Stunden. Der Ablauf aus der 2. Stufe wird im Verdampfungskristallisator in 5 h zum Nachproduktmagma kristallisiert.

Das abgelassene Magma wird in einem Kühlungskristallisator über Nacht auf ca. 20 °C gekühlt. Die Kühlungskristallisation erfolgt in den ersten beiden Kristallisationsstufen durch die Abkühlung über die Temperaturdifferenz zwischen Magma und Raumtemperatur ungerregelt. Das Nachprodukt-Magma wird mit einer Kühlrate von 1 K/h auf 50 °C geregelt abgekühlt.

3.4.3 Zentrifugation

Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Kristalle mittels folgender Zentrifugen von der Mutterlösung abgetrennt.

Tabelle 11: Die eingesetzten Zentrifugen zur Abtrennung der Kristalle

	Firma	Typ	Trommeldurchmesser	Drehzahl
Laborzentrifuge	<i>Hermle</i>	SIEVA-2	13,5 cm	5000 U/min
Technikumszentrifuge	<i>H. Bungart K.G.</i>	Gebr. Heine	30 cm	3500 U/min

Der Trennfaktor z charakterisiert die Trennkraft einer Zentrifuge und kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$z = \frac{r_i \cdot \omega^2}{g} \quad [13]$$

Hierbei sind r_i der Innenradius in m und g die Fallbeschleunigung in m/s^2 . Die Winkelgeschwindigkeit ω wird wie folgt berechnet:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n \quad [14]$$

wobei n die Drehzahl in U/s ist. Der Trennfaktor der Laborzentrifuge beträgt bei einer Drehzahl von 5000 r/min ca. 1900. Dieser beträgt bei der Technikumszentrifuge ca. 2050. Diese Werte liegen im Vergleich zu diskontinuierlichen Zentrifugen bei der Weißzuckergewinnung, die Trennfaktoren von 800 bis 1000 aufweisen, wesentlich höher. Bei dem Nachproduktmagma wurde eine Drucknutsche verwendet. Die Nutsche wurde über deren Doppelmantel auf 50 °C erhitzt. Eine Abtrennung in der Laborzentrifuge war wegen der fehlenden Temperatureinstellung und des ungeeigneten Siebs nicht möglich.

Da weder die Laborzentrifuge noch die Technikumszentrifuge über eine Vorrichtung zur Deckwasserzufuhr verfügen, wird der gewonnene Zucker affiniert. Dabei wird er in einer Maische mit geringen Mengen Kaltwasser (ca. 10 %) durchmischt und erneut zentrifugiert. In diesem Schritt wird der an den Kristallen haftende Sirup weitgehend entfernt. Nach der Zentrifugation wird der Zucker luftgetrocknet.

3.5 Melassesättigungsfunktion

Um die Melasse beurteilen zu können, wurden ihre Sättigungsfunktionen mit Hilfe des Polnischen Tests bestimmt. Diese Methode wurde von *Wagnerowski et al.* (1962) entwickelt. Die Methode basiert auf der Sättigung technischer Saccharoselösungen mit verschiedenen Nichtzucker/Wasser-Verhältnissen $q_{NS/W}$ durch Auflösen von kristalliner Saccharose bei konstanter Temperatur und normalem Druck. Die Einstellung der Sättigungskonzentration erfolgt beim Auflösen sehr viel schneller als beim Kristallisieren.

Die Sättigungsfunktion hat bei $q_{NS/W} > 1,6$ folgende Form:

$$y_{sat} = a \cdot q_{NS/W} + b \quad [8]$$

Die numerischen Werte für die Konstanten a und b hängen von der Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe in der Melasse ab und können wie folgt bestimmt werden.

12 Proben werden durch Zugabe von Wasser auf die gewünschten Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnisse im Bereich von 1,6 bis 3,0 g/g eingestellt. Die Proben werden mit einer

berechneten Masse groben Kristallzuckers vermischt. Unter Rühren im Thermostaten erfolgt die Temperierung auf die gewünschte Sättigungstemperatur. Nach vierstündiger Sättigungsdauer werden Proben der gesättigten Lösung mittels einer Drucknutsche entnommen. Die Saccharose- und Trockensubstanzgehalte der Proben werden bestimmt. Die Reinheit, das Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis nach der Sättigung und die Sättigungszahl werden in den 12 Proben berechnet. Mit Hilfe einer Regressionsanalyse werden die Konstanten a und b der Wagnerowski-Gleichung ermittelt.

3.6 Rheologische Messprinzipien, Geräte und Methoden

Um das neu entwickelte Verfahren der alkalischen Extraktion mit dem konventionellen Verfahren vergleichen zu können, werden die Viskositäten von Dünnsäften, Dicksäften und Kristallisationsabläufen beider Verfahren gemessen. Diese Werte werden dann mit den nach *Genotelle* (1987) und nach *Christoph* (1998) berechneten Werten verglichen.

Die Vorgänge bei der Zuckergewinnung aus der flüssigen Phase werden besonders bei höheren Trockensubstanzgehalten stark von der Viskosität beeinflusst. Deshalb sind die Viskositätswerte der Kristallisationsabläufe von besonderer Bedeutung.

Die Messung der Viskosität erfolgt bei Dünnsäften und Dicksäften mittels eines Kapillar-Viskosimeters. Bei den Kristallisationsabläufen erfolgt die Viskositätsmessung mittels eines Rotationsrheometer *CVO 120* der Firma *Bohlin*. Dieses Gerät verfügt sowohl über die Möglichkeit der scherratengesteuerten sowie der schubspannungsgesteuerten Messung der Viskosität als auch der oszillatorischen Messung der viskoelastischen Eigenschaften und der Strukturanalyse. Das Messgerät verfügt über verschiedene Meßsysteme mit Zylinder-, Kegel-Platte- und Platte-Platte-Geometrien. Mit den Proben wurden Scherversuche im Scherratenbereich von 0,5 bis 10 s⁻¹ durchgeführt. Die Viskosität wurde nach Newton berechnet und die Ergebnisse gemittelt.

Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C.

3.7 Analytische Untersuchungen

Mit Hilfe von Analysen der ein- und austretenden Säfte bei jedem Prozess wurde der Einfluss des Verfahrens auf die Qualität der Säfte untersucht. Die verwendeten Analysenmethoden sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.

Für die speziellen zuckertechnologischen Untersuchungen wurden die Analysenvorschriften der *ICUMSA* (2005) und die Vorschriften der analytischen Betriebskontrolle der Zuckerindustrie von *Reinefeld* und *Schneider* (1978) verwendet.

Tabelle 12: Allgemeine Analysemethoden

Parameter	Methode	Typ des Gerätes & Hersteller
Trockensubstanzgehalt	refraktometrisch	ATR W2, Schmidt & Haensch
Saccharosegehalt	polarimetrisch	Type Saccharomat NIR W2, Schmidt & Haensch
Aschegehalt	konduktometrisch	SevenEasy, Mettler Toledo, Inlab 730
Alkalität	Titration	
Kalksalzgehalt	Titration	
pH-Wert	elektrometrisch	SevenEasy, Mettler Toledo, Inlab 410
Farbe	Spektrophotometrie	Spekol 1300, Analytik Jena
Trübung	Spektrophotometrie Streulichtphotometrie	Spekol 1300, Analytik Jena Labscat-Sigrist
Anionen	IC-Dionex-Anorg A.	ICS-1500, Dionex
Organische Säure (Säfte)	GC-CPMS1701-HS	Perkin Elmer, GC Clarus 600 + HS 100
Organische Säure (Zucker)	GC/MS-FFAP-SPME	Jeol GC Mate II (Sektorfeld-MS)
Kationen (Na, K)	flammenphotometrisch	Elex 6341 Eppendorf
Kationen (Ca, Mg)	komplexometrisch	
Aminosäuren	HPLC-LC3000	Biotronik LC 3000
Monosaccharide/Invertzucker	enzymatisch	Genesys 5, Spectronic
Metalle in Zucker	AAS-Graphit	Hitachi 8200
Zuckergeruch	sensorisch	
Partikelgrößenanalyse	Laser Sieben	Malvern Mastersizer 2000 AS 200 Control, Retsch

4 Ergebnisse

In den Jahren 2006 bis 2008 wurden umfangreiche Versuche zur Optimierung der weiteren Aufarbeitung der Säfte aus der alkalischen Extraktion durchgeführt. Die Versuche wurden zum Teil in der ZAFES und zum Teil im Technikum des Berliner Zuckerinstituts durchgeführt. Sie beinhalten Untersuchungen zur Thermostabilität, zur Belagbildung beim Eindampfen, zur Qualität des Weißzuckers und zur Melasseerschöpfung.

4.1 Extraktgewinnung und Extraktreinigung

Die alkalische Extraktion und die Extraktreinigung wurden nach den von *Rudolph* (2007) angegebenen Methoden durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Als Referenzversuche wurden native Schnitzel in der Extraktionsanlage thermisch denaturiert und extrahiert. Die Extrakte wurden dann nach dem klassischen Reinigungsverfahren aufgearbeitet (Abbildung 16). Um die Ergebnisse der Technikumsversuche mit denen der industriellen Arbeitsweise vergleichen zu können, wurden parallel zu den konventionellen Technikumsversuchen Proben von Rohsaft, Dünnsaft und Dicksaft aus der Zuckerfabrik C von dem gleichen Rübenmaterial genommen. Die analytischen Ergebnisse zeigen, dass die Technikumsversuche zu ähnlichen Ergebnissen führen, wie die Verarbeitung im industriellen Maßstab. Die analytischen Ergebnisse der Proben aus der Zuckerfabrik C entsprechen denen aus den Technikumsversuchen weitgehend.

Der alkalisch gewonnene Extrakt unterscheidet sich in der Zusammensetzung, wie erwartet, erheblich von dem der herkömmlichen Extraktion. Diese Unterschiede zeigen sich größtenteils auch in den gereinigten Extrakten. In den Tabellen 13 und 14 werden die wichtigsten Kationen, Anionen und Aminosäuren, die in den Extrakten und in den gereinigten Extrakten enthalten sind, gegenübergestellt. Es handelt sich bei diesen Werten um Mittelwerte aus den Versuchen, die in den Jahren 2006 bis 2008 bei Verwendung des gleichen Rübenmaterials sowohl bei der alkalischen Extraktion als auch bei der konventionellen Extraktion gewonnen wurden. Auffallend sind die großen Differenzen beim Calcium-, beim Acetat- und beim Sulfatgehalt. Auch bei den Monosacchariden Glucose und Fructose treten erhebliche Differenzen auf. Die Zusammensetzung der alkalischen Säfte weist im Vergleich zu den Werten von *Rudolph* (2007) keine großen Unterschiede auf. Die kleinen Differenzen sind auf die unterschiedliche Rübenqualität in den einzelnen Versuchsjahren zurückzuführen.

Die wesentlichsten Veränderungen in der Zusammensetzung der Säfte sind auf die Alkalisierung der Schnitzel mittels Kalkmilch zurückzuführen. Calcium ist das dominante Kation und Acetat das dominante Anion in alkalisch gewonnenen Säften. Die Ursachen

dieser Differenzen zwischen den Säften der alkalischen Extraktion und der konventionellen Extraktion wurden bereits im Abschnitt 2.1 ausführlich besprochen.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Extrakte und der gereinigten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (mg/100 g TS)

mg/100 g TS	Rohsaft		Dünnsaft		Dicksaft	
	alkalisch	herkömmlich	alkalisch	herkömmlich	alkalisch	herkömmlich
Ca	1268	59	184	56	169	44
Mg	78	121	9	10	7	4
Na	109	73	57	61	67	54
K	633	706	227	348	328	408
Cl	85	104	90	87	96	97
NO₂	<20	<20	<10	<10	<10	<10
NO₃	66	76	63	86	135	88
PO₄	<20	183	<10	<10	<10	<10
Sulfat	42	611	16	131	18	138
Oxalat	34	189	<10	<10	<10	<10
D-Lactat	12	30	95	176	92	157
L-Lactat	41	205	124	342	123	337
Citronensäure	201	363	6	25	5	23
Essigsäure	891	84	968	80	909	92
Glucose	196	684	<5	<5	35	8
Fructose	81	615	<5	<5	28	7
Raffinose	-	-	-	-	236	247
pH-Wert	11,6	6,5	9,2	9,1	8,4	8,8
TS (%)	14,89	15,21	14,28	14,89	68,00	67,82
°S	13,43	13,94	13,36	13,98	63,79	63,73
Reinheit (%)	90,19	91,65	93,56	93,89	93,80	93,97

Bei der Aminosäurezusammensetzung zeigen sich nur kleine Unterschiede. Der Gesamtgehalt an Aminosäuren ist in alkalisch gewonnenen Extrakten etwas geringer. Dies ist im Wesentlichen auf die geringeren Konzentrationen der Halbamide Glutamin und Asparagin zurückzuführen. Da diese beiden Verbindungen in der Extraktreinigung jedoch abgebaut werden, sind die Differenzen in den Dünnsäften wesentlich geringer als im Rohsaft. Der Gehalt und die Zusammensetzung der Aminosäuren unterscheiden sich bei den Dünnsäften zwischen den beiden Verfahren kaum, obwohl bei alkalisch gewonnenen Extrakten eine mildere Saftreinigung angewendet wird.

In zuckertechnologischer Hinsicht sind die ungewöhnlich hohen Konzentrationen an Calcium und Essigsäure interessant. Sie beeinflussen den weiteren Verarbeitungsprozess maßgeblich. Diese Verbindungen dominieren die Problemstellung beim Prozess der Zuckergewinnung mittels alkalischer Extraktion der elektroporierten Rüben. In den nächsten Abschnitten werden diese Probleme erläutert und Lösungen für die daraus resultierenden Schwierigkeiten gesucht.

Tabelle 14: Aminosäurezusammensetzung der Extrakte, gereinigten und eingedickten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (mg/100 g TS)

mg/100gTS	Rohsaft		Dünnsaft		Dicksaft	
	alkalisch	herkömmlich	alkalisch	herkömmlich	alkalisch	herkömmlich
ASP	122	97	67	71	69	67
THR	26	28	25	26	23	22
SER	66	61	63	62	59	54
ASN	68	78	57	64	55	59
GLU	95	62	117	99	103	87
GLN	367	491	73	81	40	50
GLY	14	7	18	13	25	13
ALA	45	57	48	57	46	48
VAL	36	37	36	39	36	33
CYS	0	0	0	0	0	0
MET	7	10	7	7	6	6
ILE	46	48	48	51	48	45
LEU	47	49	49	52	49	46
TYR	80	30	84	55	82	52
PHE	18	28	13	16	11	14
GABA	73	106	80	95	85	99
HIS	5	14	2	6	2	5
LYS	16	16	11	10	9	10
ARG	19	20	16	12	16	10
Summe	1150	1241	814	815	764	717

4.1.1 Extraktreinigungsversuche zur Optimierung der Dünnsaftqualität

Das Ziel dieser Versuche ist die Erhöhung der Thermostabilität des Dünnsaftes sowie die Reduzierung des Kalksalzgehaltes und der Trübung im Dünnsaft. Um den Einfluss unterschiedlicher Saftzusammensetzungen auszuschließen, wurden alle Versuche mit Extrakten aus einer Charge durchgeführt. Der Einfluss der folgenden Parameter auf die Dünnsaftqualität wurde in einem modifizierten Saftreinigungsmodell untersucht:

- Aufenthaltszeit bei der Hauptkalkung
- Alkalität der Hauptkalkung
- Alkalität der Nachkalkung
- Aufenthaltszeit nach der 2. Carbonatation
- Variation der Filterschichten für die 2. Filtration

4.1.1.1 Hauptkalkung

In der Hauptkalkung werden durch Zugabe überschüssiger Kalkmengen und Temperaturen über 80 °C Bedingungen geschaffen, durch die ein möglichst vollständiger Abbau der reduzierenden Zucker und der Amide erfolgen soll. Außerdem wird durch die Zuführung von überschüssigem CaO die Bildung ausreichender Mengen von CaCO₃ in der

1. Carbonatation gesichert, das als Adsorptionsmittel und Filterhilfsmittel bei der ersten Feststoffabtrennung dient. Die Versuche haben erwartungsgemäß gezeigt, dass die Dünnsaftqualität von der Aufenthaltszeit negativ beeinflusst wird. Die Farbzunahme ist abhängig von der Temperatur und der Zeit. Eine Zunahme der Farbe ist demnach bei einer Verlängerung der Hauptkalkungszeit zu erwarten. Der Gehalt an Anionen und Kationen zeigt keine Abhängigkeit von der Hauptkalkungszeit. Die Trübung im Dünnsaft und in dem daraus hergestellten Dicksaft hängt ebenfalls nicht von der Aufenthaltszeit in der Hauptkalkung ab. Nur der Kalksalzgehalt des Dünnsaftes und der Gehalt an Amiden nehmen mit längeren Aufenthaltszeiten ab, obwohl der Ca-Gehalt keine eindeutige Tendenz zeigt. Die Versuche mit unterschiedlichen Hauptkalkungsalkalitäten führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Farbwerte nehmen mit steigender Alkalität deutlich ab.
- Die Kalksalze zeigen eine fallende Tendenz bei Steigerung der Hauptkalkungsalkalität.
- Die Reinheiten nehmen mit Zunahme der Hauptkalkungsalkalität zu.
- Der Ca-Gehalt sowie der Aminosäuregehalt im Dünnsaft werden mit steigender Alkalität niedriger.
- Der Gehalt an Anionen bleibt annähernd konstant.
- Die Trübung in Dünnsaft bzw. Dicksaft zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Alkalität.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Optimum der Kalkmilchmenge bei ca. 0,8-1,0 g CaO/100 ml liegt. Dies bestätigt die Werte von *Rudolph* (2007).

4.1.1.2 Nachkalkung

Die Zugabe von Kalkmilch in einer Menge von 0,1 bis 0,2 g CaO/100 ml zur zweiten Carbonatation wird als Nachkalkung bezeichnet. Nachgewiesenermaßen führt die Nachkalkung durch die Adsorptionswirkung des CaCO_3 zur Verbesserung der Farbe des Dünnsaftes, zur Verringerung des Kalksalzgehaltes und zu einer schnelleren Aufhebung der Übersättigung an CaCO_3 . Eine Nachkalkung wurde bereits von *Rudolph* (2007) zur Verbesserung der Saftqualität vorgeschlagen. Die Versuche mit unterschiedlichen Nachkalkungsalkalitäten führen zu dem Ergebnis, dass die Qualitätsparameter des Saftes, z.B. Farbe, Kalksalzgehalt, Anionen-, Kationen- und Aminosäuregehalt des Dünnsaftes, von der Nachkalkung nicht nachhaltig beeinflusst werden. Die Lactatgehalte zeigen eine steigende Tendenz bei Steigerung der Nachkalkungsalkalität, was auf einen stärkeren Invertzuckerabbau zurückzuführen ist. Aus den Versuchen mit unterschiedlichen Nachkalkungsalkalitäten kann man ableiten, dass die Nachkalkung nur zur Verbesserung

der Filtration führt. Der Gehalt an für die Weiterverarbeitung wichtigen Komponenten blieb fast konstant. Eine eindeutige Tendenz für die Abnahme der Trübung im Dünnsaft in Abhängigkeit von der Alkalität der Nachkalkung ist nicht zu erkennen. Langzeitversuche haben auch gezeigt, dass die Nachkalkung die Trübungszunahme bei der Dicksaftlagerung nicht vermindert. Zusammenfassend haben diese Versuche gezeigt, dass die Nachkalkung die Qualität des Saftes nicht gravierend beeinflusst. Daher ist die Nachkalkung für das modifizierte Saffreinigungungsverfahren nicht erforderlich. In der Kampagne 2007 wurden viele Saffreinigungsversuche ohne Nachkalkung durchgeführt. Die so hergestellten Dicksäfte haben die gleiche Qualität wie bei den Versuchen mit Nachkalkung.

4.1.1.3 Zweite Carbonatation

Ziel der 2. Carbonatation ist die maximale Entkalkung des Filtrats der 1. Carbonatation. Diese ist erforderlich, um in der Verdampfstation die Bildung von Inkrustationen an den Heizflächen der Verdampfer durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes der Kalksalze zu vermeiden. Die alkalischen Dünnsäfte haben einen hohen Gehalt an Acetat und dadurch einen hohen Kalksalzgehalt. Die optimale Alkalität der alkalischen Säfte liegt bei pH-Werten zwischen 8,0 und 8,5 (*Rudolph 2007*). Bei der Fällung des CaCO_3 in der 2. Carbonatation kann es leicht zur Bildung übersättigter Lösungen kommen. Diese Übersättigung an CaCO_3 muss vor der Filtration aufgehoben werden, da es sonst zu Ablagerungen von CaCO_3 in Rohrleitungen oder Pumpen oder zur Verhärtung der Filtertücher kommt. Um dieses zu vermeiden, muss unbedingt ein Nachreifefäß nachgeschaltet werden, das für eine bestimmte Aufenthaltsdauer ausgelegt ist. In diesem Gefäß wird auch die Zersetzung des Hydrogencarbonats gefördert. Die optimale Aufenthaltszeit der alkalischen Säfte wurde untersucht. Aus den Ergebnissen ist keine eindeutige Tendenz für den Einfluss der Aufenthaltszeit im Nachreifefäß auf die Qualität des Saftes feststellbar. Die Anionen- und Kationengehalte zeigen, ebenso wie Kalksalzgehalt und Trübung, keine Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit. In der Literatur wird eine Aufenthaltszeit von ca. 20 min empfohlen. Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, zeigen längere Aufenthaltszeiten keine Vorteile und verursachen nur eine schlechtere Farbe des Dünnsaftes.

4.1.1.4 Filtration

Bei den Versuchen zur Bestimmung der optimalen Porosität der Filterschichten wurde untersucht, ob die Porosität der Filterschichten die Trübung des filtrierte Saftes und die Trübungsbildung während der Lagerung beeinflusst. Dafür wurden Filterschichten mit unterschiedlicher Porosität eingesetzt. Das Filtrat wurde auf Trübung untersucht und dann bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 65 % eingedickt. Die Ergebnisse zeigen aber keine

Abhängigkeit der Trübung von der Porosität der Filterschichten. Wider Erwarten ist die Trübung in den eingedickten Säften aus den Versuchen mit den feineren Filterschichten höher. Auch bei der Lagerung des Dicksaftes hat die bessere Filtration des Dünnsaftes keine wesentlichen Vorteile gezeigt. Das Gleiche gilt auch für die Trübung im Zucker.

Die Extraktreinigungsversuche zur Optimierung der Dünnsaftqualität haben zusammenfassend gezeigt, dass die Qualität des Dünnsaftes mit den normalen Maßnahmen (z.B. Alkalitäts- und Aufenthaltszeiterhöhung) nicht wesentlich beeinflusst werden kann. Mittels Modifikation des Extraktreinigungsverfahrens kann die Trübung im Dicksaft nicht im erforderlichen Maß reduziert werden. Die zweckmäßigste Lösung des Problems könnte der Einsatz einer Anschwemmfiltration des Dicksaftes sein.

4.2 Untersuchung der Trübungsmessung

Zwei Methoden wurden zur Messung der Trübung verwendet. Dabei handelt es sich um die Spektrophotometrie und die Streulichtphotometrie. Die Bestimmung der Trübung im Zucker ist durch die *ICUMSA* standardisiert worden (siehe Abschnitt 2.4.1). Die Messung findet in einer 50%igen Zuckerlösung statt. Die spektrophotometrisch gemessenen Werte werden in den Abbildungen 20 und 21 mit den mittels Streulichtphotometer gemessenen Werten verglichen.

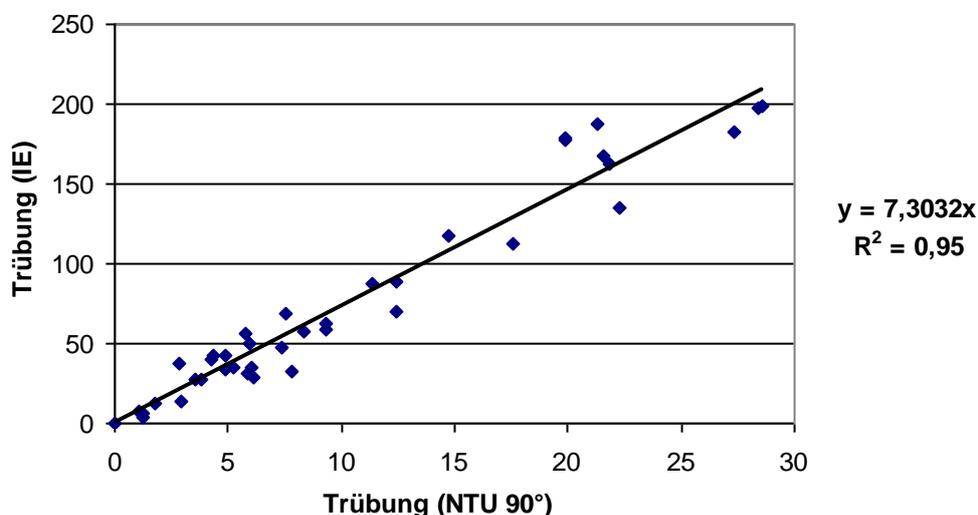


Abbildung 20: Verhältnis der Trübung im Zucker als IE zu der Trübung als *NTU 90°*

In den Abbildungen 20 und 21 ist ein lineares Verhältnis der Trübung im Zucker mittels Spektrophotometrie zu der Trübung mittels Streulichtphotometrie zu erkennen. *NTU 25 °* erfasst den Einfluss der Partikel größer als 1 μm besser als *NTU 90 °*. Dagegen werden Partikel kleiner als 1 μm besser durch *NTU 90 °* erfasst. Das lineare Verhältnis zwischen den

beiden Messmethoden und das hohe Bestimmtheitsmaß zeigen, dass mit beiden Methoden die Trübung gut erfasst werden kann.

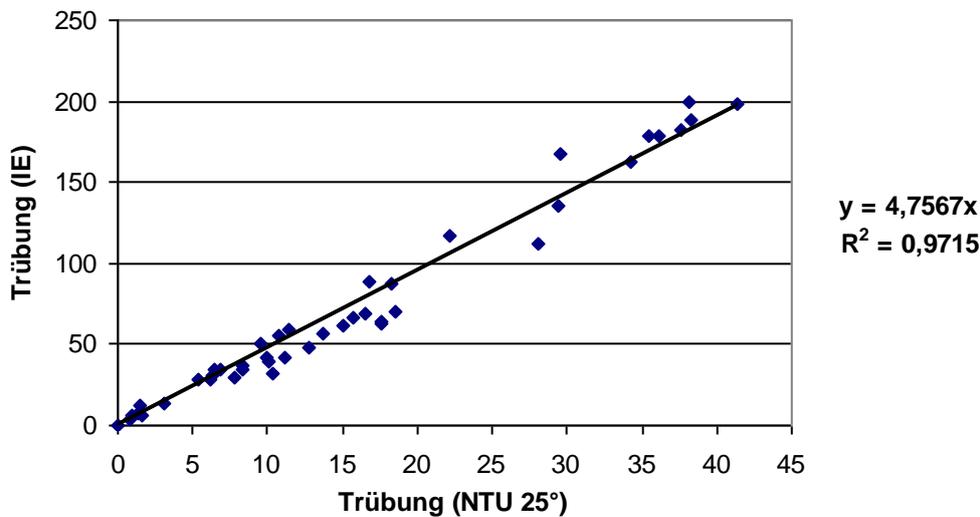


Abbildung 21: Verhältnis der Trübung im Zucker als IE zu der Trübung als NTU 25°

Im Gegensatz zur Trübungsmessung im Zucker gibt es für die Messung der Trübung in den Zwischenprodukten Dünnsaft und Dicksaft keine standardisierten Methoden. Es wurde mittlerweile nur die Methode zur Trübungsmessung im Zucker für die Säfte übernommen. Die Messung erfolgt bei verschiedenen TS-Gehalten. Die Verhältnisse zwischen der Trübung in den Dicksäften als IE und als NTU bei den Winkeln 90° bzw. 25° sind in den Abbildungen 22 und 23 dargestellt. Die Dicksaftproben wurden auf einen Trockensubstanzgehalt von 15 % verdünnt.

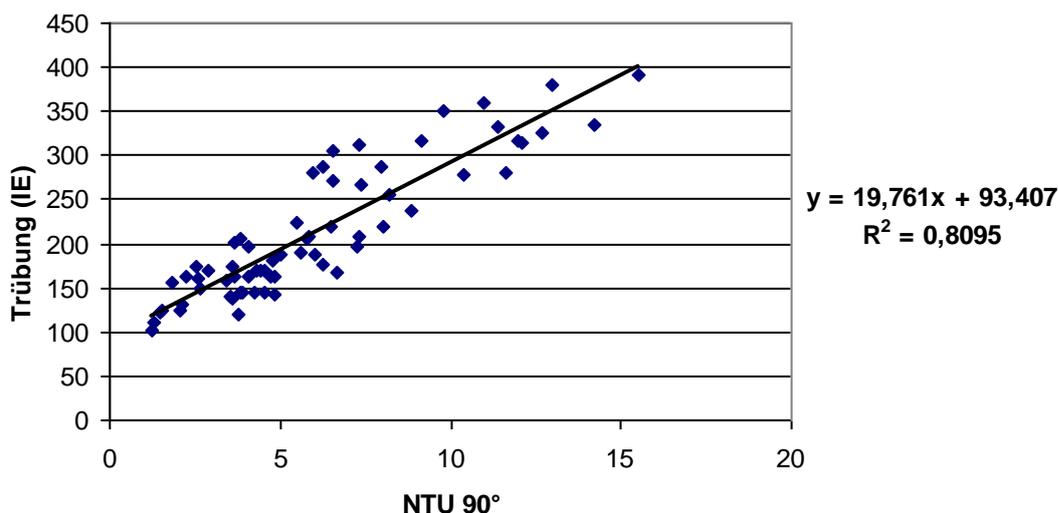


Abbildung 22: Verhältnis der Trübung im Dicksaft als IE zu der Trübung als NTU 90°

Es zeigt sich, dass zwischen den mittels Spektrophotometrie und Streulichtphotometrie gemessenen Trübungen in den Dicksäften ein lineares Verhältnis besteht, wobei der

Schnittpunkt jedoch nicht bei Null sondern bei einem Wert von ca. 100 IE liegt. Mittels Spektrophotometrie wurden keine Trübungswerte unter 100 IE gemessen, obwohl *NTU*-Werte nahe Null ermittelt wurden. Das zeigt die Mängel der Übernahme der *ICUMSA*-Methode für die Bestimmung der Zuckertrübung für die Trübungsmessung im Dicksaft.

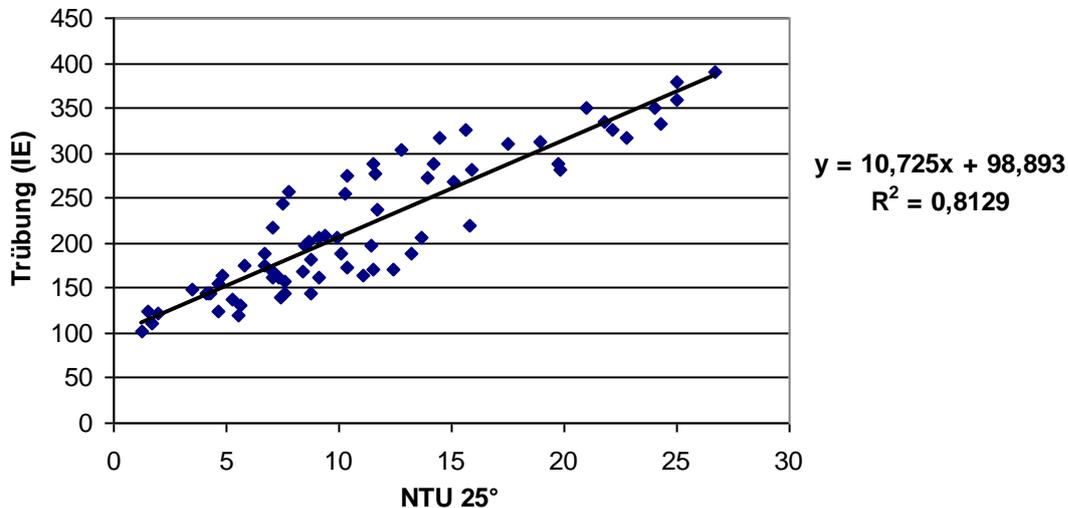


Abbildung 23: Verhältnis der Trübung im Dicksaft als IE zu der Trübung als *NTU* 25°

Um den Einfluss der Verdünnung auf die Trübung zu untersuchen, wurde die Trübung in Dicksaftproben mit verschiedenen Verdünnungsfaktoren gemessen. Dabei zeigte sich, dass sich unterschiedliche Trockensubstanzgehalte bei den einzelnen Messverfahren sehr unterschiedlich auswirken. Bei den Messungen mit der *ICUMSA*-Methode sinkt die Trübung mit steigender Trockensubstanzkonzentration im Dicksaft, obwohl aufgrund der Berücksichtigung der Verdünnung bei der Berechnung ein konstanter Trübungswert zu erwarten ist. Bei den Messungen mit dem Trübungsmessgerät liegen die Verhältnisse umgekehrt. Bei diesen Messungen steigt die Trübung linear mit steigender Trockensubstanzkonzentration, was zu erwarten ist. Dies ist unabhängig vom verwendeten Streuwinkel. Es zeigt, dass für vergleichbare Trübungsmessungen in den Säften mittels Spektrophotometrie ein bestimmter Trockensubstanzgehalt festgelegt werden muss. Da der Trockensubstanzgehalt der Zwischensäfte zwischen 15 % und 80 % liegt, wird eine Verdünnung auf einen Trockensubstanzgehalt von 15 % für die Messungen vorgeschlagen.

Aus den Trübungsmessungen bei verschiedenen pH-Werten folgt, dass die Trübung im Bereich des pH-Wertes von 7,0 bis 9,0 gemessen werden sollte. Die Zunahme der Trübung im sauren Milieu ist mit der Ausflockung von organischen Verbindungen zu erklären. Dabei können aber auch Calcium-Ionen einen Einfluss besitzen, da in den mit Ionenaustauschern entkalkten Säften dieser Effekt nicht auftritt oder wenigstens nicht so stark ausgeprägt ist.

4.3 Einfluss der Trübung und der Farbe des Saftes auf die Qualität des Zuckers

Um den Einschlussgrad der Farbe und der Trübung des Saftes in die Zucker zu untersuchen, wurden die alkalischen Säfte bei niedrigen Temperaturen eingedickt. Die eingedickten Säfte wurden dann sofort mittels Verdampfungskristallisation verarbeitet. Zu Vergleichszwecken wurden aus dem gleichen Rübenmaterial konventionelle Extrakte gewonnen. Die gereinigten konventionellen Extrakte wurden ebenfalls schonend eingedickt und kristallisiert. Außerdem wurden Dicksäfte aus 5 verschiedenen Zuckerfabriken in der gleichen Apparatur kristallisiert. Die Farbe und die Trübung des eingedicktes Saftes sowie des Zuckers wurden ermittelt. In den Abbildungen 24 und 25 werden die Trübungsverhältnisse zwischen dem Dicksaft und dem daraus gewonnenen Zucker in den Versuchsreihen dargestellt.

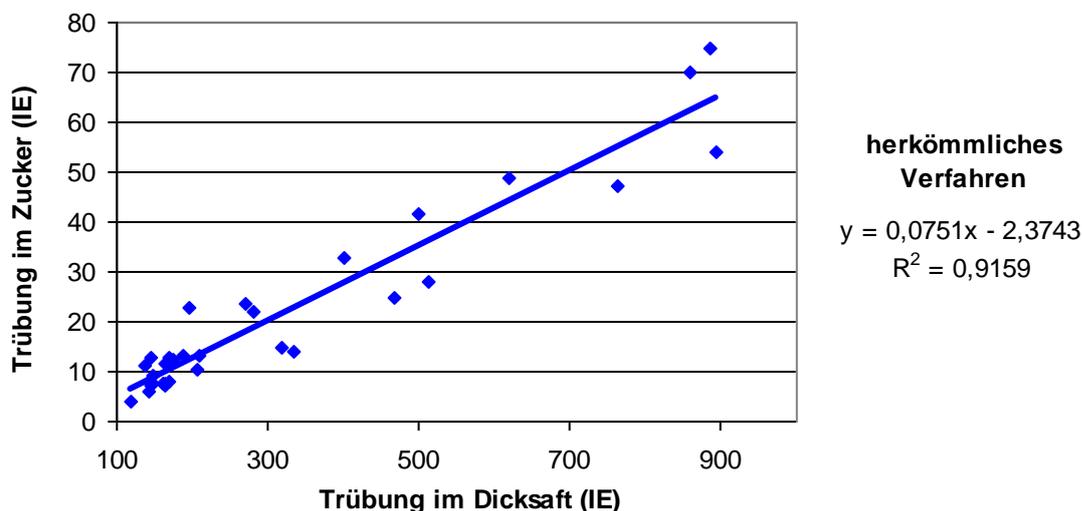


Abbildung 24: Trübungswerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim herkömmlichen Verfahren

Zwischen der Trübung im Dicksaft und der Trübung im Zucker besteht ein linearer Zusammenhang. Dabei sind die Unterschiede zwischen den alkalisch extrahierten Säften und den Säften des traditionellen Verfahrens geringfügig. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die alkalischen Säfte unter sehr schonenden Bedingungen eingedickt wurden und eine mit industriellen Bedingungen vergleichbare thermische Belastung hier ausgeschlossen ist. Deswegen sind die höheren Trübungswerte beim alkalischen Verfahren hier nicht zu finden. Da die Dicksäfte aus alkalischen Extrakten jedoch bei thermischer Belastung höhere Trübungen aufweisen, werden die Trübungswerte in den entsprechenden Zuckern ebenfalls deutlich höher sein. In diesen Fällen kann die Trübung im Zucker nur durch Extrapolation geschätzt werden.

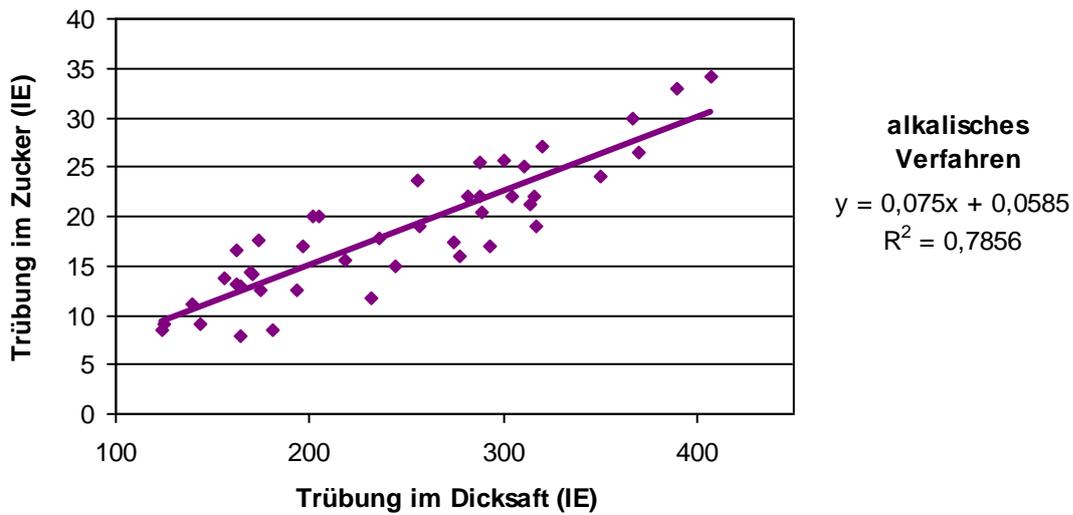


Abbildung 25: Trübungswerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim alkalischen Verfahren

Der enge Zusammenhang zwischen der Trübung im Dicksaft und der Trübung im Zucker wurde bei den Kristallisationsversuchen mit den konventionellen Dicksäften aus 5 Zuckerfabriken bestätigt. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 15: Die Trübungswerte im Dicksaft aus den verschiedenen Zuckerfabriken und in dessen Zucker

Zuckerfabrik	A	B	C	D	E (Entkalkung)
Trübung im Dicksaft (IE)	875	327	288	174	158
Trübung im Zucker	61	21	19	11	8

Sowohl der Dicksaft als auch der Zucker aus der Fabrik E haben die jeweils niedrigste Trübung. Dies ist auf die Entkalkung des Dünnsafts in dieser Zuckerfabrik zurückzuführen und zeigt, dass Calcium-Ionen maßgeblich zur Bildung von Trübstoffen beitragen.

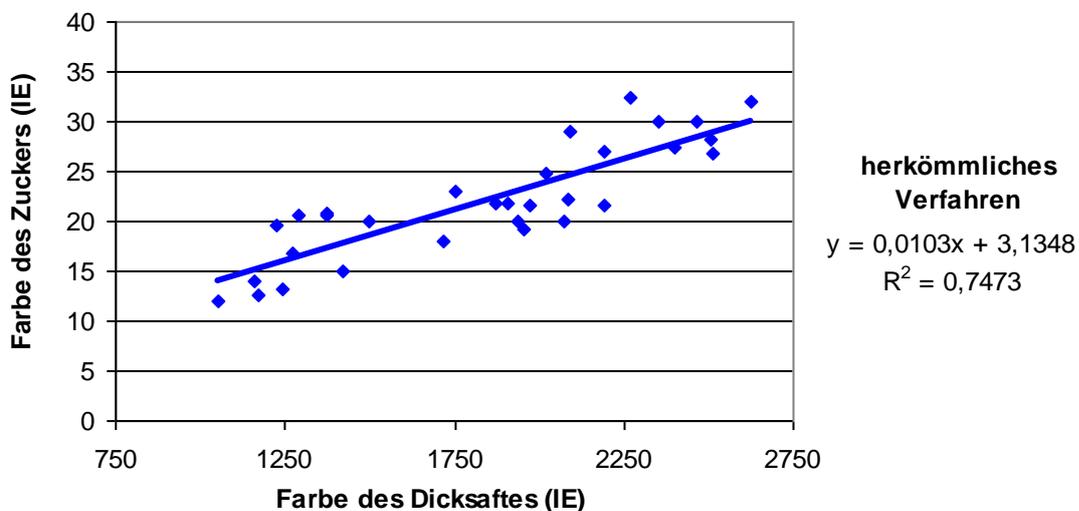


Abbildung 26: Farbwerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim herkömmlichen Verfahren

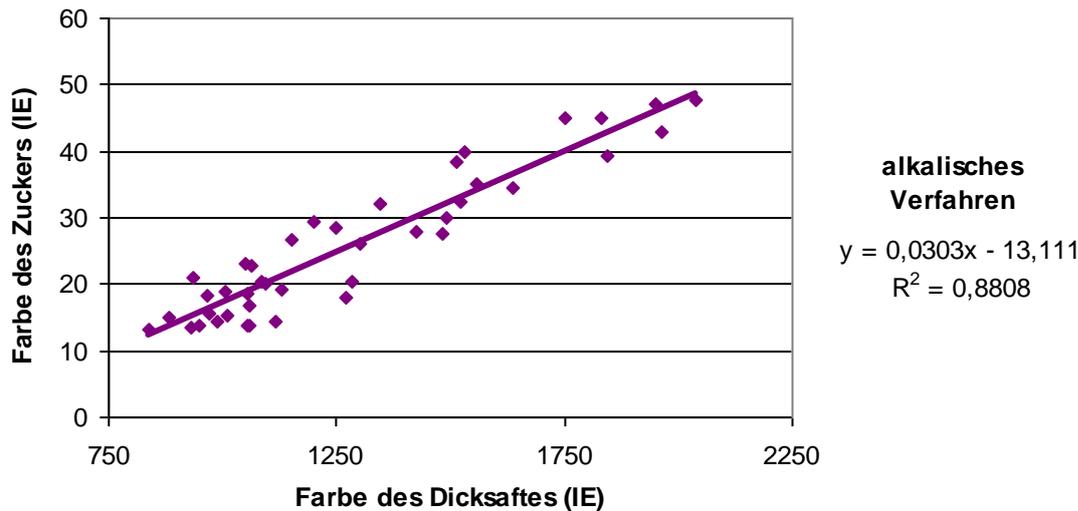


Abbildung 27: Farbwerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim alkalischen Verfahren

Bei der Farbeinbindung besteht ebenfalls ein schon lange bekannter linearer Zusammenhang zwischen der Farbe des Dicksaftes und der Farbe des Zuckers. Dieser Sachverhalt konnte bestätigt werden. Allerdings bestehen bezüglich des Einbindungsgrades zwischen den alkalisch extrahierten Säften und den herkömmlichen Säften quantitative Unterschiede. Die prozentuale Farbeinbindung ist bei den Säften aus der alkalischen Extraktion ca. doppelt so groß. Dies deutet auf Unterschiede in der Farbstoffzusammensetzung hin.

4.4 Thermostabilität der alkalischen Säfte während der Eindampfung

Die Untersuchungen der Thermostabilität der alkalischen Säfte beim Sieden unter Normaldruck am Rückflusskühler haben bereits gezeigt, dass die alkalischen Säfte nach der thermischen Belastung annähernd farbstabil sind. Die Farbzunahme bei den Säften aus der alkalischen Extraktion ist vergleichbar mit der Farbzunahme in den herkömmlichen Säften. Sie ist etwa 3 % höher. Auffällig ist jedoch die außerordentlich hohe Trübungszunahme der alkalischen Säfte bei thermischer Belastung. Die Trübung nimmt ca. viermal stärker zu als in den konventionellen Säften. Die alkalischen Dünnsäfte, die im Technikum unter sehr milden Bedingungen (Temp. 70 °C) im Rotations-Fallfilmverdampfer eingedickt wurden, zeigen diese massive Trübungszunahme in den Dicksäften nicht. In industriellen Verdampfstationen, in denen die Temperaturen in den ersten Stufen über 120 °C betragen, könnte die Trübungszunahme jedoch sehr problematisch werden. Für die Bildung der Trübung können drei Hypothesen aufgestellt werden, die im Abschnitt 2.4.2 ausführlich diskutiert wurden. Zur Untersuchung der Thermostabilität der alkalischen Säfte wurden 3 Versuchsreihen durchgeführt:

- Thermische Belastung des Dünnsaftes ohne Wasserverdampfung (90 °C bis 130 °C).
- Eindickung des Saftes im Vakuum bei 60 °C
- Eindickung des Saftes unter realen Bedingungen

Die Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten wiedergegeben.

4.4.1 Farbbildung während der thermischen Belastung im Thermoblock

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Farbbildung von der Temperatur bei Ausschluss der Wasserverdampfung wurde detailliert untersucht. Um die Abhängigkeit der Farbbildung von der Temperatur und der Zeit zu ermitteln, wurde die Farbbildung als eine Reaktion nullter Ordnung modelliert. Die hierfür erforderlichen Daten wurden experimentell bei Erhitzungsversuchen des Dünnsaftes ermittelt. Die Dünnsäfte wurden im Temperaturbereich zwischen 90 °C und 130 °C thermisch belastet und wurden in Abständen von 10 Minuten untersucht. Die Versuchsdauer betrug 90 Minuten. Nur bei 90 °C wurde der Dünnsaft bis zu 1260 Minuten thermisch belastet. Bei den Versuchen oberhalb 110 °C wurden die Versuchszeiten systematisch verkürzt, um einen Abfall des pH-Wertes zu vermeiden. Er lag bei allen Versuchen im Bereich zwischen 8,5 - 9,2. Bei den Ergebnissen handelt es sich um Messwerte aus jeweils 3 Versuchen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 28 und 29 dargestellt.

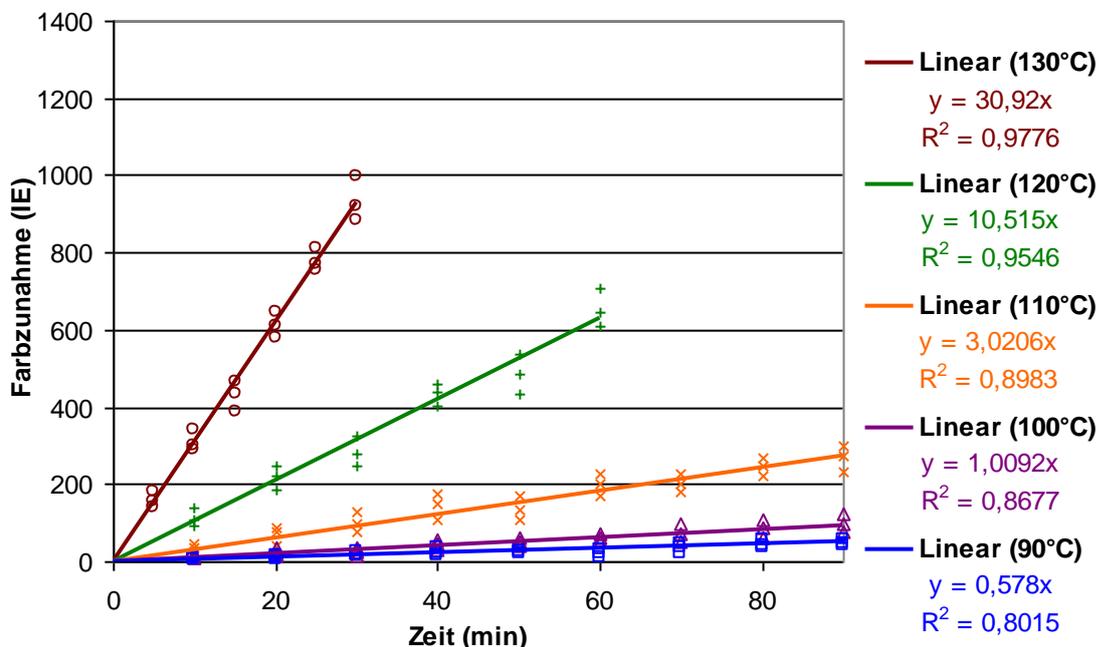


Abbildung 28: Farbzunahme im konventionellen Dünnsaft während der thermischen Belastung

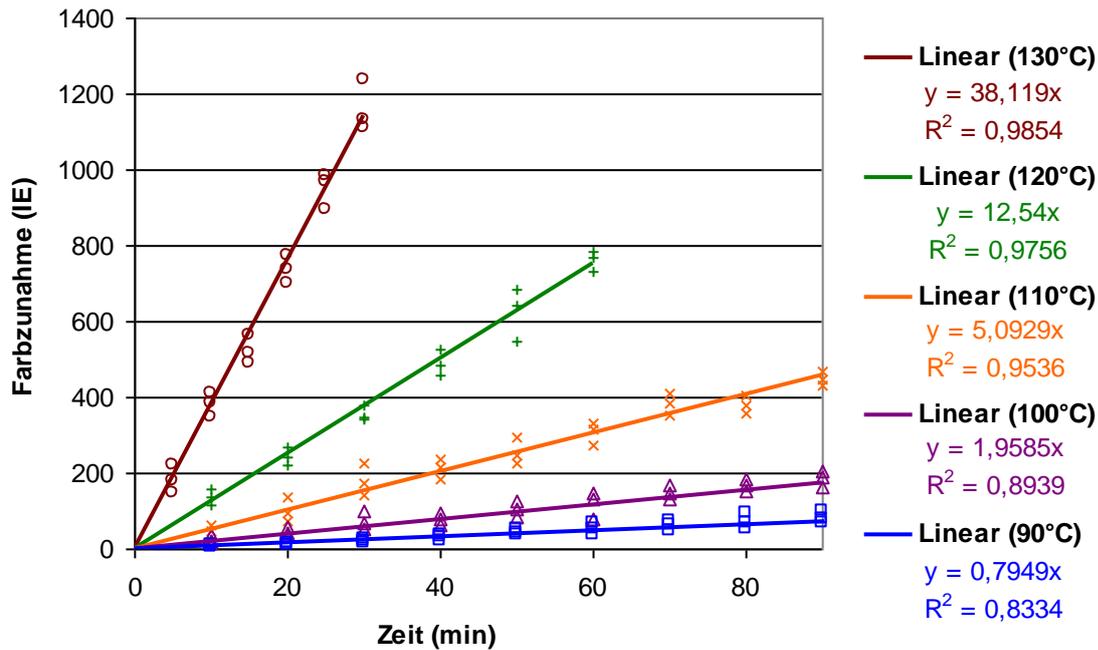


Abbildung 29: Farbzunahme in den Dünnsäften der alkalischen Extraktion während thermischer Belastung

Die Ergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit der Farbbildung von der Zeit. Sie decken sich in dieser Hinsicht mit den Ergebnissen vieler Autoren, z.B. *Athenstedt* (1961), *Witte* und *Cronewitz* (1988) sowie *Imming et al.* (1994). Die lineare Zeitabhängigkeit gilt aber nur für Temperaturen unter 120 °C für den gesamten Untersuchungszeitraum von 90 Minuten. Bei Temperaturen unter 100°C gilt die lineare Zeitabhängigkeit jedoch auch für sehr lange Versuchszeiten. In *Abbildung 30* sind die Ergebnisse eines Erhitzungsversuchs mit einer Versuchsdauer von 1260 Minuten sowohl für einen konventionellen Dünnsaft als auch für einen Dünnsaft aus der alkalischen Extraktion dargestellt.

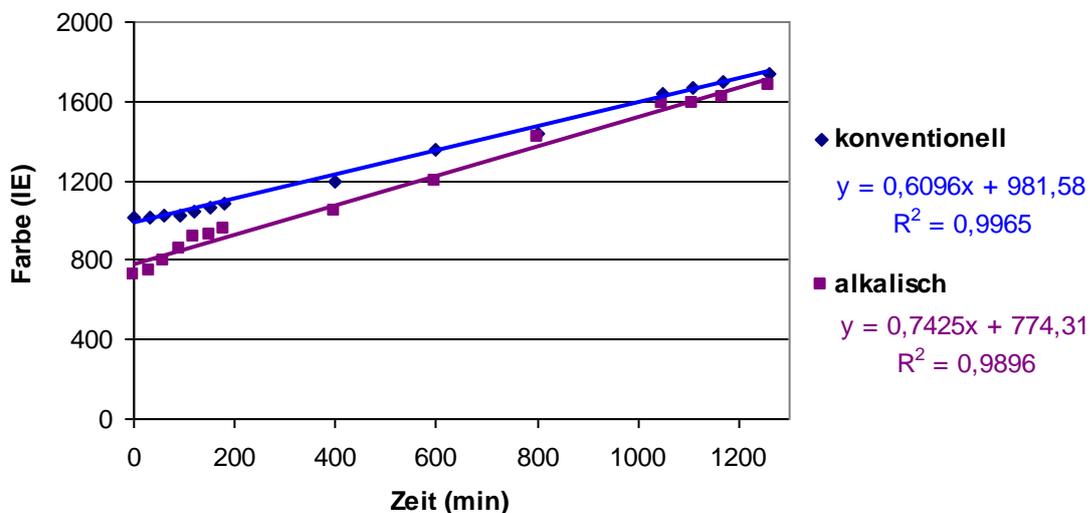


Abbildung 30: Farbbildung im Dünnsaft bei der Temperatur von 90 °C (Langzeitversuch)

Die Farbzunahme des Dünnsaftes bei Temperaturen über 120 °C läuft dagegen nach einer annähernd linearen Anfangsphase bei längeren Erhitzungszeiten eher exponentiell. Es ist aber zu beachten, dass die Aufenthaltszeiten des Saftes in den ersten Stufen der Verdampfstation, bei denen die Safttemperaturen über 120 °C liegen, nur ca. 5 Minuten betragen. In diesem kurzen Zeitabschnitt kann die Farbzunahme auch bei Temperaturen über 120 °C noch als annähernd linear angenommen werden. Die Gleichung 15 zeigt die lineare Abhängigkeit der Farbbildung ΔF (IE) von der Zeit t (min) bei einer bestimmten Temperatur.

$$\Delta F = k_F \cdot t \quad [15]$$

In der Tabelle 16 sind die kinetischen Konstanten der Farbbildung k_F (IE/min) für alkalische bzw. herkömmliche Säfte bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 16: Farbzunahme pro Minute bei 90 °C bis 130 °C

K_F (IE/min)	90	100	110	120	130
konventionell	0,5780	1,0092	3,0206	10,5150	30,9200
alkalisch	0,7949	1,9585	5,0929	12,5400	38,1190

Aus der Tabelle 16 ist zu entnehmen, dass die Farbbildung in den alkalischen Säften etwas größer ist als in den herkömmlichen. Die Thermostabilitätsversuche, die in den Jahren 2006 und 2007 bei Sieden unter Normaldruck am Rückflusskühler durchgeführt wurden, haben ebenfalls zu einer höheren Farbzunahme bei den alkalischen Säften geführt. Im Jahr 2006 betrug der Mittelwert der Farbzunahme nach einer Stunde thermischer Belastung bei 100 °C im herkömmlichen Dünnsaft ca. 15 % und im alkalischen Dünnsaft 32 %. Im Jahr 2007 wurde eine mittlere Farbzunahme von 10 % beim herkömmlichen Dünnsaft und 20 % beim alkalischen Saft gemessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Farbbildung im Dünnsaft je nach der Qualität der Rüben und der Zusammensetzung des Saftes unterschiedlich ist, aber bei Säften aus dem gleichen Rübenmaterial die Farbbildung der Säfte aus der alkalischen Extraktion höher ist als bei den herkömmlichen Säften.

In der Abbildung 31 wird der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Farbzunahme pro Minute grafisch dargestellt. Die Abbildung 31 bestätigt den exponentiellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Farbbildung, der bereits von vielen Autoren, wie *Athenstedt* (1961), *Kurudis* (1988), *Imming et al.* (1994) und *Bruijn et al.* (1999), ermittelt wurde. Auch in Abbildung 31 ist eine stärkere Farbzunahme bei den alkalischen Säften zu erkennen. Um diese Tatsache tiefer zu diskutieren wird die Farbbildung mit der modifizierten Methode der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeiten berechnet. Daran anschließend wird nach einem reaktionskinetischen Modell die Aktivierungsenergie E_a der Farbbildung für die alkalischen Säfte bzw. konventionellen Säfte berechnet.

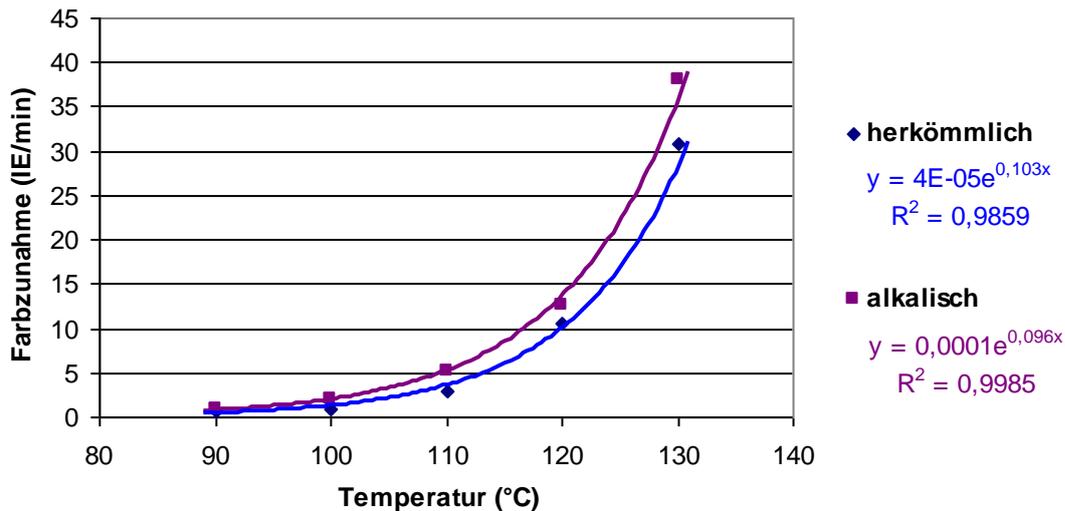


Abbildung 31: Farbzunahme pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur (90-130 °C)

4.4.1.1 Vergleich der Farbbildung mit der durch äquivalente Wärmeeinwirkungszeit errechneten Farbbildung

Vukov *et al.* (1981) schlugen zur Ermittlung der Farbzunahme in technischen Saccharoselösungen bei unterschiedlichen Temperaturen die Berechnung einer äquivalenten Wärmeeinwirkungszeit t_e vor, bei der eine Farbbildung bei der Referenztemperatur zu erwarten ist wie bei der aktuellen Temperatur ϑ .

$$\log \frac{t_e}{t} = \frac{\vartheta - 100}{Z} \quad [4]$$

Als Referenztemperatur verwendeten sie 100 °C. Die Auflösung der Gleichung 4 nach t_e führt zu folgender Gleichung:

$$t_e = 10^{\frac{\vartheta - 100}{Z}} \cdot t \quad [16]$$

Mit Hilfe dieser Gleichung wurden die äquivalenten Wärmeeinwirkungszeiten für den Temperaturbereich 110 bis 130 °C berechnet. Hierbei wurden die Z-Werte 27 K von Vukov *et al.* (1981) sowie 26 K von Smejkal *et al.* (2008) verwendet. Für die Erhitzungsdauer t bei einer bestimmten Temperatur wird eine für die Bezugstemperatur von 100 °C äquivalente Wärmeeinwirkungszeit t_e berechnet. Die bei 100 °C ermittelten Farbzunahmen dienen als Bezugswert für die Berechnung der Saftfarben. Die theoretische Farbe $F_{IE,theor}$ nach einer Erhitzungsdauer von t (min) ergibt sich folgendermaßen:

$$k_{F,theor} \cdot t = k_{F,100} \cdot t_e \quad [17]$$

$$F_{IE,theor.} = F_{Anfang} + k_{F,100} \cdot t_e \quad [18]$$

wobei $k_{F,100}$ für die Farbzunahme bei 100 °C in einer Minute steht. Die Werte können Tabelle 16 entnommen werden. Die äquivalente Wärmeeinwirkungszeit t_e wird mittels Gleichung 16 errechnet.

Es wird angenommen, dass die Anfangsfarbe des Dünnsaftes bei dem alkalischen Dünnsaft 1000 (IE) und bei dem konventionellen Dünnsaft 1500 (IE) beträgt. Diese Farbwerte entsprechen etwa den Mittelwerten der Farbmessungen der alkalischen bzw. konventionellen Dünnsäfte aus den gleichen Rüben im Zeitraum 2006-2008. In der Tabelle 17 werden die mit der Methode der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeit ermittelten Farben mit den experimentell gemessenen Farben verglichen.

Tabelle 17: Gemessene und theoretische Farbbildung der alkalischen Säfte, berechnet nach Vukov et al. (1981) und nach Smejkal et al. (2008)

Zeit (min)	$F_{IE,gemessen}$	$F_{IE,theor.}$ nach Vukov et al.	Fehler (%)	$F_{IE,theor.}$ nach Smejkal et al.	Fehler (%)
bei 110 °C					
0	1000	1000	0	1000	0
30	1153	1138	1,30	1142	0,95
60	1306	1276	2,30	1285	1,61
90	1458	1414	3,02	1427	2,13
bei 120 °C					
15	1188	1162	2,19	1173	1,26
30	1376	1323	3,85	1345	2,25
45	1564	1485	5,05	1518	2,94
bei 130 °C					
15	1572	1379	12,28	1419	9,73
30	2144	1759	17,96	1837	14,32
45	2715	2138	21,25	2256	16,91

In alkalischen Dünnsäften liegen die Abweichungen für den Temperaturbereich 110 bis 120 °C in einem akzeptablen Bereich von 1-5 Prozent. Bei Temperaturen über 120 °C sind die Abweichungen wesentlich höher und es ergeben sich falsche Farbwerte. Nach Smejkal et al. (2008) sind die Abweichungen im Bereich bis 130 °C kleiner als nach Vukov. Die gleichen Berechnungen für konventionelle Dünnsäfte zeigen Abweichungen von 1-10 % im Temperaturbereich 110-120 °C. Für Temperaturen über 120 °C ergeben sich sowohl nach Vukov als auch nach Smejkal unrealistische Ergebnisse. Es muss jedoch beachtet werden, dass der von Vukov et al. (1981) angegebene Z-Wert nur für Temperaturen bis 120 °C gilt. Deshalb wurde mit Hilfe der eigenen experimentellen Daten die Abhängigkeit der Z-Parameter von der Temperatur berechnet. Der Z-Wert gibt reaktionskinetisch an, bei welcher Temperaturänderung, bezogen auf die Referenztemperatur (100 °C), sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbbildung verzehnfacht. Der Z-Wert für das untersuchte

Temperaturintervall kann nach folgender linearen Funktion bestimmt werden (*Vukov et al.* 1981).

$$\log \frac{t_e}{t} = \frac{1}{Z} \cdot (\vartheta - 100) \quad [4]$$

Die für die Berechnung der Funktion benötigten Werte von $\log t_e/t$ können mit Hilfe der folgenden Beziehung aus den experimentellen Werten ermittelt werden:

$$\frac{t_e}{t} = \frac{k_{F,\vartheta}}{k_{F,100}} \quad [19]$$

In der Abbildung 32 ist der $\log t_e/t$ als Funktion der Temperaturdifferenz ($\vartheta - 100$) im Temperaturbereich 110 °C-130 °C sowohl für Säfte der alkalischen Extraktion als auch für konventionelle Säfte dargestellt. Die Steigungen der Geraden repräsentieren den reziproken Wert der Z-Parameter. Der Z-Wert für alkalische Säfte ergibt sich zu $Z=24$ K und für konventionelle Säfte zu $Z=20$ K. Diese Z-Parameter unterscheiden sich deutlich von den Werten, die von *Vukov* ($Z=27$ K) oder von *Smejkal* ($Z=26$ K) vorgeschlagen wurden.

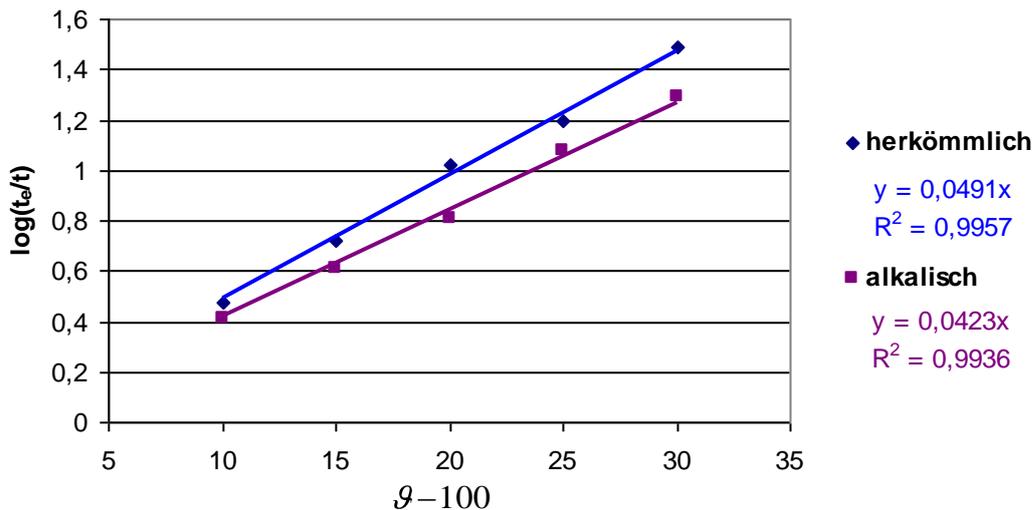


Abbildung 32: $\log(t_e/t)$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich 110 °C - 130 °C

Die mit Z-Werten von 24 K bei alkalischen Säften bzw. 20 K bei konventionellen Säften berechneten Farben stimmen mit den gemessenen Farbwerten sehr gut überein. Die Abweichungen betragen lediglich 1-4 %. Der berechnete Z-Wert bei den alkalischen Säften ist größer als bei den konventionellen Säften. Dies stimmt mit den später diskutierten Verhältnissen der Aktivierungsenergie der Farbbildung überein.

4.4.1.2 Reaktionskinetisches Modell

Für die nichtenzymatische Bräunungsreaktion gilt nach *Westphal et al.* (1996) sowie *Leong et al.* (2000) folgende Gleichung:

$$\frac{dF}{dt} = \tan \alpha = k_F \quad [20]$$

Die formalkinetischen Konstanten k_F (IE/min) können aus den Messergebnissen der Thermostabilitätsversuche für den Temperaturbereich 100 °C bis 130 °C bestimmt werden. Die Werte für k_F sind in der Tabelle 16 enthalten.

Die Arrhenius-Gleichung verknüpft die für die betreffende Reaktion charakteristische Geschwindigkeitskonstante k mit der Reaktionstemperatur T und der Aktivierungsenergie E_a .

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [21]$$

In der Abbildung 33 ist der natürliche Logarithmus der kinetischen Konstanten über $-1000/RT$ aufgetragen.

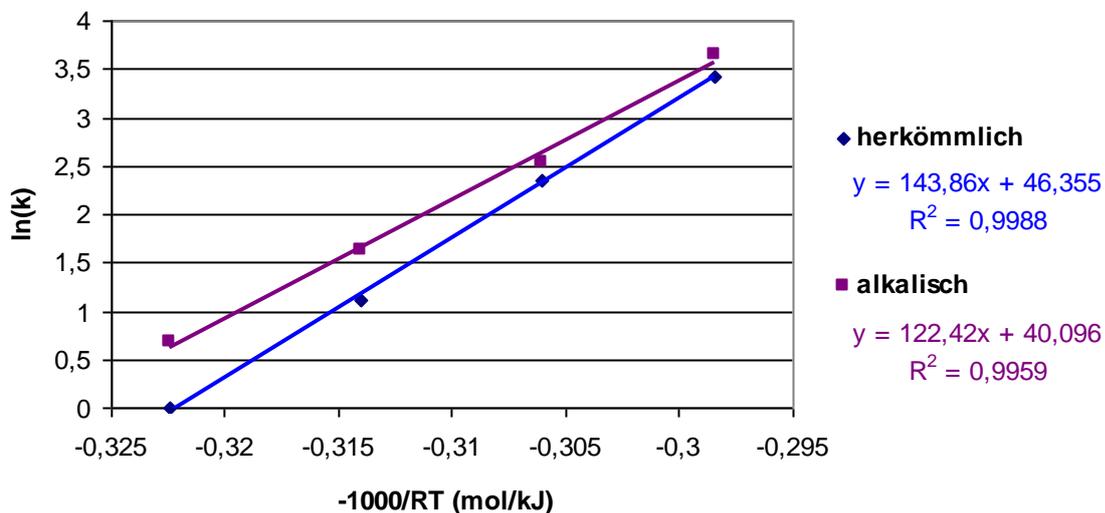


Abbildung 33: Kinetische Konstante k (IE/min) als Funktion von $-1000/RT$

Der Anstieg der Graphen ist ein Maß für die Aktivierungsenergie E_a (kJ/mol) der Farbbildung. Sie beträgt 143,86 kJ/mol bei den konventionellen Säften und 122,42 kJ/mol bei den alkalischen Säften. *Smejkal et al.* (2008) ermittelten für konventionelle Säfte 112,1 kJ/mol als Aktivierungsenergie im Temperaturbereich 100 °C bis 130 °C. Auch unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler kann man aus diesen großen Abweichungen den Schluss ziehen, dass die Aktivierungsenergie der Farbbildung in technischen Saccharoselösungen keine einheitliche Größe ist, sondern stark von der Zusammensetzung des jeweiligen Saftes abhängt. Die Aktivierungsenergie der alkalischen Säfte ist in den eigenen Untersuchungen kleiner als bei herkömmlichen Säften. Dies zeigen auch die im Abschnitt 4.4.1.1 ermittelten Z-Parameter. Der Z-Parameter ist ein Maß für die Temperaturempfindlichkeit der nichtenzymatischen Bräunungsreaktion. Die niedrigere Aktivierungsenergie der Farbbildung bei den alkalischen Säften indiziert einen höheren

Z-Wert. Zusammenfassend zeigt das reaktionskinetische Modell der Farbbildung ein höheres Farbbildungspotenzial des alkalischen Dünnsafts im Vergleich mit dem aus den gleichen Rüben gewonnenen konventionellen Dünnsaft. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der höheren Farbbildung auf den Prozess weiter diskutiert.

4.4.2 Farbbildung während der Eindickung ohne thermische Belastung

Um den Einfluss der Konzentration auf die Farbe und die Trübung zu untersuchen, wurde der Dünnsaft im Vakuum bei ca. 60 °C eingedickt. Im Verlauf des Versuches wurden Proben entnommen und der Trockensubstanzgehalt, die Farbe und die Trübung in den Proben gemessen. Die Farbzunahme des Saftes während der Eindickung ist in der Abbildung 34 dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass die Eindampfung des Saftes nur eine sehr geringe Farbzunahme verursacht, wenn keine nennenswerte thermische Belastung erfolgt. Die Farbzunahme ist unter diesen Bedingungen unabhängig vom Extraktionsverfahren.

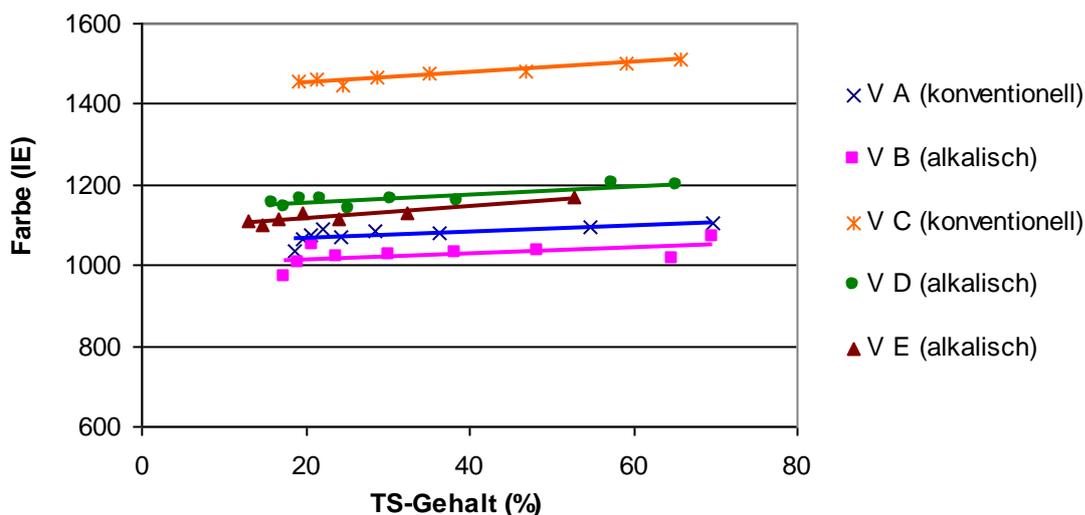


Abbildung 34: Farbe des Saftes während der Eindickung bei 60 °C (Versuchslaufzeit: 90 min.)

Die Trübungszunahme des Saftes während der Eindickung bei sehr niedrigerer Temperatur wird in Kapitel 4.4.4 diskutiert.

4.4.3 Trübungsbildung während der thermischen Belastung

Bei den Thermoblock-Versuchen wurde die Trübung des Dünnsaftes parallel zur Farbe gemessen. In Abbildung 35 sind die Messergebnisse für die Temperatur 120 °C dargestellt.

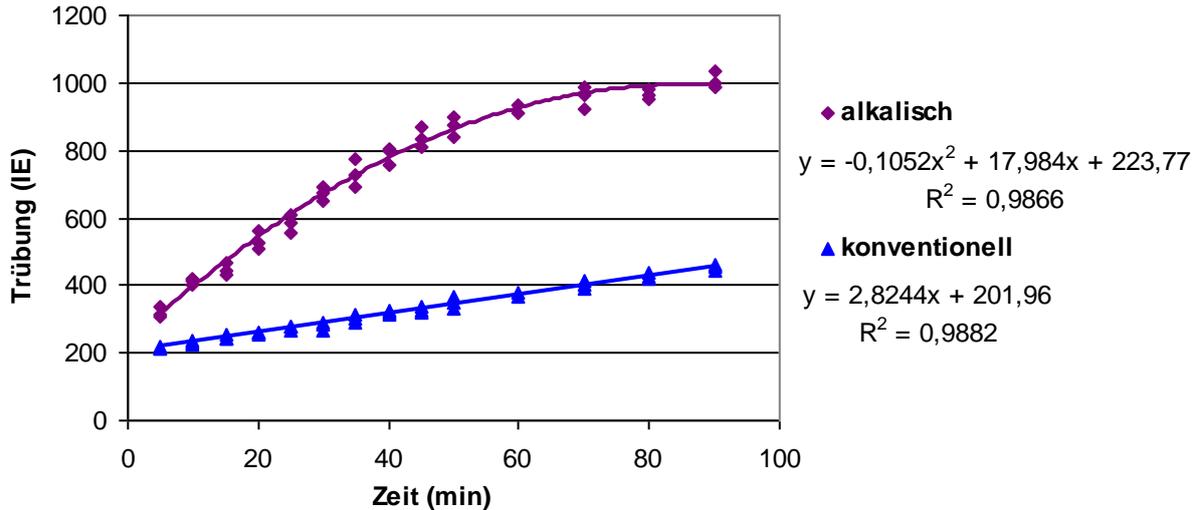


Abbildung 35: Verlauf der Trübung des Saftes während thermischer Belastung bei 120 °C

Bei den konventionellen Säften verläuft die Trübungszunahme auch bei höheren Temperaturen über den gesamten Versuchszeitraum streng linear. Dies ist bei den Säften der alkalischen Extraktion nicht immer der Fall. Bei ihnen verläuft die Trübungszunahme in den ersten 45 bis 60 Minuten ebenfalls linear, verlangsamt sich aber bei längeren Versuchszeiten.

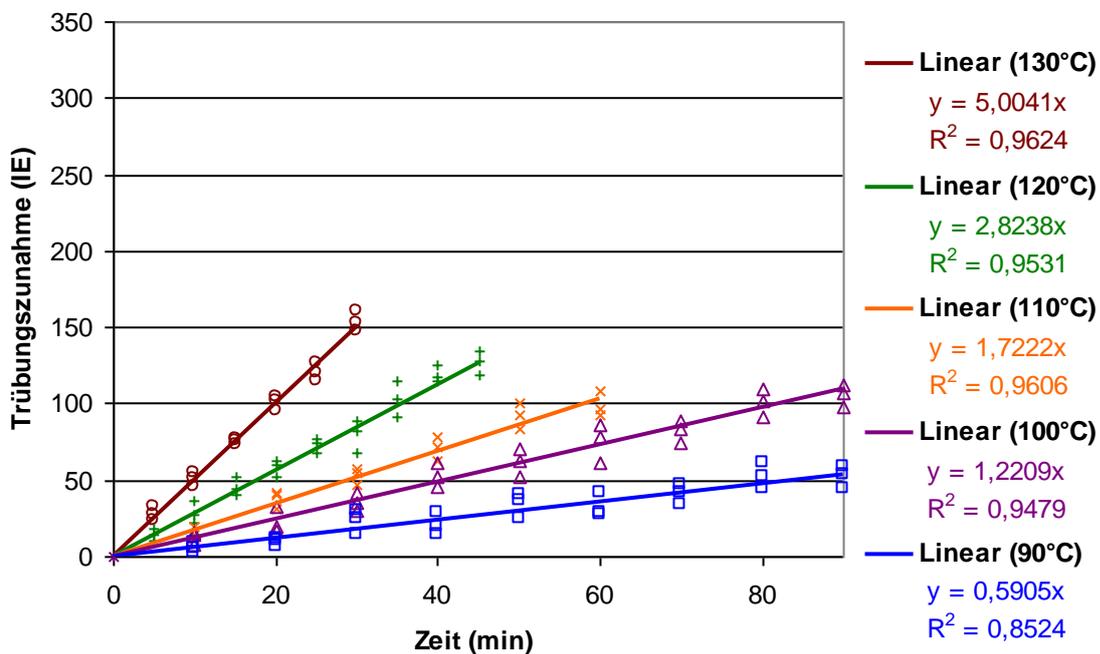


Abbildung 36: Trübungszunahme der konventionellen Dünnsäfte während thermischer Belastung

Da aber Aufenthaltszeiten über 60 Minuten technologisch nicht relevant sind, kann man für die technologisch interessanten Zeiten auch für die Säfte der alkalischen Extraktion eine

lineare Trübungsbildung unterstellen. In den Abbildungen 36 und 37 sind die linearisierten Ergebnisse dargestellt.

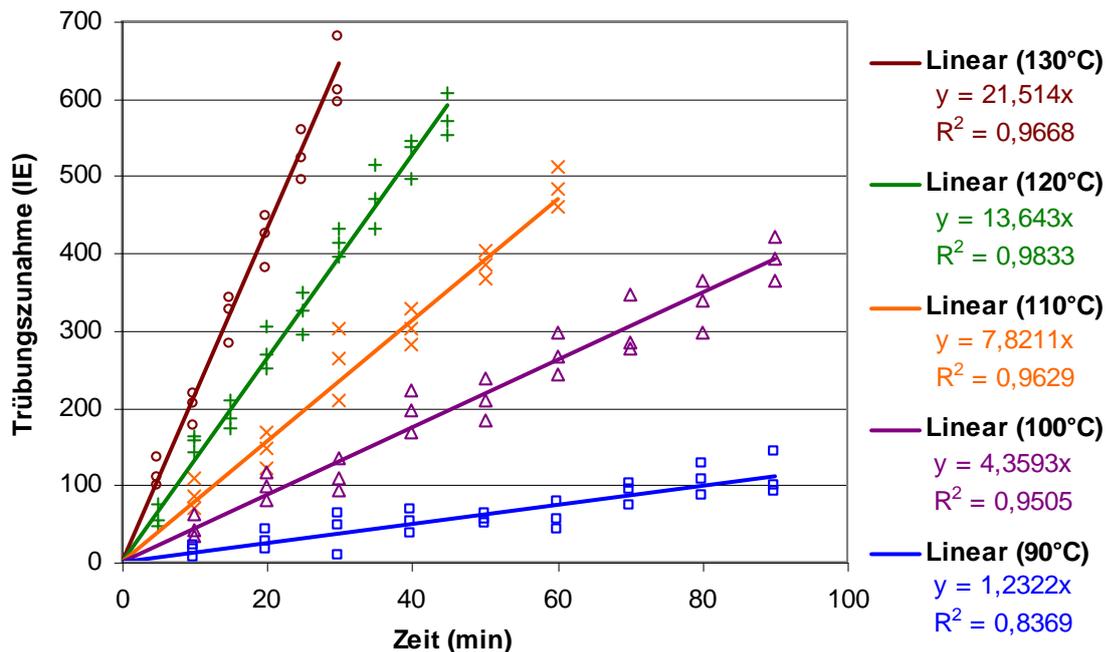


Abbildung 37: Trübungszunahme der alkalischen Dünnsäfte während thermischer Belastung

Die konventionellen Säfte zeigen bei den Versuchen mit thermischer Belastung die zu erwartende niedrige Trübungsbildung. Dies deckt sich mit der relativ geringen Trübungszunahme konventioneller Säfte während der Eindickung in den industriellen Verdampfstationen.

Dagegen ist die Trübungsbildung der alkalischen Säfte extrem hoch. Diese Säfte bilden bereits während einer thermischen Belastung ohne Wasserverdampfung außerordentlich große Trübstoffmengen, welche die Weiterverarbeitung der Säfte stark erschweren. In Tabelle 18 sind die Steigungen der Regressionsgeraden in Abbildungen 36 und 37 wiedergegeben.

Tabelle 18: Trübungsbildung bei verschiedenen Temperaturen k_{Tr} in IE/Minute

thermische Belastung bei	konventionell	alkalisch
90°C	0,5905	1,2322
100°C	1,2209	4,3593
110°C	1,7222	7,8211
120°C	2,8238	13,6430
130°C	5,0041	21,5140

Da bei diesen Versuchen keine Wasserverdampfung stattfindet, bleiben die Konzentrationen aller im Saft vorhandenen Substanzen konstant. Dies scheint die zweite Hypothese der Trübungsbildung durch chemische Reaktionen zu bestätigen. Die einwirkenden Faktoren

sind nur Zeit und Temperatur. Zur Verdeutlichung des Temperatureinflusses sind die Werte der Tabelle 18 in Abbildung 38 noch einmal grafisch dargestellt.

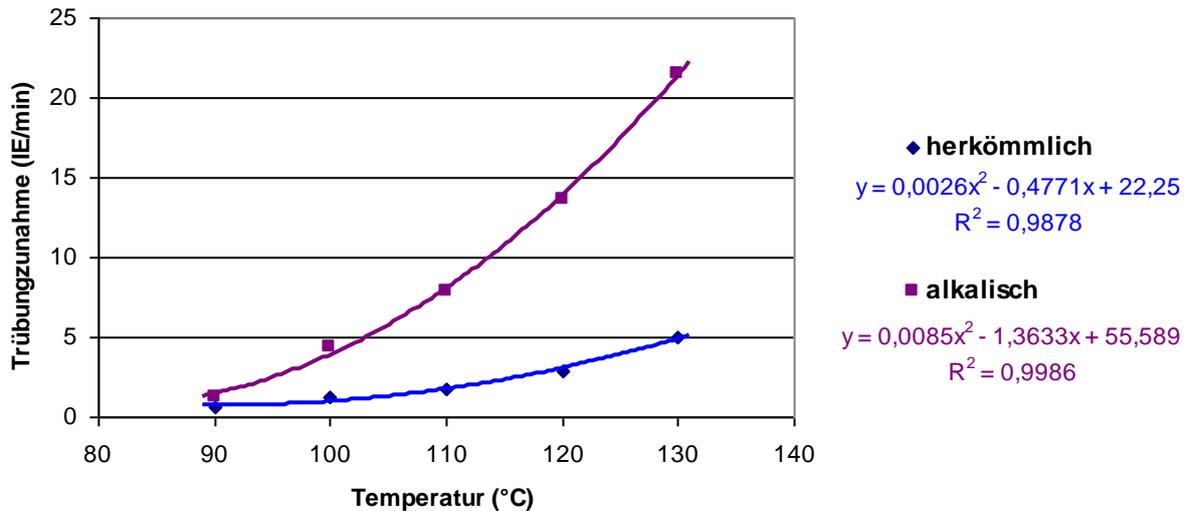


Abbildung 38: Trübungszunahme pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur (90-130 °C)

Der Kurvenverlauf in der Abbildung 38 entspricht dem Kurvenverlauf der Abhängigkeit der Farbbildung von der Temperatur in Abbildung 31. Es liegt daher nahe, auch die Trübungsbildung reaktionskinetisch zu untersuchen.

Für die Trübungsbildung gilt folgende Gleichung:

$$\frac{dTr}{dt} = \tan \alpha = k_{Tr} \quad [22]$$

Die kinetischen Konstanten k_{Tr} (IE/min) wurden bereits in der Tabelle 18 für die Temperaturen 100, 110, 120 und 130 °C angegeben. Sie entsprechen dem Anstieg der Regressionsgraden in den Abbildungen 36 und 37. Wenn die natürlichen Logarithmen der kinetischen Konstanten gegen $-1000/RT$ aufgetragen werden, liefern die Steigungen der ermittelten Geraden in dem Arrhenius-Plot die Aktivierungsenergie des Reaktionssystems. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 39 zusammengefasst.

Die Aktivierungsenergien betragen 67 kJ/mol für die Säfte der alkalischen Extraktion und 59 kJ/mol für konventionelle Säfte. Unter Berücksichtigung der Messfehler kann man annehmen, dass die Aktivierungsenergien annähernd gleich sind. Sie liegen in der Größenordnung von 40 bis 85 kJ/mol, die für viele biochemische Reaktionen charakteristisch ist.

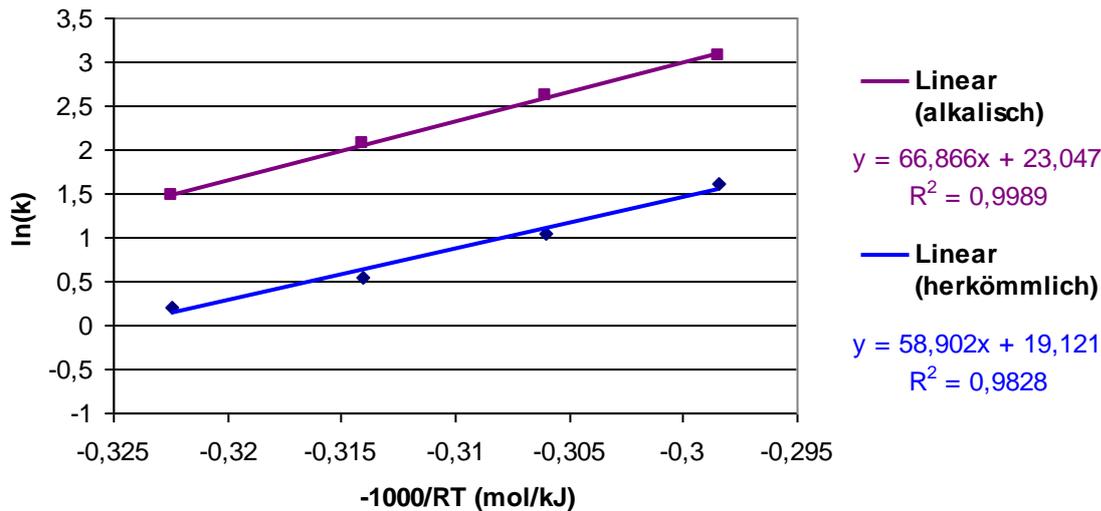


Abbildung 39: Kinetische Konstante k (IE/min) als Funktion von $-1000/RT$

Es können daher aus diesen Berechnungen keine Schlussfolgerungen über den Mechanismus der Trübungsbildung hergeleitet werden. Allerdings scheint die Ursache der Trübstoffbildung in den beiden Säften vergleichbar zu sein.

4.4.3.1 Berechnung der Trübungsbildung mittels äquivalenter Wärmeeinwirkungszeit

Um die Trübungsbildung bei den alkalischen Säften zu charakterisieren, wurde versucht, die thermische Trübungsbildung mittels äquivalenter Wärmeeinwirkungszeit zu berechnen. Die äquivalente Wärmeeinwirkungszeit definiert die notwendige Zeit, bei der für die Bezugstemperatur von 100 °C die gleiche Trübungszunahme wie bei der aktuellen Temperatur ϑ eintritt.

$$t_e = \frac{k_{Tr,\vartheta}}{k_{Tr,100}} \cdot t \quad [23]$$

$k_{Tr,100}$ steht für die Trübungszunahme bei 100 °C in einer Minute und $k_{Tr,\vartheta}$ ist die Trübungszunahme bei der Temperatur ϑ in einer Minute. Für die Berechnung der Trübungsbildung mittels der von Vukov und Patkai (1981) publizierten Gleichung der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeit,

$$\log \frac{t_e}{t} = \frac{1}{Z} \cdot (\vartheta - 100) \quad [4]$$

muss ein Z-Parameter ermittelt werden. Der Z-Wert gibt an, bei welcher Temperaturänderung, bezogen auf die Referenztemperatur, sich die Trübungsbildung

verzehnfacht. Die für die Berechnung der Funktion benötigten Werte von $\log t_e/t$ können mit Hilfe der folgenden Beziehung aus den experimentellen Werten ermittelt werden:

$$\frac{t_e}{t} = \frac{k_{Tr,\vartheta}}{k_{Tr,100}} \quad [24]$$

In Abbildung 40 ist der $\log t_e/t$ als Funktion der Temperaturdifferenz ($\vartheta-100$) im Temperaturbereich 110 °C-130 °C dargestellt. Die Steigung der Geraden repräsentiert den reziproken Z-Wert, wobei sich für die Säfte der alkalischen Extraktion ein Z-Parameter von 42 K ergibt.

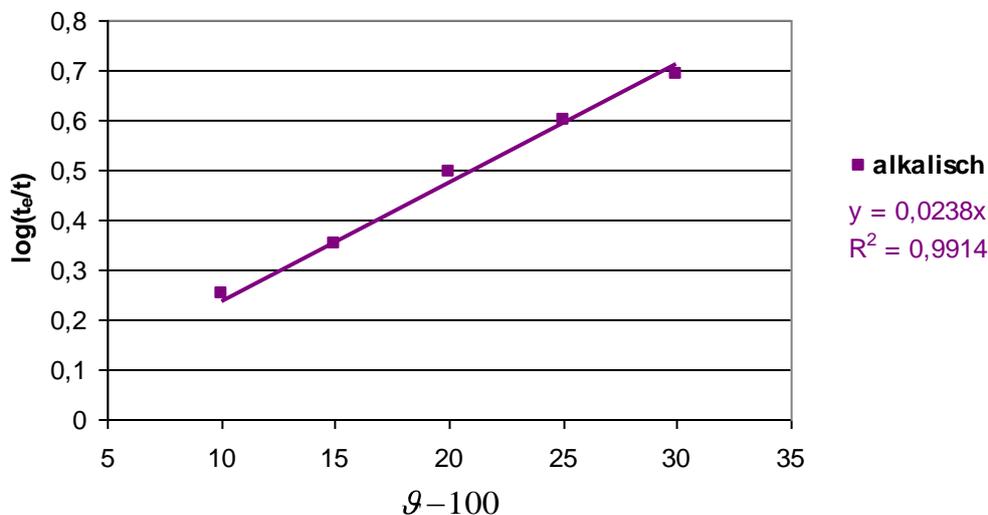


Abbildung 40: $\log(t_e/t)$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich 110 °C - 130 °C

Ein Vergleich zwischen den gemessenen und mittels der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeit berechneten Trübungswerten ist in der Tabelle 19 enthalten. Die Berechnung der Trübungsänderung erfolgt mit der folgenden Gleichung:

$$Tr_{theoretisch} = Tr_{Anfang} + k_{Tr,100} \cdot t_e \quad [25]$$

$k_{Tr,100}$ entspricht der Trübungszunahme bei 100°C in einer Minute und kann aus Tabelle 18 entnommen werden. Die äquivalente Wärmeeinwirkungszeit t_e wird mittels Formel 16 für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Die Anfangstrübung des Dünnsaftes (Tr_{Anfang}) beträgt 50 IE.

Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen sehr gut überein. Der maximale Fehler der Methode beträgt 4 % bei einer Temperatur von 130 °C.

Tabelle 19: Vergleich der berechneten und gemessenen Trübungsbildung bei 110, 120 und 130 °C

Temperatur (°C)	Zeit (min)	gemessene Trübung (IE)	berechnete Trübung (IE)	Fehler (%)
110	10	128	125	2,2
	20	206	201	2,7
	30	285	276	2,9
	40	363	352	3,1
	50	441	427	3,2
	60	519	503	3,2
120	5	118	115	2,5
	10	186	180	3,2
	15	255	246	3,5
	20	323	311	3,7
	25	391	376	3,8
	30	459	441	3,9
130	5	158	163	3,3
	10	265	276	3,9
	15	373	389	4,1
	20	480	502	4,2
	25	588	614	4,3
	30	695	727	4,4

4.4.4 Trübungsbildung während der Eindickung ohne thermische Belastung

Um den Einfluss der Konzentration des Saftes auf die Trübung zu untersuchen, wurde der Dünnsaft bei niedrigerer Temperatur (60 °C) und hohem Vakuum eingedickt. Während der Eindickung wurden Proben entnommen und die Trübung gemessen.

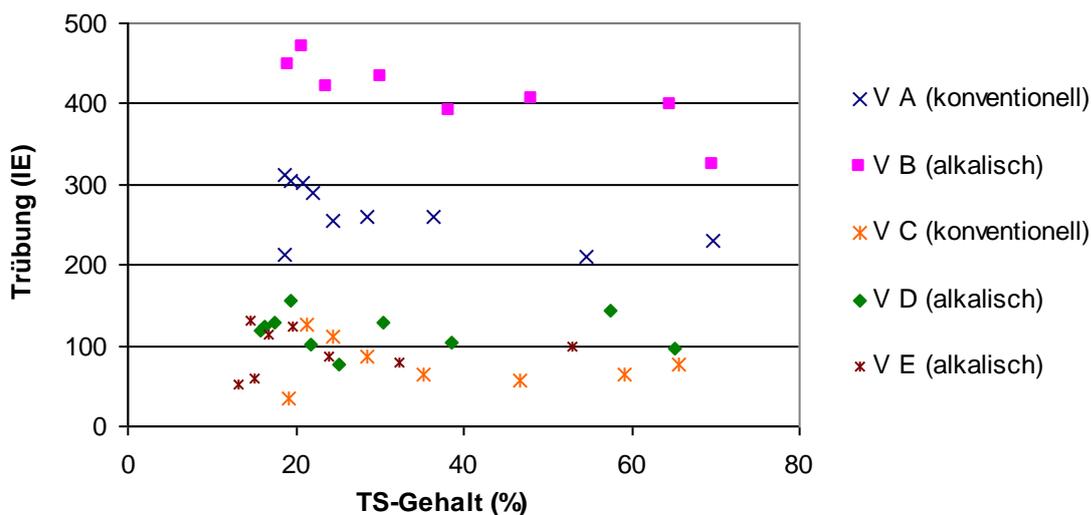


Abbildung 41: Einfluss des TS-Gehalts auf die Trübung des Saftes während der Eindickung bei 60 °C

Abbildung 41 zeigt keine Trübungsänderung während der Eindickung des Saftes. Die gesamte Eindickung dauert ca. 90 Minuten. Die Trübung bleibt im Verlauf der Eindickung bei niedrigen Temperaturen annähernd konstant. Dieser Versuch beweist, dass sich die erste Hypothese zur Trübungsbildung, die in der Einleitung angeführt wurde, nämlich die Überschreitung der Löslichkeitsgrenzen der Salze, für die Trübungszunahme während der Eindickung als falsch erweist. Die Kristallisation der wasserlöslichen Salze und das Wachsen der auskristallisierten Salze sind langsame Prozesse. Das Überschreiten der Löslichkeit ist höchstwahrscheinlich verantwortlich für die Trübungszunahme bei der Dicksaftlagerung, nicht jedoch für die Trübungsbildung beim Konzentrieren der Säfte aus der alkalischen Extraktion.

4.4.5 Farb- und Trübungszunahme der alkalischen Säfte in einer Verdampfstation

Die Thermostabilitätsversuche mittels Thermoblock haben gezeigt, dass sich im Dünnsaft der alkalischen Extraktion auch ohne Wasserverdampfung während thermischer Belastung große Mengen von Trübstoffen bilden. Die Trübstoffe führen zu einer unzureichenden Zuckerqualität. Es muss daher untersucht werden, wie sich der alkalische Dünnsaft in der Verdampfstation bei gleichzeitiger thermischer Belastung und Konzentrationserhöhung verhält. Bereits in den ersten Versuchen, in denen gleiches Rübenmaterial mit dem konventionellen bzw. dem alkalischen Verfahren bis zu den Endprodukten Weißzucker und Melasse im Technikumsmaßstab verarbeitet wurde, trat in den alkalischen Säften während der Eindickung eine sehr starke Trübstoffbildung auf. Die Qualität des Zuckers entsprach nicht den Anforderungen der EG-Kategorie 2. In Tabelle 20 sind die Farb- und Trübungsentwicklung im gesamten Versuchsverlauf wiedergegeben.

Tabelle 20: Entwicklung der Farbe und Trübung bei herkömmlichem bzw. alkalischem Verfahren

	Farbe (IE)		Trübung (IE)	
	herkömmlich	alkalisch	herkömmlich	alkalisch
Dünnsaft 3	981	915	14	160
Stufe 1	-	1252	-	539
Stufe 2	-	1443	-	595
Stufe 3	-	1539	-	690
Stufe 4	2266	1935	425	1001
Dicksaft	2266	1935	425	1001
Zucker	36	49	145	396

Die Aufenthaltszeiten in der Technikumsverdampfstation sind wegen der manuellen Einstellung des Saftaustritts jeder Stufe unbekannt. Es ist nicht möglich, eine eindeutige

Aufenthaltszeit zu definieren. Deswegen sind die Ergebnisse für industrielle Verhältnisse nicht repräsentativ. Aber sie zeigen vor allem eine rasante Trübungsbildung in der Verdampfstation, obwohl die hohe Trübung des Dünnsaftes beim alkalischen Verfahren hier auf eine schlechtere Filtration hinweist. Diese Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit eines detaillierten Versuchs mit der Verdampfstation als Schwerpunkt. Um eine definierte Aufenthaltszeit bei der Verdampfung zu erreichen, wurde der gesamte einzudickende Saft in einem Verdampfer bei einem bestimmten Temperatur- und Zeitprofil konzentriert. Dafür wurden 900 Liter alkalischer Dünnsaft und 300 Liter konventioneller Dünnsaft in 4 Chargen zu jeweils 300 Litern im Edelstahlverdampfer verarbeitet. Im Lauf der Eindickung wurden insgesamt 7 Proben genommen. Die erste Probe wurde genommen, als die Safttemperatur in dem Verdampfer 100 °C erreicht hat. Der weitere Verlauf der Probenentnahme sowie das Temperaturprofil sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Temperaturprofile und Aufenthaltszeit des Saftes im Edelstahlverdampfer

Zeit (min)	Aufenthaltszeit (min)	Temperatur (°C)	Probe
		80	Dünnsaft
0	10	100	1
10	5	120	2
15	10	110	3
25	15	100	4
40	20	90	5
60	20	85	6
80		Dicksaft	7

Der Heizdampfdruck wurde manuell geregelt. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Saft und dem Heizdampf betrug in der Regel 10 K. Die Farbe, die Trübung, der pH-Wert und der Trockensubstanzgehalt wurden sofort bei jeder Probe nach den ICUMSA-Methoden gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Analytische Ergebnisse der herkömmlichen bzw. alkalischen Proben

Probe	Dünnsaft	1	2	3	4	5	6	7
herkömmlicher Saft								
TS (%)	19,2	19,5	20,3	20,5	21,9	25,6	38,4	48,2
pH	8,7	9	8,9	9	8,77	8,7	8,77	8,8
Farbe (IE)	1500	1736	1942	2053	1933	1969	1996	2167
Trübung (IE)	22	215	375	326	314	318	392	380
alkalischer Saft (Mittelwert)								
TS (%)	16,6	16,6	17,1	17,9	21,2	28,7	43,3	59,5
pH	9,13	9,12	9,09	9,04	8,89	8,80	8,77	8,79
Farbe (IE)	1044	1196	1243	1308	1442	1447	1534	1555
Trübung (IE)	35	219	406	464	461	475	500	583

Die Farbzunahme der herkömmlichen bzw. der alkalischen Säfte entspricht den Erwartungen. Gemessen wurden Farbzunahmen von 49 % für die alkalischen und 44 % für die herkömmlichen Säfte. Da die Anfangsfarbe der Dünnsäfte aus der alkalischen Extraktion

sehr gering ist, sind die Farben der Dicksäfte bei der alkalischen Extraktion sehr viel niedriger als die Farben der konventionellen Dicksäfte.

Eine stärkere Abnahme des pH-Wertes wurde bei den alkalischen Säften während der Eindickung beobachtet. Dies war aufgrund der niedrigeren Pufferkapazität des alkalischen Dünnsaftes zu erwarten (siehe Abschnitt 4.8). Die pH-Werte der Dicksäfte liegen aber immer noch im normalen Bereich. Die Abnahme des pH-Wertes wird erst dann problematisch, wenn der pH-Wert während der Kristallisation weiter abnimmt. Bei den Kristallisationsversuchen wurde jedoch keine weitere Abnahme des pH-Wertes beobachtet. Der Ablauf hat den gleichen pH-Wert wie das Einzugsgut.

Eine sprunghafte Zunahme der Trübungswerte der Dünnsäfte auf den Trübungswert der Probe 1, bei der noch keine Wasserverdampfung stattfindet, wurde sowohl bei den herkömmlichen Säften als auch bei den alkalischen Säften festgestellt. Aus dem Trübungsunterschied der Probe 1 und Probe 7 ist zu entnehmen, dass sich während der Eindickung die optisch bestimmte Trübung in den alkalischen Säften im Vergleich zu den herkömmlichen Säften mehr als doppelt so stark entwickelt (364 IE für alkalische Säfte, 165 IE für herkömmliche Säfte).

Tabelle 23: Zusammensetzung der Zwischensäfte bei der Eindickung

mg/100g TS	herkömmliches Verfahren					alkalisches Verfahren				
	DüS.	H-1	H-3	H-5	DiS.	DüS.	A-1	A-3	A-5	DiS.
Ca	45	49	51	46	45	187	182	183	177	171
Mg	<5	6	<5	<4	<2	<6	8	<5	4	3
Na	55	43	49	45	56	41	38	41	45	46
K	517	336	359	379	457	336	259	336	379	304
Cl	59	55	53	57	48	54	53	52	53	49
NO ₂	6	7	<2	6	4	<3	<3	<2	3	<1
NO ₃	17	17	<2	18	15	54	52	54	57	54
PO ₄	<10	<10	<10	<8	<8	<12	<12	<9	<10	<10
Sulfat	82	85	82	87	75	17	17	16	19	17
Oxalat	<5	<5	<5	5	4	18	<6	<5	9	6
D-Lactat	92	93	93	92	87	95	95	95	96	92
L-Lactat	576	577	577	633	593	112	113	112	113	114
Citronensäure	16	14	15	15	14	11	10	10	10	11
Ameisensäure	39	39	41	39	25	51	51	55	56	53
Essigsäure	129	126	125	117	104	572	620	802	830	887
Glucose	7	9	45	56	54	7	11	61	66	66
Fructose	5	7	35	44	43	5	8	48	52	53
TS (%)	19,7	19,2	20,2	25,5	64,3	16,3	16,0	20,7	28,0	58,9
°S	18,6	18,2	19,1	24,1	60,9	15,4	15,1	19,5	26,3	55,6
Reinheit (%)	94,4	94,8	94,6	94,5	94,7	94,5	94,4	94,0	94,1	94,3

Die Zusammensetzung der aus der alkalischen Extraktion gewonnenen Säfte unterscheidet sich zum Teil erheblich von den Säften, die nach dem herkömmlichen Verfahren gewonnen wurden. Diese Unterschiede sind auch bei den bisherigen Versuchen im Labormaßstab

beobachtet worden. Die Zusammensetzung der Säfte, die in der Tabelle 23 zusammengefasst sind, zeigt keine ungewöhnlichen Änderungen im Lauf der Eindickung. Der Invertzuckergehalt erhöht sich wegen der Saccharosehydrolyse geringfügig. Der Gehalt an Essigsäure nimmt mit dem steigenden Trockensubstanzgehalt bei den alkalischen Säften zu. Die Ursache für diese Zunahme ist unklar. Bei den Versuchen in der Technikumsverdampfstation trat die in den industriellen Verdampfungen übliche Verringerung des Acetatgehalts ein. Grund dafür ist die Wasserdampflichkeit der Essigsäure, die im Kondensat der Verdampfstationen nachgewiesen werden kann. Die geringe Abnahme des Calciumgehalts bei den alkalischen Säften kann durch das Ausscheiden von Calciumsalzen aus der Lösung begründet werden (siehe Abschnitt 4.6).

In der Tabelle 24 ist die Aminosäurezusammensetzung der alkalisch bzw. herkömmlich gewonnenen Säfte wiedergegeben. Der Gesamtgehalt an Aminosäuren ist in den alkalischen Dünnsäften geringer. Der Gehalt an Aminosäuren nimmt mit der Zunahme des Trockensubstanzgehalts ab. Dies ist im Wesentlichen auf den weiteren Abbau des Glutamins in der Verdampfstation zurückzuführen. Die dabei entstehende Pyroglutaminsäure wurde nicht analytisch bestimmt. Daher ist nach der Eindickung der Gesamtaminosäuregehalt in den herkömmlichen und alkalischen Dicksäften annähernd gleich.

Tabelle 24: Aminosäurezusammensetzung der alkalischen Dicksäfte im Vergleich zu der herkömmlicher Dicksäfte

mg/100g TS	herkömmliches Verfahren		alkalisches Verfahren				
	Dünnsaft	Dicksaft	Dünnsaft	A-1	A-2	A-3	Dicksaft
ASP	79	81	62	65	65	65	54
THR	32	24	22	20	19	17	18
SER	71	55	55	52	47	45	49
ASN	61	31	53	41	39	49	47
GLU	107	95	94	90	79	71	70
GLN	112	7	52	30	20	12	15
GLY	12	29	18	23	28	32	38
ALA	67	63	46	43	44	44	47
VAL	39	35	30	30	31	32	33
CYS	0	0	0	0	0	0	0
MET	7	7	6	6	6	6	5
ILE	53	50	43	41	42	41	44
LEU	52	48	44	42	43	44	46
TYR	64	58	76	72	73	72	74
PHE	11	10	8	8	8	8	7
GABA	85	73	81	76	78	77	91
HIS	7	3	0	0	0	0	0
LYS	10	6	10	8	7	7	6
ARG	13	7	12	11	11	10	15
TS-Gehalt (%)	12,9	62,7	13,1	18,6	26,9	40,2	61,4
Summe	881	681	713	658	639	632	660

Ein weiteres Kriterium ist der Gehalt an wasserunlöslichen Feststoffen. Die wasserunlöslichen Feststoffe wurden in den bei der Eindickung entnommenen Proben bestimmt. Es gibt eine lineare Beziehung zwischen der Trübung und der Masse der wasserunlöslichen Feststoffe, die in der Abbildung 42 dargestellt ist.

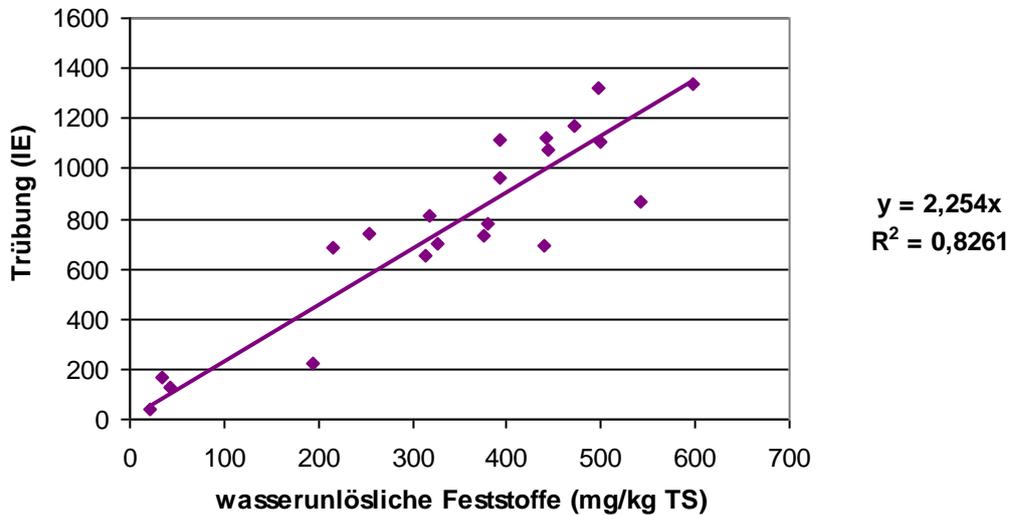


Abbildung 42: Zusammenhang zwischen dem Gehalt an wasserunlöslichen Feststoffen und der Trübung

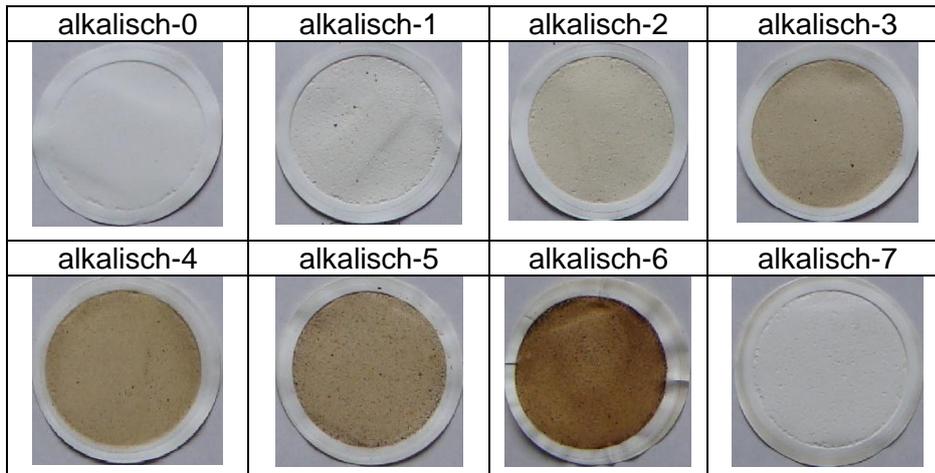
In der Tabelle 25 und 26 sind die verwendeten Filter für die Bestimmung der wasserunlöslichen Feststoffe in den Proben 0-7 dargestellt, wobei Probe 0 dem Dünnsaft und Probe 7 dem Dicksaft entspricht.

Tabelle 25: Filter mit Rückstand, verwendet für die Bestimmung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den herkömmlichen Säften (h-0 bis h-7 Zwischensäfte)

herkömmlich-0	herkömmlich-1	herkömmlich-2	herkömmlich-3
herkömmlich-4	herkömmlich-5	herkömmlich-6	herkömmlich-7

Ein Blick auf die Oberfläche der Filter zeigt, dass die abgetrennten Partikel bei den konventionellen Säften fein, homogen und gleichfarbig sind. Dagegen werden bei den alkalischen Säften inhomogene, zum Teil grobe Partikel auf der Oberfläche beobachtet. Die Partikelgrößenverteilung wurde in den Dicksäften bestimmt.

Tabelle 26: Filter mit Rückstand, verwendet für die Bestimmung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den alkalischen Säften (a-0 bis a-6 Zwischensäfte, a-7 filtrierter Dicksaft)



Aus den Abbildungen 43 und 44 ist zu entnehmen, dass die Partikel in den alkalischen Dicksäften etwas größer sind als in den konventionellen. In Tabelle 27 werden die Partikelgrößenverteilungen in den alkalischen bzw. herkömmlichen Dicksäften verglichen.

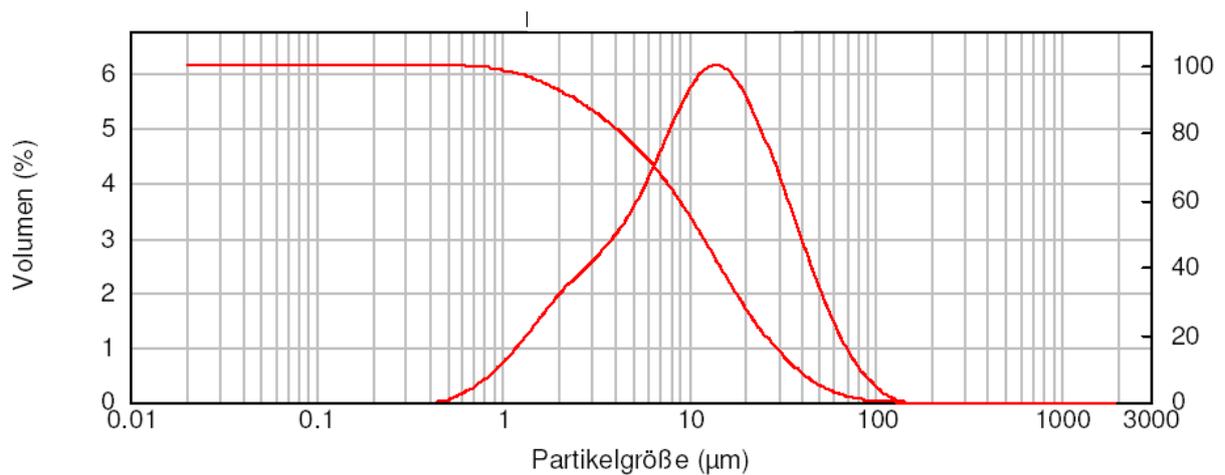


Abbildung 43: Partikelgrößenverteilung der konventionellen Dicksäfte (d50=11,61 µm)

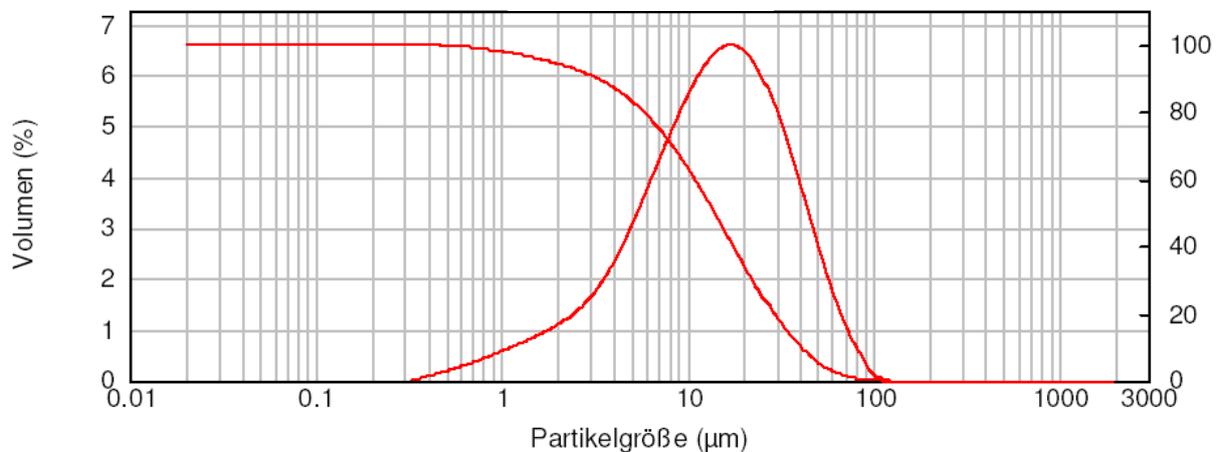


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung der alkalischen Dicksäfte (d50=14,06)

Der mittlere Durchmesser der Trübstoffe in den alkalischen Säften ist zwar größer als die Trübstoffe im herkömmlichen Dicksaft. Aber er liegt immer noch in dem Bereich, in dem keine ausreichende Abtrennung ohne Filtrationshilfsmittel möglich ist.

Tabelle 27: Partikelgrößenverteilung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den Dicksäften

Partikelgröße (µm)	d05	d50	d95
Mittelwert (herkömmlich)	47,90	9,62	1,12
Mittelwert (alkalisch)	51,12	12,79	2,00

Zusammenfassend haben die Untersuchungen zur Thermostabilität der alkalischen Säfte gezeigt, dass die alkalischen Säfte während der Eindickung in der Verdampfstation eine gute Farbstabilität aufweisen. Im Gegensatz dazu bilden sich in den alkalischen Säften große Trübstoffmengen. Die Trübstoffe führen zu einer unzureichenden Zuckerqualität und zu erheblichen Viskositätssteigerungen in den Muttersirupen der Kristallisation.

Die alkalischen und die herkömmlichen Säfte unterscheiden sich hauptsächlich in ihrem Gehalt an Calcium und Acetat. Calcium wird in der Literatur als wichtigstes Kation bei der Trübungsbildung genannt. Wahrscheinlich ist auch der hohe Gehalt an Calcium der Hauptgrund für die rasante thermische Trübungsbildung in den alkalischen Säften. Allerdings konnte die genaue Zusammensetzung der Trübstoffe im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

Um die mit den Trübstoffen verbundenen Probleme zu beheben, gibt es zwei Wege:

- Austausch des Calciums gegen andere Kationen als Vorbeugungsmaßnahme
- Filtration des trüben Dicksaftes als Behandlungsmaßnahme

Aufgrund des sehr hohen Calciumgehalts des alkalischen Dünnsaftes ist die Entkalkung mit Ionenaustauschern wegen der hohen Investitions- und Betriebskosten unwirtschaftlich. Außerdem erhöht der Austausch der Calciumionen gegen Natriumionen aufgrund der melassebildenden Eigenschaften des Natriums den Melasseanfall.

Eine Dicksaftfiltration erfordert geringere Investitionskosten als eine Ionenaustauschanlage. Die Filtration des Dicksaftes wird bereits in Zuckerfabriken, die über keine Entkalkungsanlage verfügen und gelagerten Dicksaft verarbeiten, während der Dicksaftkampagne eingesetzt. Es liegen ausreichende Erfahrungen vor, so dass die Dicksaftfiltration als das günstigste Verfahren zur Lösung der Trübungsproblematik angesehen werden kann. Im Abschnitt 4.6 wird die Dicksaftfiltration bei den alkalischen Säften genauer untersucht.

4.5 Lagerung des Dicksaftes

Eine Zunahme der Trübung in den gelagerten Dicksäften wird bei den Zuckerfabriken beobachtet, die eine Dicksaftkampagne durchführen. Sie ist teilweise auf die langsame

Kristallisation der Salze zurückzuführen, deren Löslichkeitsgrenze durch Wasserverdampfung überschritten wurde und deren Auskristallisation durch den Einsatz von Belagsinhibitoren stark verzögert wird. Es werden aber auch andere Ursachen vermutet. Die Zunahme der Trübung erfolgt in den ersten 24 Stunden nach der Eindickung sehr schnell. Die Trübung nähert sich bereits nach einem Tag dem Maximum. Im weiteren Verlauf der Lagerung ändern sich die Trübungswerte nur noch geringfügig. Dies bestätigen auch die Trübungsmessungen in konventionellen Säften aus 5 Zuckerfabriken, die in Abbildung 45 zusammengefasst sind.

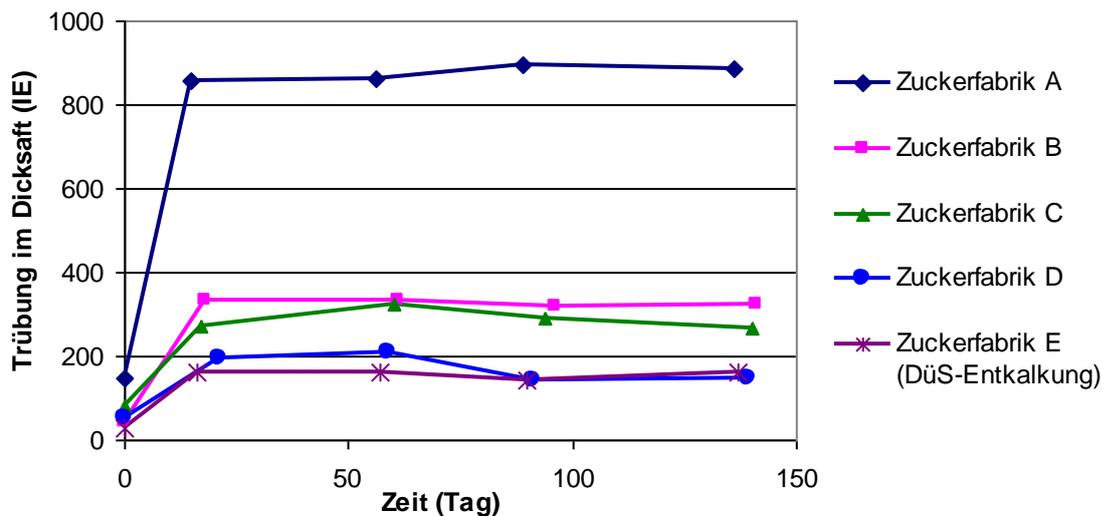


Abbildung 45: Änderung des Trübungswerts (IE) in Abhängigkeit von der Lagerzeit

Da die Dicksäfte aus dem alkalischen Verfahren einen höheren Kalksalzgehalt haben, könnte die Trübungszunahme während der Lagerung extrem hoch werden. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde ein Teil der hergestellten Dicksäfte bei 4 °C gelagert. Die Trübung des Saftes wurde in einem Zeitraum von 90 Tagen untersucht. Gleichzeitig wurden aus dem gleichen Rübenmaterial konventionelle Dicksäfte produziert und gelagert. Es ist hier zu beachten, dass die alkalischen und konventionellen Säfte in diesen Versuchen bei niedrigen Temperaturen eingedickt wurden. Deswegen besitzen die alkalischen Dicksäfte direkt nach der Eindickung niedrige Trübungswerte.

Tabelle 28: Trübungszunahme während der Lagerung des Saftes (Mittelwert)

Trübungseinheit	alkalischer Dicksaft			herkömmlicher Dicksaft		
	IE	NTU 90°	NTU 25°	IE	NTU 90°	NTU 25°
direkt nach der Eindickung	171	5,6	10,2	150	3,8	5,4
nach 24 Stunden	255	8,7	15,2	251	9,3	15,3
nach 90 Tagen	638	16,3	42,4	357	13,3	23,8

Bei den Ergebnissen, die in Tabelle 28 dargestellt wurden, handelt es sich um die Mittelwerte von jeweils 10 Proben. Die Standardabweichung beträgt 0,15. Die alkalischen Säfte weisen

direkt nach der schonenden Eindickung höhere Trübungswerte auf als die herkömmlichen Säfte. Nach 24 Stunden haben die beiden Säfte gleiche Trübungswerte. Die Lagerdauer von 90 Tagen führt jedoch zu höheren Trübungen im alkalischen Dicksaft. Der Trübungswert von 638 IE ist in Dicksäften gemessen worden, die keiner thermischen Belastung ausgesetzt wurden. Unter Berücksichtigung der Trübungsbildung bei thermischer Belastung in der Verdampfstation können Trübungswerte von 1000 IE bei der Dicksaftlagerung nach 90 Tagen Lagerungsdauer auftreten. Aufgrund des engen Zusammenhangs zwischen der Trübung im Dicksaft und der Trübung im daraus hergestellten Weißzucker kann aus diesem Dicksaft kein qualitätsgerechter Weißzucker gewonnen werden. Eine Filtration des Dicksaftes nach der Lagerung ist daher zwingend notwendig.

4.6 Filtration des Dicksaftes

Der Dicksaft mit einem TS-Gehalt von ca. 55 % wurde mittels einer Monopumpe direkt aus dem Verdampfer zur Rahmenfilterpresse gepumpt. Eine Tuchfiltration war nicht erfolgreich. Bei Einsatz von Filtertüchern muss eine Anschwemmfiltration mit Filterhilfsmitteln erfolgen. Da dieses Verfahren im Technikum nicht realisiert werden konnte, erfolgte die Filtration über *Seitz*-Filterschichten. Sie verlief ohne Probleme. Die Dicksäfte nach der Filtration waren blank und enthielten keine Trübstoffe. Aus den Dicksäften wurden vor und nach der Filtration Proben entnommen und die Trübung, die wasserunlöslichen Feststoffe sowie die Partikelgrößenverteilung gemessen. In den folgenden Tabellen werden die Ergebnisse der Untersuchungen vor und nach der Filtration verglichen.

Tabelle 29: Trübung des Dicksaftes vor und nach der Filtration und nach der Lagerung des Dicksaftes

Mittelwerte	herk. DiS.		alk. DiS.	
	unfilt.	filt.	unfilt.	filt.
nach 1 h	380	79	589	81
nach 24 h	-	80	-	188
nach 30 Tagen	523	129	857	456

Die Trübung nimmt nach der Filtration stark ab (siehe Tabelle 29). Aus dem filtrierte Dicksaft kann nach der in Abbildung 25 gezeigten Beziehung ein Zucker hergestellt werden, der eine sehr niedrige Trübung in Lösung aufweist. Die weitere Trübungszunahme bei der Lagerung ist im Lauf der Zeit bei dem filtrierte alkalischen Dicksaft höher als bei dem filtrierte herkömmlichen Dicksaft. Bei dem alkalischen Dicksaft beträgt die Trübung im filtrierte Dicksaft nach 30 Tagen 550 IE und entspricht damit den Werten des unfiltrierten konventionellen Dicksaftes im Tank nach 30 Tagen Lagerung.

Die Trübungsbildung aufgrund des Überschreitens der Löslichkeit von Calciumsalzen ist ein langsamer Prozess. Da bei der Filtration die Zusammensetzung des Saftes (z.B. Calcium- und Acetatgehalt) nicht wesentlich verändert wird (Tabelle 32), könnte das Überschreiten der Löslichkeit der Calciumsalze zu einer langsamen Zunahme der Trübung während der Lagerung führen. Bei der Filtration kann nur die bei der thermischen Belastung während der Eindickung des Saftes gebildete Trübung entfernt werden. Die Trübung des filtrierten Dicksaftes ist gering. Bei der Lagerung des filtrierten Dicksaftes steigt die Trübung jedoch wieder an. Der Anteil der wasserunlöslichen Feststoffe in den alkalischen Dicksäften ist in Abbildung 46 wiedergegeben. Er sinkt nach der Filtration um ca. 1000 mg/kg TS.

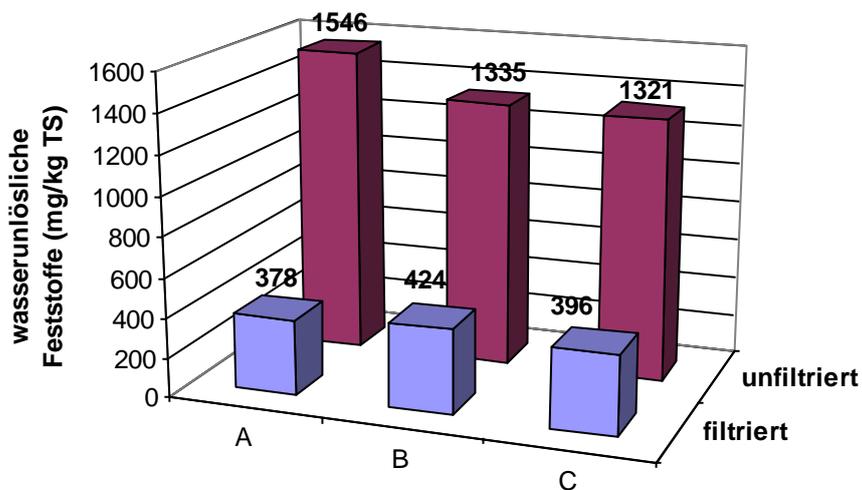


Abbildung 46: Anteil der wasserunlöslichen Feststoffe in den alkalischen Dicksäften vor und nach der Filtration

In der Tabelle 30 sind die Partikelgrößen der unlöslichen Partikel in den filtrierten bzw. unfiltrierten Dicksäften angegeben. Die mittlere Partikelgröße der Trübstoffe in den Dicksäften nach der Filtration nimmt erwartungsgemäß stark ab.

Tabelle 30: Partikelgrößenverteilung bei den Dicksäften vor und nach der Filtration

Partikelgröße (µm)		d05	d50	d95
herk. DiS	unfilt.	49,77	11,62	1,64
	filt.	-	6,13	1,52
Alk. DiS	unfilt.	60,64	14,10	1,61
	filt.	19,43	3,57	0,86

Die Filterschichten wurden nach der Filtration verascht und die Kationen analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Zusammensetzung der Rückstände bei der Dicksaftfiltration

(mg/100g Filter)	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium
herkömmlich	4400	<10	<10	<10
alkalisch	8976	<10	<10	<10

Der Gehalt an Calcium in den Rückständen zeigt, dass Calcium das entscheidende Kation bei den Rückständen ist. Der bis zu 5-mal höhere Gehalt des Calciums in den alkalischen Säften führt dazu, dass die Bildung der Trübstoffe und deren Gehalt in den alkalischen Säften höher sind als in den herkömmlichen Säften. In Tabelle 32 ist die Zusammensetzung der Dicksäfte vor und nach der Filtration wiedergegeben.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Dicksäfte vor und nach der Filtration

mg/100g TS	herkömmlich		alkalisch A	
	unfilt.	filt.	unfilt.	filt.
Ca	45	38	189	161
Mg	<2	<2	3	5
Na	56	59	38	35
K	457	481	295	289
Cl	48	50	49	51
NO₂	4	4	<2	<2
NO₃	15	16	53	53
PO₄	<8	<8	<8	<8
Sulfat	75	78	17	17
Oxalat	4	<3	6	4
D-Lactat	87	88	71	91
L-Lactat	593	598	114	113
Citronensäure	14	15	11	10
Ameisensäure	25	23	32	32
Essigsäure	104	106	877	868
Glucose	54	55	63	64
Fructose	43	43	51	53
Raffinose	365	376	249	247
Farbe (IE)	2413	2372	2041	1993
TS (%)	64,3	64,9	60,9	60,8
°S	60,9	61,5	57,4	57,6
Reinheit (%)	94,7	94,8	94,2	94,8

Der Kationen- und Anionengehalt sowie der Invertzucker- und Aminosäuregehalt des Dicksaftes bleiben bei der Filtration fast unverändert. Nur die bei allen Untersuchungen auftretende Verringerung des Calciumgehalts weist auf eine teilweise Abtrennung des Calciums durch die Filtration hin. Dies wird durch den Nachweis des Calciums bei der Analyse der Rückstände bestätigt.

Der Calciumgehalt des Dicksafts ist bei dem alkalischen Verfahren nach der Filtration immer noch hoch, was zu einer weiteren Trübungsbildung wegen der Überschreitung der Löslichkeit von Calciumsalzen im Lauf der Lagerung führt. Daher muss der gelagerte Dicksaft vor der Weiterverarbeitung filtriert werden.

4.7 Belagbildung

Der gereinigte Extrakt enthält neben Saccharose und Wasser zahlreiche organische und anorganische Verbindungen. Beim Eindampfen lagern sich einige dieser Substanzen in Form von Belägen auf den Heizflächen der Verdampfer ab. Die Folgen der Belagbildung sind:

- Erhöhung des Energiebedarfs
- Störungen im Produktionsprozess (z.B. bei Reinigungsarbeiten)
- Verringerung der Produktqualität
- Verringerung der Elektroenergieerzeugung wegen der Erhöhung des Gegendrucks bei der Wärme-Kraft-Kopplung

Die Größe der Auswirkungen der Belagbildung auf den Produktionsprozess hängt hauptsächlich von der Belagstärke ab, die ihrerseits von zahlreichen Faktoren beeinflusst wird. Daher kann die Belagbildung nicht aus der Zusammensetzung der Dünnsäfte vorausgerechnet werden. Man kann sie nur experimentell ermitteln. Da jedoch die Randbedingungen in den Versuchsverdampfern erheblich von den Bedingungen in industriellen Verdampfstationen abweichen, kann man durch Vergleichsuntersuchungen mit normalen Dünnsäften nur überprüfen, ob sich die Belagbildung der alkalisch extrahierten Säfte signifikant von der Belagbildung der konventionellen Säften unterscheidet.

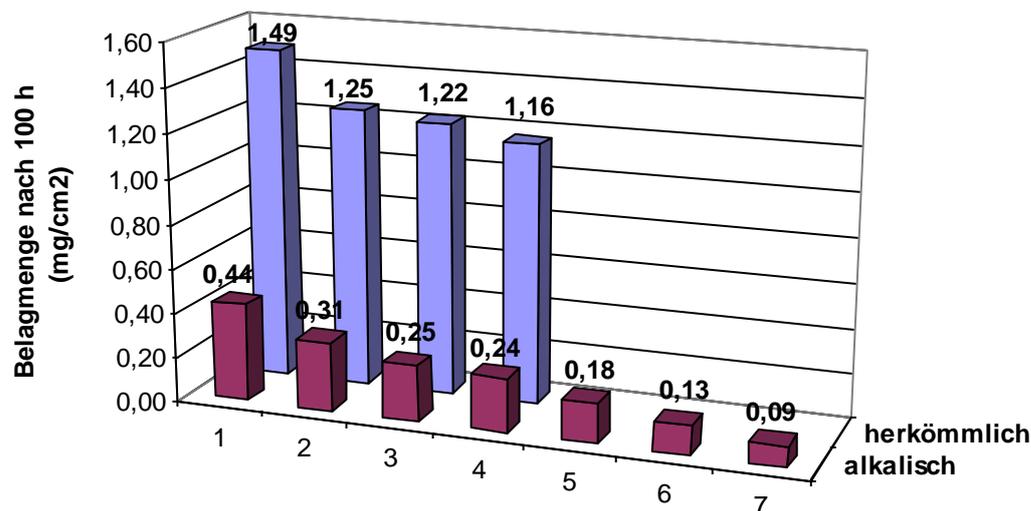


Abbildung 47: Belagmenge von unterschiedlichen Dünnsäften nach 100 Stunden Laufzeit

Das Belagbildungspotenzial der gereinigten Säfte der alkalischen Extraktion wurde in dem beschriebenen Spezialverdampfer mit sehr geringer Verdampfungsleistung untersucht. Es handelt sich bei diesen Untersuchungen um einen Vergleich mit dem Belagbildungspotenzial

der konventionellen Säfte. Die Dünnsäfte wurden mit einem Volumenstrom von 367 ml/h über den Verdampfer geleitet. Die Temperatur des Heizblockes wurde auf 120 °C eingeregelt. Die Versuchsdauer betrug 100 Stunden. Aufgrund des hohen Calciumgehalts der alkalischen Säfte war eine erhöhte Belagbildung zu erwarten. Bei den Untersuchungen ergab sich entgegen den Erwartungen eine Abnahme der Belagbildung bei der Eindampfung der alkalischen Säfte im Vergleich mit den konventionellen Säften. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 47 zusammengefasst.

Die Belagmenge bei der Eindampfung der alkalischen Säfte hängt vom pH-Wert des Extraktes und dem Kalksalzgehalt des daraus gewonnenen Dünnsaftes ab. Die Differenzen zwischen den pH-Werten der Rohsäfte werden von der unterschiedlichen Alkalisierung der Zuckerrübenschnitzel verursacht. Laut *Rudolph (2007)* beträgt die optimale Dosierung des Alkalisierungsmittels 0,6 g CaO/100g Schnitzel. Die Schnitzel können damit vollständig alkalisiert werden. Der pH-Wert des Extraktes nach der optimalen Dosierung beläuft sich auf ca. 11,5. Mit der Zunahme der Alkalisierung nimmt der Kalksalzgehalt des Dünnsaftes ebenso wie der pH-Wert des Extraktes zu. Dies führt zu einer Erhöhung der Belagbildung bei der Eindampfung des Saftes.

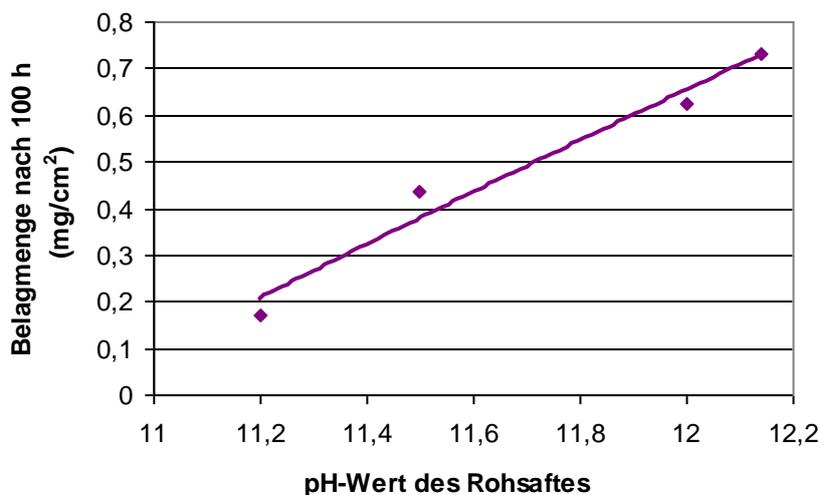


Abbildung 48: Einfluss des pH-Wertes des Rohsaftes bei der alkalischen Extraktion auf die Belagmenge

Mit zunehmendem pH-Wert des Rohsaftes steigt die Masse des Belags an. Der zweite Punkt im Diagramm entspricht der optimalen Alkalisierung der Rübenschnitzel. Aus diesem Extrakt wurden 4 Dünnsäfte mit unterschiedlichen Kalksalzgehalten gewonnen. Diese Dünnsäfte wurden auf ihr Belagbildungspotenzial untersucht. Aus Abbildung 49 kann man entnehmen, dass die Belagmenge bei gleichen Aufenthaltszeiten mit zunehmendem Kalksalzgehalt des Dünnsaftes steigt.

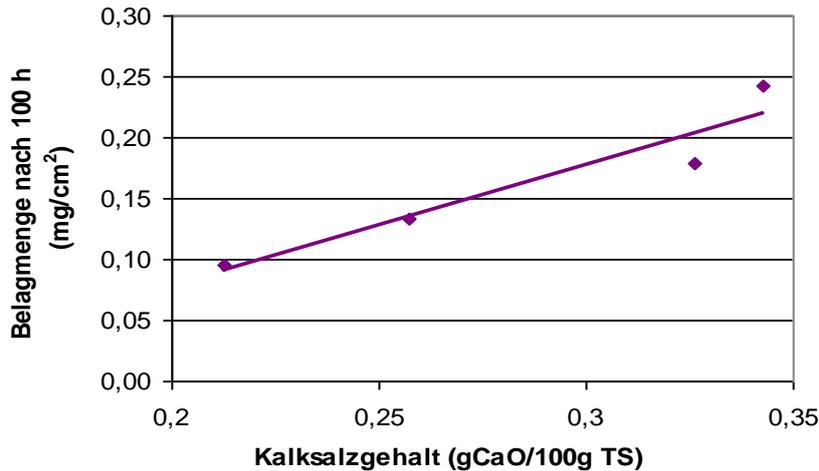


Abbildung 49: Einfluss des Kalksalzgehalts des alkalischen Dünnsafts auf die Belagmenge

Dieses Verhältnis ist nur für Dünnsäfte aus einem bestimmten Extrakt gültig und kann nicht für die Beurteilung der Belagbildung von Säften unterschiedlicher Herkunft verwendet werden. Die alkalischen Säfte zeigen jedoch trotz wesentlich höherer Kalksalzgehalte ein geringeres Belagbildungspotenzial als die konventionellen Säfte. Dies ist auf die gute Löslichkeit von Calciumacetat zurückzuführen.

4.7.1 Abhängigkeit der Belagbildung von der Zeit

Um die Zeitabhängigkeit der Belagbildung der alkalischen Säfte mit der von konventionellen Säften zu vergleichen, wurde ein Extrakt mit der optimalen Alkalisierung zu Dünnsaft verarbeitet. Dieser Dünnsaft wurde mit einem Volumenstrom von 367 ml/h über den Verdampfer A geleitet. Die Temperatur des Heizblockes wurde auf 120 °C eingeregelt. Die Versuchsdauer lag im Bereich von 40 bis 850 Stunden. In denselben Zeitperioden wurde konventioneller Dünnsaft aus der Zuckerfabrik C über den Verdampfer B geleitet. Nach jedem Versuch wurden die Heizflächen ausgebaut und gewogen. Für den folgenden Versuch wurden neue Heizflächen eingebaut und die Zeit wieder auf null eingestellt. Die Fotos der Heizflächen mit den Belägen sind in Abbildung 50 zusammengestellt

Die Farbe des Belages variierte von einem hellen Gelb bis zu einem dunklen Rostbraun. Bei den herkömmlichen Säften gab es einzelne hell reflektierende Kristalle, die aus der Ferne wie weiße Punkte aussahen. Diese Partikel wurden als Calciumsulfat identifiziert. Der Wegfall der Ansäuerung des Extraktionsfrischwassers führt bei der alkalischen Extraktion dazu, dass die Sulfid- und Sulfatgehalte der alkalischen Dünnsäfte gegen null gehen. Somit werden keine Calciumsulfatbeläge beim alkalischen Verfahren gebildet. Beim 850-Stunden-Versuch bildete sich beim konventionellen ebenso wie beim alkalischen Saft Zuckerkohle. Die gebildete Zuckerkohle war lose und leicht zu entfernen. In den industriellen

Verdampfapparaten, in denen turbulente Strömungsbedingungen vorliegen, ist nicht mit einer Zuckerkohlebildung zu rechnen.

Abbildung 50: Visuelle Betrachtung des Belags aus den herkömmlichen bzw. alkalischen Säften

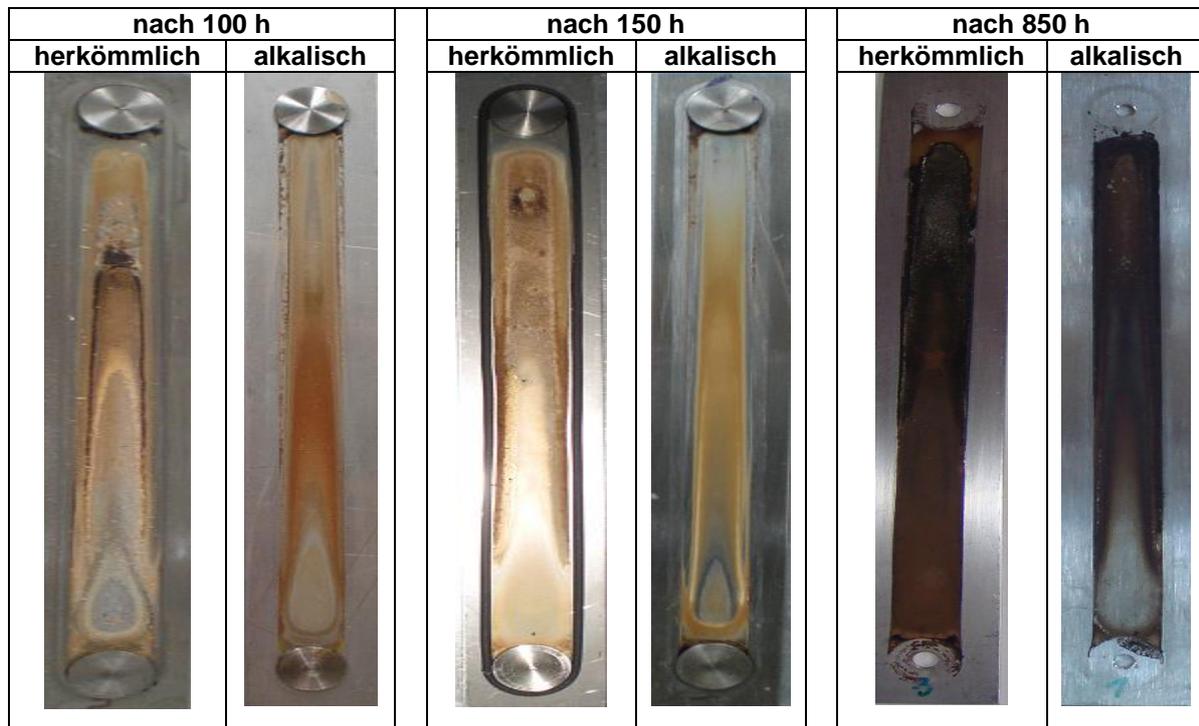


Abbildung 51 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Belagmenge von der Zeit. Dabei ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Belags beim herkömmlichen Saft größer als beim alkalischen Saft. Die Belagmenge lässt sich für eine ganze Zuckerrübenkampagne (100 Tage) mit den Regressionsgleichungen in Abbildung 51 abschätzen. Bei der Eindickung der herkömmlichen Säfte beträgt die Belagmenge nach 100 Tagen $26,4 \text{ mg/cm}^2$. Dagegen beträgt sie bei den alkalischen Säften nur $8,88 \text{ mg/cm}^2$.

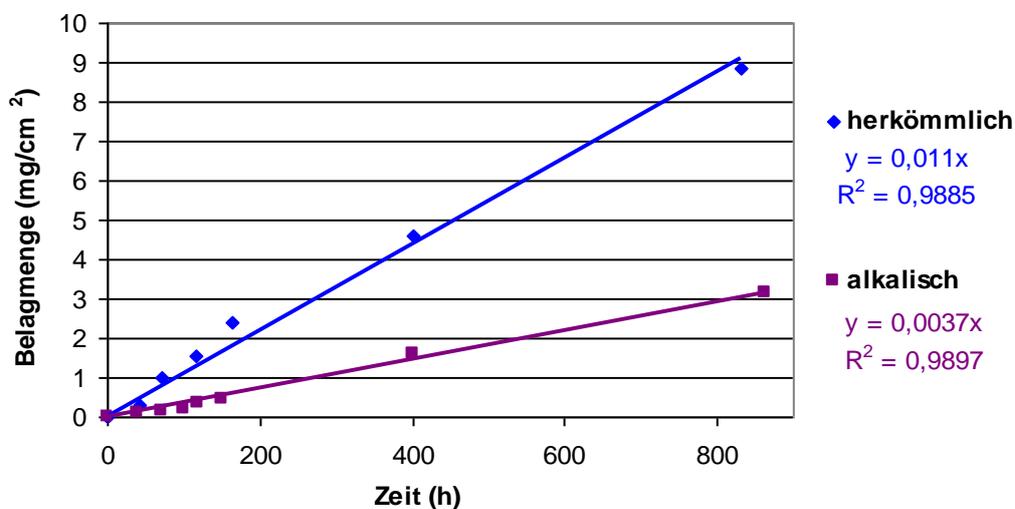


Abbildung 51: Abhängigkeit der Belagmenge von der Zeit

Die Auswertung zeigt deutlich, dass die Belagmenge der alkalischen Säfte nach der Kampagne nur ca. 30 % der Belagmenge der herkömmlichen Säfte beträgt. Wie bereits erwähnt, kann man mit diesen Versuchen nur das Belagbildungspotential der Dünnsäfte beurteilen. Die Belagbildung in industriellen Verdampfanlagen kann aufgrund der anderen Strömungsverhältnisse von den in diesen Versuchen erhaltenen Werten abweichen. Dennoch kann man aus diesen Untersuchungen den Schluss ziehen, dass bei der Eindampfung der Säfte aus der alkalischen Extraktion die Belagbildung trotz des hohen Calciumgehalts geringer sein wird als bei der Eindampfung konventioneller Säfte.

4.7.2 Untersuchung der Belagbildung in den höheren Stufen

Durch die Wasserverdampfung beim Eindicken des Saftes nimmt der Gehalt an den für die Belagbildung verantwortlichen Stoffen in der Lösung von Stufe zu Stufe zu. Wenn die Löslichkeitsgrenze dieser Substanzen überschritten wird, kann es zur Bildung von Inkrustationen auf den Heizflächen kommen. Aufgrund der sehr hohen Calcium- und Acetatgehalte der alkalischen Säfte ist zu überprüfen, ob bei den höheren Trockensubstanzgehalten in den hinteren Stufen der Verdampfstation das Belagbildungspotenzial der alkalischen Säfte wesentlich ansteigt. Für die Klärung dieser Frage wurden zwei Verdampfer hintereinander geschaltet.

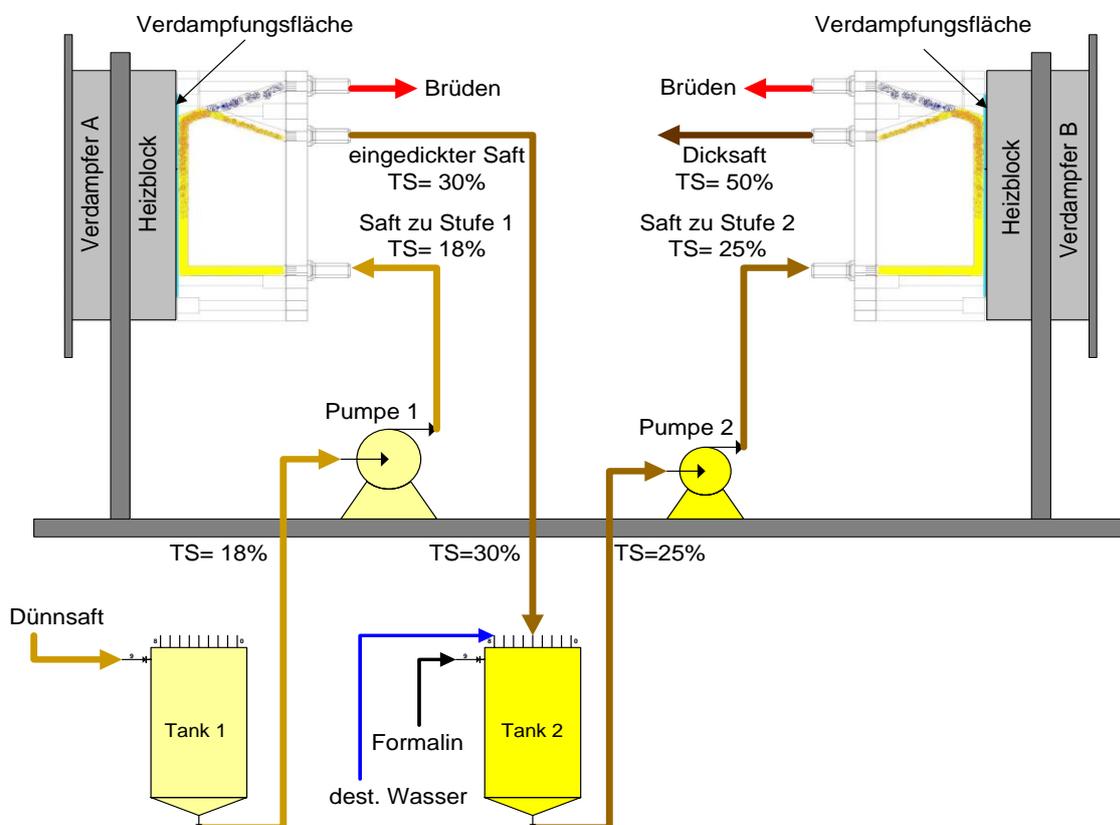


Abbildung 52: Verdampfer A & B für die Untersuchung der Belagbildung in den höheren Stufen

Der Dünnsaft wurde mit einem Volumenstrom von ca. 367 ml/h über den Verdampfer A geleitet. Der eingedickte Saft aus dem Verdampfer A wurde mit einem Volumenstrom von 250 ml/h über den Verdampfer B geleitet. Abbildung 52 zeigt schematisch dieser Schaltung. Die Temperatur des Heizblockes wurde bei Verdampfer A auf 120 °C und bei Verdampfer B auf 105 °C eingeregelt. Die Versuchsdauer betrug 100 bzw. 850 Stunden. Der eingedickte Saft aus der Stufe 1 hat einen Trockensubstanzgehalt von ca. 30 %. Dieser Saft wurde auf einen Trockensubstanzgehalt von 25 % verdünnt und in die Stufe 2 geleitet. Der Endtrockensubstanzgehalt nach Stufe 2 beträgt 50 %.

In der Abbildung 53 sind die Belagmengen der beiden Stufen bei der Eindickung von alkalischen und herkömmlichen Dünnsäften zusammengefasst. Bei den Ergebnissen handelt es sich um die Mittelwerte von jeweils 2 Versuchen.

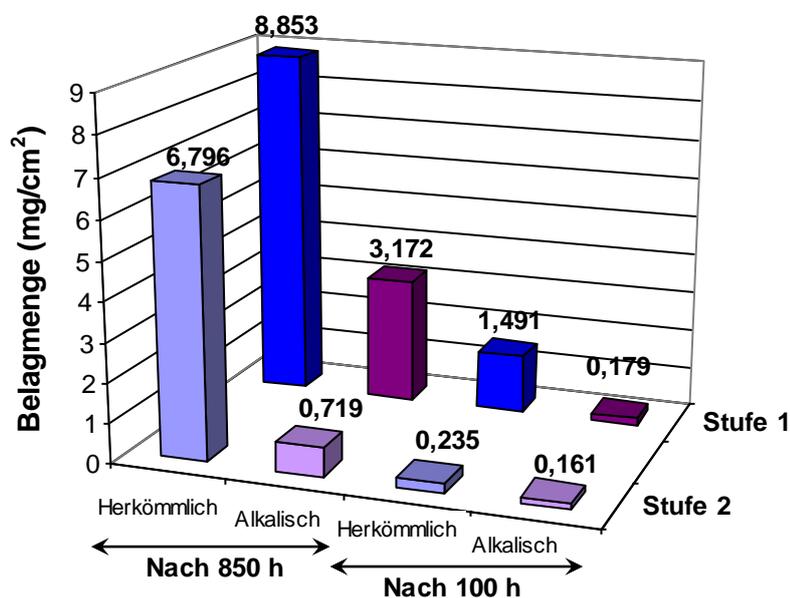


Abbildung 53: Abhängigkeit der Belagmenge von verschiedenen Konzentrationsstufen nach 100 bzw. 850 Stunden

Die alkalischen Säfte bilden auch in der zweiten Stufe der Eindampfung weniger Belag als die konventionellen Säfte. Die Farbe der Beläge variierte wieder von einem hellen Gelb bis zu einem dunklen Braun. Bei den herkömmlichen Säften waren wiederum weiße Calciumsulfatkristalle zu sehen.

Die Vermeidung von Belägen in der Verdampfanlage ist für die Zuckerindustrie aus energiewirtschaftlichen Gründen wichtig. Die Maßnahmen zur Belagverhinderung dienen einem möglichst ununterbrochenen Betrieb der Verdampfanlage. Aus den Ergebnissen dieser Versuche kann man ableiten, dass die alkalischen Säfte in einem wesentlich geringeren Umfang zur Belagbildung neigen als die konventionellen Säfte. Die hohe Calciumkonzentration in den Säften der alkalischen Extraktion führt offensichtlich bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen der für die Bildung der Beläge verantwortlichen Anionen,

wie Oxalat, Phosphat, Carbonat und Sulfat, zu deren Ausfällung bereits vor der Verdampfstation. Da Calciumacetat gut löslich ist, kommt es trotz des hohen Calciumgehalts nur zu einer geringen Belagbildung. Dies reduziert die Kosten von Antibelagmaßnahmen in dem gesamten Verfahren und ist als ein positiver Teilaspekt der alkalischen Extraktion zu betrachten.

4.7.3 Einfluss des Belages auf den Wärmedurchgangskoeffizient

Bei Inkrustationen an der Heizfläche erhöht sich der Wärmeleitwiderstand erheblich. Darüber hinaus sinken die Wärmeleistung des Verdampfapparates und damit die Wasserverdampfungsleistung sehr stark. Der Einfluss des Belages auf den Wärmedurchgangskoeffizient wird anhand eines Beispiels bei den alkalischen bzw. herkömmlichen Säften untersucht.

Für die Stufe 2 einer Verdampfstation aus Plattenfallfilmverdampfapparaten wurden folgende energiewirtschaftlichen Daten angenommen:

Trockensubstanzgehalt ein	24,1 g/100g
Trockensubstanzgehalt aus	32,5 g/100g
Temperatur Heizkammer	127,5 °C
Siedetemperatur	123,2 °C
Wärmestrom Q	62 MW
nutzbare Temperaturdifferenz Δg_n	4,3
Heizfläche A	4640 m ²

Der Wärmedurchgangskoeffizient für die belagfreie Heizfläche (k_{oB}) wird wie folgt berechnet:

$$k_{oB} = \frac{Q}{A \cdot \Delta g_n} = 3130 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K} \quad [26]$$

Die mittlere Dichte des Belages in der Rübenzuckerindustrie beträgt nach den Literaturangaben ca. 2,0-2,4 g/cm³ und der mittlere Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Belages beträgt $\lambda_B = 1,30 \text{ W/mK}$. Bei der Eindickung der herkömmlichen Säfte ergibt sich nach 100 Tagen aus den experimentellen Werten in Abbildung 51 eine Belagmenge von 26,4 mg/cm². Demzufolge beträgt die Dicke des Belages mit einer Dichte von 2,2 g/cm³ 0,132 mm. Der Wärmedurchgangskoeffizient der Heizfläche mit Belag (k_{mB}) wird wie folgt berechnet:

$$k_{mB} = \frac{1}{R_K + R_B} = \frac{1}{\frac{1}{k_{oB}} + \frac{\delta_B}{\lambda_B}} \quad [27]$$

Er beträgt bei dem herkömmlichen Verfahren nach 100 Tagen $2375 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, das entspricht 22,5 % k -Wert-Abfall. Bei dem alkalischen Verfahren nach gleichen Annahmen beträgt er $2828 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, was einem k -Wert-Abfall von nur 8,9 % entspricht. In Abbildung 54 ist die Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten der Stufe 2 im Verlauf von 100 Kampagnetagen dargestellt.

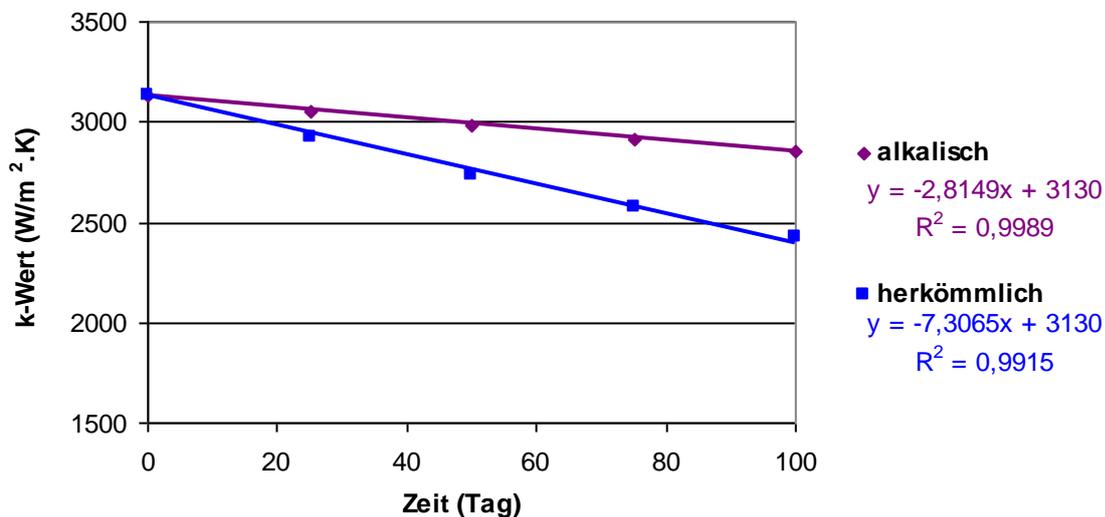


Abbildung 54: Berechnete Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten der Stufe 2 bei der Eindickung der alkalischen bzw. herkömmlichen Säfte im Lauf der Kampagne

Die Verringerung des k -Werts bei herkömmlichen Säften ist entgegen den Erwartungen wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Säften der alkalischen Extraktion. Industriell wird durch Zugabe von Antibelagsmittel, z.B. *KEBO-DS*, die Belagbildung erheblich eingeschränkt. Damit ist der Betrieb der Verdampfanlage während der gesamten Kampagne ohne Reinigung möglich. Eventuell kann bei Anwendung der alkalischen Extraktion auf den Einsatz von Belagsinhibitoren ganz verzichtet werden.

4.8 Kristallisation

Die Kristallisation erfolgte in 3 Stufen, wobei die Kristallisation der ersten Stufe direkt aus Dicksaft durchgeführt wurde. Der Zucker aus der ersten Stufe wird als Weißzucker betrachtet. Die Qualität dieses Zuckers ist niedriger als die Qualität des Weißzuckers aus einem dreistufigen Kristallisationsschema, in dem der Zucker aus der 2. und 3. Stufe aufgelöst und mit dem Dicksaft zusammen als Standard-Liquor in der 1. Stufe zu Weißzucker kristallisiert wird. Da die Salzkonzentration im Dicksaft etwa doppelt so hoch ist wie im Standard-Liquor und ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aschegehalt im Muttersirup und dem Aschegehalt im Zucker besteht, weisen die Zucker, die direkt aus Dicksaft kristallisiert werden, einen etwa doppelt so hohen Aschegehalt auf.

Die Kristallisationsversuche wurden je nach Menge des zur Verfügung stehenden Saftes im Labor- bzw. Technikums-Verdampfungskristallisator durchgeführt. In Tabelle 33 sind die wesentlichen Parameter der ersten und zweiten Kristallisationsstufe zusammengefasst.

Tabelle 33: Wichtige Faktoren bei der 1. und 2. Stufe der Kristallisation

Charge	1. Kristallisationsstufe (Weißzucker)		2. Kristallisationsstufe	
	Labor	Technikum	Labor	Technikum
Impfkristalltyp (μm)	150	250	150	250
Impfkristallmenge (g)	15	460	11	500
Kochtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	75	75	80	80
Anfangsübersättigung	1,10	1,10	1,10	1,10
End-Übersättigung	1,12	1,12	1,15	1,15
Zucker (kg)	2,2	15	1,6	10
Ablauf (kg)	1,8	12	1,4	8
Kristallgehalt (%)	ca. 55			

Insgesamt wurden 127 Kristallisationsversuche im Labor- bzw. Technikums-Verdampfungskristallisator durchgeführt. Die Versuche zur Kristallisation erfolgten mit filtrierten und unfiltrierten alkalischen sowie herkömmlichen Dicksäften.

4.8.1 A- und B-Zucker

Wie im Abschnitt 3.4 beschrieben, wurde das Weißzuckermagma ohne Wasserdecke zentrifugiert. Der Zucker wurde dann mit 10 % kaltem Wasser affiniert und erneut zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wurde der Zucker luftgetrocknet. In der Tabelle 34 sind die analytischen Ergebnisse des im Labor-Verdampfungskristallisator kristallisierten Weißzuckers zusammengefasst. Die Qualität des Weißzuckers wurde mit der Qualität des aus dem unfiltrierten Dicksaft hergestellten Weißzuckers und mit der des in der gleichen Apparatur hergestellten konventionellen Zuckers verglichen. Der produzierte Zucker hat bei allen Versuchen mit dem Labor-Verdampfungskristallisator einen sehr hohen Gleichförmigkeitskoeffizienten (n -Wert) von ca. 5.

Tabelle 34: Qualität des im Labor-Verdampfungskristallisator produzierten Weißzuckers aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft

	Dicksaft-Filtration	Farbe		Farbtype	Asche	Trübung	Summe
		IE	EG-P.	EG-P.	EG-P.	IE	EG-P.
alkalisch	nein	33	4,4	5,0	3,6	71	13,0
	ja	19	2,6	4,0	3,6	10	10,2
herkömmlich	nein	22	3,0	4,4	3,0	27	10,4
	ja	20	2,7	3,8	3,3	6	9,8

Im Labor-Verdampfungskristallisator herrschen im Vergleich zum Technikums-Verdampfungskristallisator bzw. den industriellen Kristallisatoren schonendere

Bedingungen. Die Ergebnisse der Labor-Verdampfungskristallisation sind daher nicht direkt auf die Industrie zu übertragen, aber sie verdeutlichen sehr gut die Qualitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Dicksäften. Die Zucker aus den filtrierten alkalischen bzw. filtrierten herkömmlichen Dicksäften haben eine gute Qualität. Auch die Trübungswerte sind als gut zu bewerten. Die Abnahme der Trübung im Zucker nach Filtration der Dicksäfte ist deutlich ausgeprägt. Auch mit dem Technikums-Verdampfungskristallisator wurde Weißzucker kristallisiert. In der Tabelle 35 sind die entsprechenden Qualitätsparameter zusammengefasst.

Tabelle 35: Qualität des produzierten Weißzuckers aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft

	Farbe		Farbtype		Asche		Trübung	Summe
	IE	EG-P.		EG-P.	%	EG-P.	IE	EG-P.
alk. mit DiS-Filt.	33	4,4	3,0	6,0	0,017	9,4	41	19,8
alk. ohne DiS-Filt.	38	5,1	4,5	9,0	0,017	9,4	272	23,5
herkömmlich	36	4,8	3,0	6,0	0,018	10,0	93	20,8

Alle drei Zucker wurden mit derselben Apparatur hergestellt. Farbe und Farbtype entsprechen den Anforderungen. Der Aschegehalt und die Trübung sind jedoch zu hoch, so dass insgesamt die erforderliche Qualität nicht erreicht wird. Der hohe Aschegehalt kann durch den hohen Aschegehalt der Dicksäfte erklärt werden, der wesentlich höher ist als im Standard-Einzugsgut, aus dem industriell Weißzucker kristallisiert wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich bei Verwendung von Standard-Liquor der Aschegehalt des Zuckers deutlich verringern wird.

Die Zucker aus dem konventionellen Dicksaft und aus dem filtrierten alkalischen Dicksaft unterschreiten mit einer Gesamtpunktzahl von 20,8 bzw. 19,8 nur knapp die Punkthöchstzahl von 22 der EG-Kategorie 2. Allerdings überschreitet der Aschewert die zulässige Punktzahl von maximal 9. Da dies aber auf den hohen Aschegehalt in den Dicksäften zurückzuführen ist, kann man aus diesen Werten dennoch ableiten, dass die Qualität des mit dem alkalischen Verfahren hergestellten Zuckers erst bei Einsatz der Dicksaftfiltration akzeptabel und vergleichbar mit der Qualität des herkömmlichen Zuckers ist.

Bei den analytischen Untersuchungsergebnissen der Zucker fällt jedoch eine relativ hohe Trübung in den Lösungen (41 IE beim alkalischen und 93 IE beim herkömmlichen Dicksaft) auf. Dies betrifft besonders den konventionellen Zucker (Position 3). Ein Grund für die sehr hohe Trübung bei dem ungesiebten herkömmlichen Zucker ist der schlechte Gleichförmigkeitskoeffizient dieses Zuckers. In der Tabelle 36 sind die Gleichförmigkeitskoeffizienten der Zucker angegeben.

Tabelle 36: Verteilungskoeffizienten des alkalischen bzw. herkömmlichen Zuckers

	Gleichförmigkeitskoeffizient (n -Wert)	Größenkennwert (d')
alk. mit DiS-Filt.	3,66	950 μm
herkömmlich	2,07	850 μm

Die Zucker wurden daher gesiebt und in einzelne Fraktionen aufgeteilt. In der Tabelle 37 ist die Qualität der Fraktion $>0,5$ mm angegeben.

Tabelle 37: Qualität des gesiebten Weißzuckers aus dem filtrierten alkalischen Dicksaft bzw. unfiltrierten konventionellen Dicksaft

	Fraktion	Farbe		Farbtype	Asche	Trübung	Summe
		IE	EG-P.	EG-P.	EG-P.	IE	EG-P.
alk. mit DiS-Filt.	$>0,5$ mm	32	4,3	5,0	7,8	32	17,1
herkömmlich	$>0,5$ mm	35	4,7	5,0	7,2	33	16,9

Die Qualität dieser Zuckerfraktion ist besser als die Qualität des ungesiebten Zuckers. Die Trübung der beiden Zucker, besonders des herkömmlichen, hat sich verbessert, liegt aber immer noch über 20 IE. Der Vergleich mit den Qualitätsparametern der Zucker aus dem Labor-Verdampfungskristallisator zeigt, dass die Kristallisationsbedingungen einen großen Einfluss auf die Trübungswerte haben.

Die analytischen Daten des Zuckers der 2. Kristallisationsstufe (B-Zucker) in der Tabelle 38 zeigen, dass der B-Zucker beim alkalischen Verfahren mit Dicksaftfiltration die gleiche bzw. eine geringfügig bessere Qualität hat als der konventionelle B-Zucker. Ebenso ist zu erkennen, dass die hohe Aschebelastung zum größten Teil auf den anhaftenden Sirupfilm zurückzuführen ist, da nach der Affination der Aschegehalt stark abnimmt.

Tabelle 38: Analytische Daten des alkalischen bzw. herkömmlichen B-Zuckers

	DiS-Filtration	affiniert	Farbe (IE)	Trübung (IE)	Asche (%)
alkalisch	ja	nein	776	165	0,463
		ja	177	134	0,08
herkömmlich	nein	nein	794	195	0,542
		ja	189	181	0,09

4.8.2 Abläufe aus der 1. und 2. Kristallisationsstufe

In der Tabelle 39 sind die Analysendaten des Ablaufs aus der 1. Kristallisationsstufe aufgeführt. Die Farben der verschiedenen Verarbeitungsstufen beim alkalischen Verfahren liegen auf niedrigem Niveau. Der hohe Aschegehalt des alkalischen Ablaufs reduziert sich nach der Filtration des Dicksaftes auf Werte wie bei den konventionellen Abläufen. Ebenso nimmt die Trübung des Ablaufs nach der Filtration des Dicksaftes stark ab.

Tabelle 39: Analysendaten der Abläufe aus Stufe 1 (Labor-Verdampfungskristallisator)

	DiS-Filtration	TS %	Pol %	q %	pH	Asche %	Farbe IE	Trübung IE
alkalisch	ja	71,66	61,56	85,90	8,56	4,894	4584	480
	nein	70,66	61,56	87,12	8,52	6,122	4648	1053
herkömmlich	ja	71,86	62,04	86,33	8,72	4,152	5704	376
	nein	71,16	61,96	87,08	8,79	4,209	5889	471

Es handelt sich um die Mittelwerte aus mehreren Kristallisationsversuchen unter gleichen Bedingungen. Die Zusammensetzung des Ablaufs in der Tabelle 40 zeigt, dass sich der Gehalt an den in der Tabelle aufgelisteten Komponenten beim alkalischen Ablauf aus der 1. Kristallisationsstufe nach der Filtration des Dicksaftes reduziert. Diese Abnahme ist bei den Dicksäften selbst nicht so stark aufgetreten. Durch die Saccharosekristallisation verdoppelt sich der Gehalt der Nichtsaccharosestoffe im Muttersirup annähernd, während der Saccharosegehalt abnimmt. Dadurch treten die Konzentrationsänderungen der Nichtsaccharosestoffe nach der Filtration deutlicher hervor.

Tabelle 40: Zusammensetzung des Ablaufes aus der 1. Kristallisationsstufe (Labor-Verdampfungskristallisator)

mg/100g TS	alkalisch		herkömmlich	
	ohne DiS-Filtration	mit DiS-Filtration	ohne DiS-Filtration	mit DiS-Filtration
Ca	376	342	83	77
Mg	15	8	14	32
Na	118	99	127	118
K	1157	976	1019	942
Cl	127	95	108	125
NO ₂	<10	<10	<10	<10
PO ₄	<20	<20	<20	<20
NO ₃	139	104	40	44
Sulfat	44	35	176	196
Oxalat	<15	<15	<15	<15
D-Lactat	216	222	198	194
L-Lactat	241	249	1276	1246
Citronensäure	28	33	36	39
Essigsäure	1971	1779	277	271
Glucose	110	107	96	87
Fructose	98	97	86	77
Raffinose	523	526	784	762
TS (%)	72,5	74,2	73,1	74,9
°S	62,9	64,8	64,1	66,0
Reinheit (%)	86,8	87,3	87,7	88,1

Auch die Qualitätsparameter des Affinationsablaufs, die in Tabelle 41 enthalten sind, werden durch die Dicksaffiltration deutlich verbessert.

Tabelle 41: Analysendaten der Affinationsabläufe (Labor-Verdampfungskristallisator)

	Dicksaft-Filtration	TS %	Pol %	q %	pH	Asche %	Farbe IE	Trübung IE
alkalisch	ja	66,7	66,2	99,3	8,2	0,281	241	212
	nein	63,8	62,7	98,3	8,3	0,404	418	594
herkömmlich	ja	67,9	97,6	99,4	8,2	0,264	376	44
	nein	65,0	64,0	98,5	8,4	0,343	485	336

Ebenso zeigen die Analysendaten des Ablaufs aus der 2. Kristallisationsstufe eine Abnahme der Trübung nach der Filtration des Dicksaftes.

Tabelle 42: Analysendaten der Abläufe aus Stufe 2 (Technikums - Verdampfungskristallisator)

	Dicksaft-Filtration	TS %	Pol %	q %	pH	Asche %	Farbe IE	Trübung IE
alkalisch	ja	76,6	52,2	68,2	8,7		13131	1759
	nein	75,3	52,9	70,3	8,5	11,2	11422	4809
herkömmlich	nein	74,6	55,6	74,6	9,7	9,92	15016	3478

Man kann aus den zahlreichen Kristallisationsversuchen schlussfolgern, dass sich bei Verwendung von Standard-Liquor und bei guter Kristallisation Weißzucker guter Qualität aus den Dicksäften der alkalischen Extraktion gewinnen lassen. Unabdingbare Voraussetzung ist jedoch eine Filtration des Dicksaftes mit Anschwemmfiltern.

4.8.3 Melasse

Der Ablauf aus der 2. Kristallisationsstufe wurde noch ein weiteres Mal im Verdampfungskristallisator kristallisiert. Die Kristallisation erfolgte bei einer Temperatur von 80 °C und einer Anfangsübersättigung von 1,1. Sie dauerte 6 Stunden. Das Magma wurde dann in einem Kühlungskristallisator in ca. 20 Stunden auf 60 °C abgekühlt.

Obwohl die Erschöpfung der herkömmlichen Melasse bei den Technikumsversuchen problemlos durchgeführt werden kann, ist die Nachproduktarbeit mit den Abläufen der alkalischen Extraktion ohne Dicksaaffiltration kaum möglich. Besondere Probleme bereitet das Zentrifugieren. Bei den Kristallisationsversuchen mittels Labor-Verdampfungskristallisator ist wegen der hohen Viskosität des Magmas eine Reduzierung der Melassereinheit unter 69 % nicht möglich. Auch die Arbeitsweise mit Vorzentrifugieren des heißen Nachproduktmagmas führte zu keiner Verbesserung.

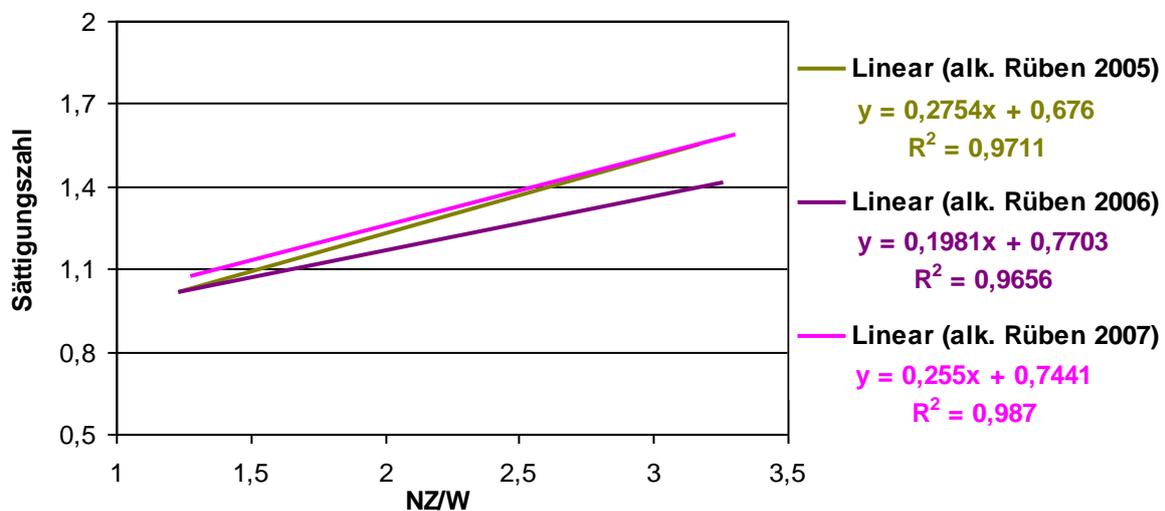
Erst nach der Filtration des Dicksaftes konnte die Nachproduktkristallisation ohne besondere Probleme durchgeführt werden. Die Analysendaten der produzierten alkalischen Melassen im Vergleich mit den konventionellen Melassen sind der Tabelle 43 zu entnehmen.

Tabelle 43: Analysendaten der alkalischen bzw. konventionellen Melasse

	Dicksaft-Filtration	TS %	Pol %	q %	pH	Farbe IE	Trübung IE
alkalisch	ja	80,4	48,4	60,2	7,9	31414	4982
	nein	78,6	54,5	69,3	8,0	32839	9844
herkömmlich Technikum	nein	79,4	49,5	62,3	9,2	37425	5238
herkömmlich ZF. X	nein	81,3	48,9	60,1	8,5	39117	-

Die Farbe der alkalischen Melassen ist, wie erwartet, niedriger als in herkömmlichen Melassen. Bei den Melassen aus den filtrierten Dicksäften ist der Trübungswert ähnlich wie bei den konventionellen. Die Konzentrierung der Trübstoffe bei dem alkalischen Verfahren ohne Dicksaftfiltration in der Melasse führt zu sehr hohen Viskositäten, wodurch der weitere Abbau der Reinheit verhindert wird.

Um die Melasse beurteilen zu können, werden Sättigungsfunktionen mit Hilfe des Polnischen Tests ermittelt. Aus der Sättigungsfunktion (Abschnitt 3.5) erhält man die Konstanten a und b . Die numerischen Werte für die Konstanten a und b hängen von der Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe in der Melasse ab. Die Sättigungsfunktionen der alkalischen Melassen aus den filtrierten bzw. unfiltrierten Dicksäften bei den Versuchen aus drei aufeinander folgenden Jahren sind der Abbildung 55 zu entnehmen.

**Abbildung 55: Sättigungsfunktion der Melassen aus alkalischen Extraktionen (2005-2007)**

Nur bei den Versuchen mit Extrakten aus dem Jahr 2007 wurde die Dicksaftfiltration durchgeführt. Sie hat offensichtlich keinen Einfluss auf die Sättigungsfunktion.

Um den Saccharoseverlust bei den alkalischen Melassen beurteilen zu können, wurden konventionelle Melassen aus dem gleichen Rübenanbaugebiet im Zeitraum 2006 bis 2008 untersucht. Die Sättigungsfunktionen dieser Melassen sind in der Abbildung 56 dargestellt. Sie unterscheiden sich nicht signifikant von denen der alkalischen Melassen.

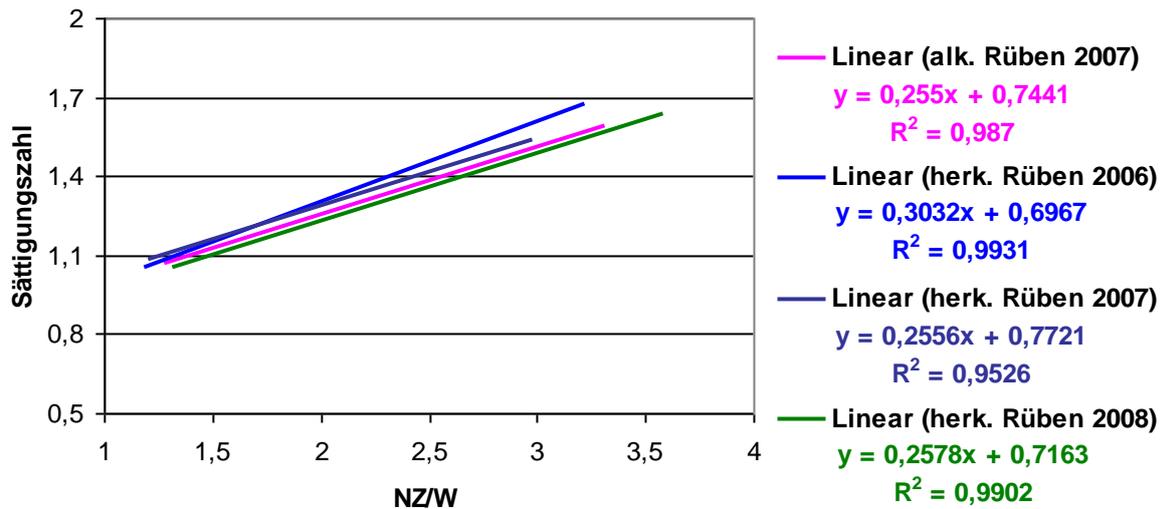


Abbildung 56: Sättigungsfunktion der Melasse aus der alkalischen Extraktion im Vergleich mit den herkömmlichen Melassen

Die Koeffizienten a und b der alkalischen Melassen liegen zwar unter dem Durchschnitt der von *Vavrinecz* (1965) angegebenen Koeffizienten. Sie weichen aber nur wenig von den Durchschnittswerten der mitteleuropäischen Melassen ab, die ebenfalls in der Tabelle 44 angeführt sind. Für das gleiche Rübenanbaugebiet wurden für die alkalischen sowie die herkömmlichen Melassen in den Jahren 2005 bis 2008 folgende Mittelwerte für a und b ermittelt.

Tabelle 44: Koeffizienten der Sättigungsfunktion

Mittelwert	a	b
konventionelle Arbeitsweise	0,2722	0,7284
alkalische Arbeitsweise	0,2483	0,7300
mitteleuropäische Melassen	0,2661	0,7403

Mit Hilfe der Koeffizienten a und b wurden mittels der von *Wagnerowski* (1962) entwickelten Gleichung:

$$q_{Mel} = \frac{a \cdot q_{NS/W} + b}{a \cdot q_{NS/W} + b + \frac{q_{NS/W}}{q_{sat, rein} \cdot y_{\ddot{u}}}} \quad [9]$$

die zu erwartenden Melassereinheiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis berechnet. Diese Werte sind in der Tabelle 45 wiedergegeben. Die Melassen aus dem Verfahren der alkalischen Extraktion besitzen aufgrund des höheren Gehalts an mehrwertigen Kationen geringfügig bessere Sättigungsfunktionen. Dies führt bei gleicher Temperatur und gleichem Nichtsaccharose/

Wasser-Verhältnis zu niedrigeren Melassereinheiten und dadurch zu höheren Ausbeuten als beim konventionellen Verfahren.

Tabelle 45: Zu erwartende Melassereinheiten (%) in Abhängigkeit von Temperatur und $q_{NS/W}$

$q_{NS/W}$	2	2,5	3	3,5	4	4,5
konventionelles Verfahren						
40°C	62,1	59,3	57,1	55,3	54,0	52,8
45°C	63,3	60,4	58,2	56,5	55,1	54,0
50°C	64,4	61,6	59,4	57,7	56,4	55,3
55°C	65,6	62,8	60,7	59,0	57,7	56,6
60°C	66,9	64,1	62,1	60,4	59,1	57,9
65°C	68,2	65,5	63,4	61,8	60,5	59,4
alkalisches Verfahren						
40°C	61,3	58,2	55,9	54,1	52,6	51,4
45°C	62,4	59,4	57,1	55,3	53,8	52,6
50°C	63,6	60,6	58,3	56,5	55,1	53,9
55°C	64,8	61,9	59,6	57,8	56,4	55,2
60°C	66,1	63,2	60,9	59,2	57,8	56,6
65°C	67,4	64,5	62,3	60,6	59,2	58,0

Dies ist aber nur dann möglich, wenn die Viskosität der Melassen mittels einer Dicksaffiltration so weit gesenkt wird, dass eine ausreichende Abtrennung der Melasse von den Zuckerkrystallen der Nachproduktmagmen gesichert ist. Die Abhängigkeit der Melassereinheiten von der Temperatur und dem Nichtsaccharose/ Wasser-Verhältnis ist für die alkalische bzw. konventionelle Melasse in der Abbildung 57 grafisch dargestellt.

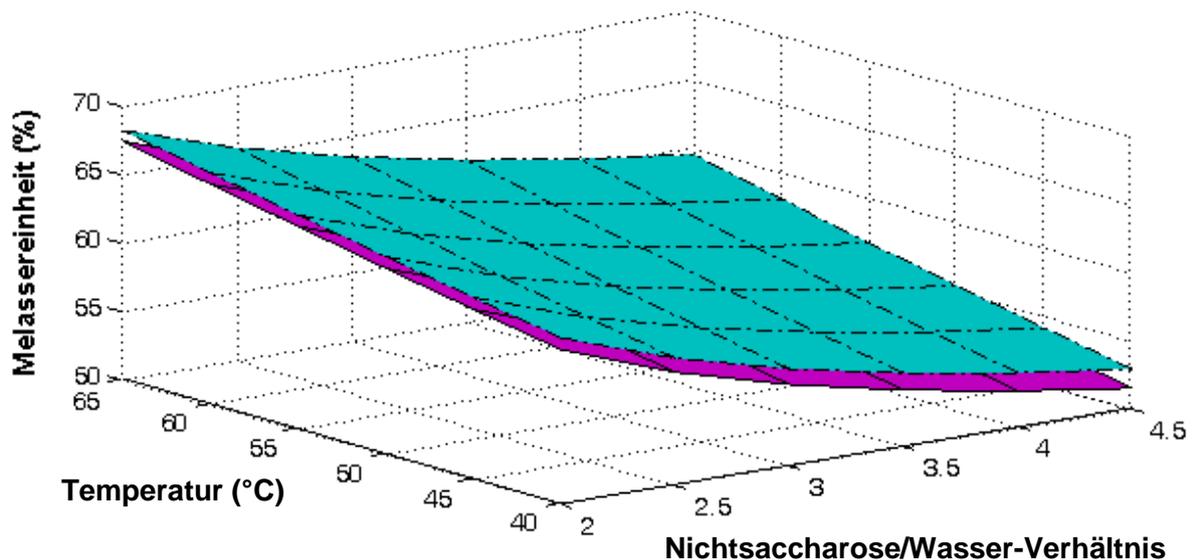


Abbildung 57: Melassereinheiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis [oben (blau) herkömmlich, unten (violett) alkalisch]

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Nachproduktarbeit bei den alkalischen Säften nach der Filtration des Dicksaftes problemlos verläuft und vergleichbar ist mit der

Arbeitsweise des konventionellen Verfahrens. Eine geringfügige Zunahme der Ausbeute ist aufgrund der niedrigeren Reinheit der alkalischen Melasse eventuell möglich.

4.9 Änderung des pH-Wertes im Lauf der Kristallisation

Die Abnahme des pH-Wertes in den alkalischen Säften ist während der Eindickung stärker als in den konventionellen Säften. Bei gleichem pH-Wert des Dünnsaftes ist nach der Eindickung der pH-Wert des alkalischen Dicksaftes um ca. 0,4 Einheiten niedriger als bei den herkömmlichen Dicksäften. Allerdings verändern sich die pH-Werte während der Kristallisation nicht mehr wesentlich. Die Veränderungen der pH-Werte beim alkalischen bzw. herkömmlichen Verfahren sind in der Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46: pH-Wert Verlauf der alkalischen bzw. herkömmlichen Säfte im Prozess

	Dünnsaft	Dicksaft	Ablauf 1	Ablauf 2	Melasse
alkalisch	9,2	8,4	8,6	8,5	7,9-8,2
herkömmlich Technikum	9,1	8,8	8,8	8,7	8,8
herkömmlich ZF. X	9,0	8,7	8,6	8,6	7,8-8,5

Die Pufferkapazität gilt als Maß für die Empfindlichkeit des pH-Wertes einer Lösung bei Säure- bzw. Basenzusatz. Die niedrigere Pufferkapazität der alkalischen Säfte spiegelt sich in den Titrationskurven in Abbildung 58 wider. Für die Einstellung des pH-Wertes auf 7,0 wurden zu den alkalischen Säften ca. 13 ml und zu den herkömmlichen Säften ca. 16,5 ml 1/28 N Salzsäure zugegeben.

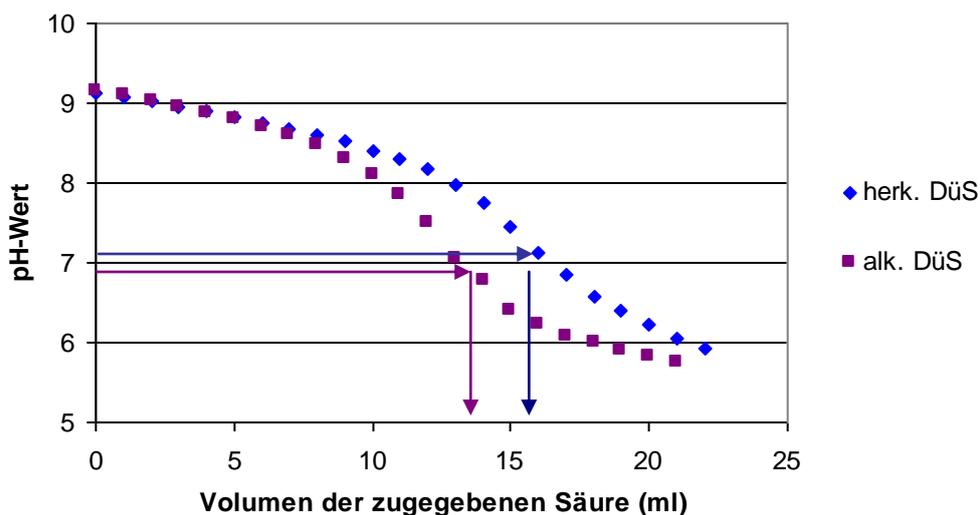


Abbildung 58: Änderung des pH-Wertes des alkalischen bzw. herkömmlichen Dünnsaftes durch Zugabe von Salzsäure (1/28 N)

Aminosäuren sind für einen großen Teil der Pufferkapazität von Zwischenprodukten der Rübenzuckerfabrikation verantwortlich. Aminosäuren sind amphoter und besitzen daher ein

starkes Puffervermögen. Eine Änderung in der Zusammensetzung der Aminosäuren kann die Pufferwirkung der Aminosäuren in den technischen Säften beeinflussen. Die Aminosäurezusammensetzung unterscheidet sich zwischen den Säften der alkalischen Extraktion und den konventionellen Dicksäften jedoch nur geringfügig (siehe Tabelle 14). Daher kann die Zusammensetzung der Aminosäuren keine Ursache für die niedrigere Pufferkapazität der alkalischen Säfte sein.

Eine der Ursachen für den größeren Abfall des pH-Wertes könnte das größere Verhältnis von Kalksalzen zum gesamten Aschegehalt im Dünnsaft sein, das durch den hohen Calciumacetatgehalt der Säfte aus der alkalischen Extraktion bedingt ist (Vukov 1972). Vukov hat den Einfluss des Asche-Kalksalz-Verhältnisses im gereinigten Saft auf den pH-Wert des Dicksaftes bei niedrigeren ($N_{AD} < 0,15$ %) und hohen ($N_{AD} > 0,15$ %) Aminostickstoffgehalten empirisch ermittelt.

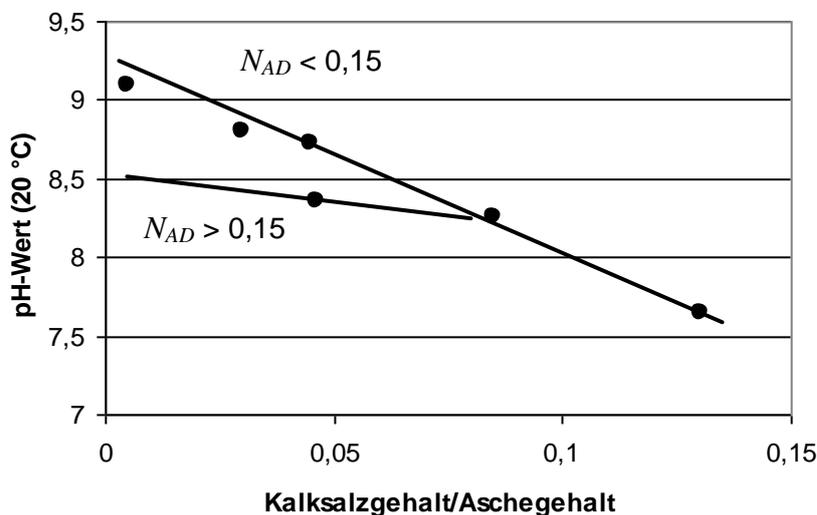


Abbildung 59: Abhängigkeit des pH-Wertes des Dicksaftes vom Verhältnis des Kalksalzgehalts zum gesamten Aschegehalt (Vukov 1972)

In der Tabelle 47 sind die analytischen Daten und die nach Vukov ermittelten pH-Werte des Dicksaftes zusammengefasst.

Tabelle 47: Gemessener Kalksalz- und Aschegehalt des Dünnsaftes und von Vukov ermittelter pH-Wert des Dicksaftes

	CaO-Gehalt (% CaO auf 100g TS)	Aschegehalt (%)	CaO/Asche	pH-Wert DiS nach Vukov
herkömmlich	0,065	2,13	0,031	8,9
alkalisch A	0,281	2,59	0,108	7,9
alkalisch B	0,292	2,60	0,112	7,9
alkalisch C	0,285	2,48	0,115	7,8

Die nach der Beziehung von Vukov ermittelten pH-Werte liegen noch tiefer als die tatsächlich gemessenen Werte. Es ist aber dennoch wahrscheinlich, dass der hohe Calciumacetatgehalt

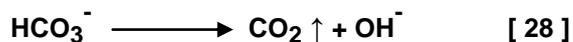
eine wesentliche Ursache für die stärkere Verringerung des pH-Werts ist, da er die Pufferkapazität des Saftes beeinflusst. Um zu überprüfen, ob die erhöhte Calciumacetatkonzentration einen Einfluss auf die Pufferkapazität hat, wurden durch Zugabe von Calciumacetat zu herkömmlichen Dünnsäften Modelldünnsäfte hergestellt. Für die Einstellung des pH-Wertes auf 7,0 wurde zu einem bestimmten Volumen des Saftes 1/28 N Salzsäure zugegeben. Der Gehalt an Calcium und Acetat des Modellsaftes und die Menge der zugesetzten Salzsäure sind in der Tabelle 48 zusammengefasst.

Tabelle 48: Zugegebene 1/28 n Salzsäure zur Einstellung auf pH 7 bei Modelldünnsäften

Ca-Gehalt (mg/100g TS)	Acetatgehalt (mg/100g TS)	ml 1/28 N Salzsäure
41	186	19,8
180	610	19,1
304	983	17,5
384	1335	13,6

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Zunahme von Calcium und Acetat die Pufferkapazität des Saftes abnimmt.

Den entscheidenden Einfluss auf die Pufferkapazität haben jedoch die Hydrogencarbonat- und Ammoniumkonzentration in den Dünnsäften. In der Verdampfstation werden beide Ionen gemäß der folgenden Gleichungen umgewandelt:



Überwiegt die Reaktion 28, so steigt der pH-Wert in der Verdampfstation an. Überwiegt aber die Reaktion 29, so sinkt er. Aufgrund des hohen Calciumgehalts im Dünnsaft ist in den Säften der alkalischen Extraktion wegen der Konstanz des Löslichkeitsproduktes der Gehalt an Hydrogencarbonat-Ionen relativ niedrig. Der Gehalt an Ammonium-Ionen entspricht aber den Konzentrationen in konventionellen Säften. Daher überwiegt in den Säften der alkalischen Extraktion die Reaktion 29, demzufolge sinkt der pH-Wert bei der Eindampfung.

Die niedrigere Pufferkapazität der alkalischen Säfte führt zu einer etwas stärkeren Abnahme des pH-Werts in der Verdampfstation. Diese Abnahme verursacht jedoch keine Schwierigkeiten im Prozess der Zuckergewinnung, zumal der pH-Wert bei der Kristallisation fast konstant bleibt.

4.10 Viskosität der alkalischen Säfte

Die Viskosität der alkalischen Dünnsäfte wurde bereits von *Rudolph* (2007) untersucht. Die Viskositäten der Dünnsäfte und Dicksäfte wurden mit einem Kapillarviskosimeter bestimmt. Eine signifikante Erhöhung der Viskosität aufgrund des hohen Ca-Gehaltes wurde nicht

festgestellt. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und dem Trockensubstanzgehalt des Dicksaftes ist in der Abbildung 60 dargestellt.

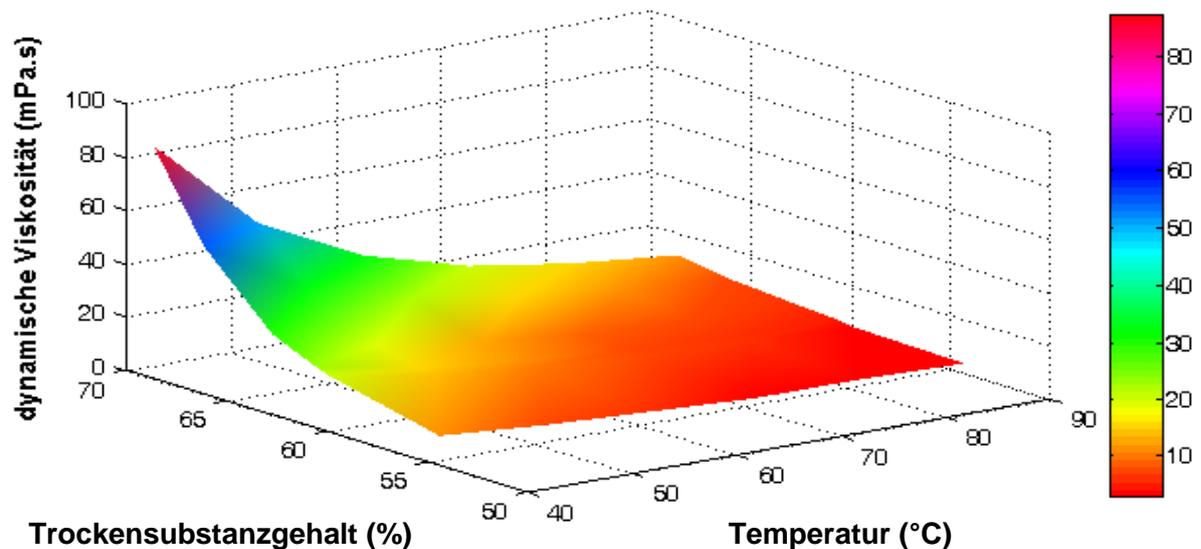


Abbildung 60: Dynamische Viskosität der Dicksäfte in Abhängigkeit von der Temperatur

Aufgrund der großen Probleme bei der Nachproduktkristallisation und der Abtrennung der Melasse in der Zentrifuge wurde die Viskosität der alkalischen Säfte im Jahr 2008 erneut untersucht. Die Messungen erfolgten mit dem Rotationsrheometer der Firma *Bohlin Instruments*. Um die Viskosität der alkalischen Säfte und Abläufe bewerten zu können, wurden gleichzeitig Messungen an konventionellen Säften mit der gleichen Apparatur durchgeführt. Ebenso wurden Dicksaft- und Ablaufproben aus der Zuckerfabrik untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den berechneten Werten nach den Literaturformeln und den Viskositätswerten der alkalischen Säfte verglichen. Ein Teil dieser Ergebnisse sind in der Tabelle 49 zusammengestellt.

Tabelle 49: Dynamische Viskosität der Dicksäfte bei verschiedenen Temperaturen (gemessen mit Rotationsrheometer und berechnet nach *Genotelle 1978* und *Christoph et al. 1998*)

dyn. Viskosität (mPa.s)		1 (alk.)	2 (herk.)	3 (alk.)	4 (herk.)	5 (alk.)	6 (alk.)	7 (herk.)
TS-Gehalt (%)		60,1	64,9	65,0	65,0	65,1	67	67
20°C	gemessen	76	160	161	176	167	251	263
	Genotelle	60	142	145	144	148	223	220
	Christoph	61	139	141	141	144	218	218
40°C	gemessen	-	-	51	55	-	71	76
	Genotelle	-	-	43	43	-	61	60
	Christoph	-	-	44	44	-	62	62
60°C	gemessen	14	22	22	24	23	28	30
	Genotelle	10	17	18	18	18	23	23
	Christoph	12	19	19	19	19	25	25
80°C	gemessen	9	12	14	14	12	16	18
	Genotelle	5	9	9	9	9	11	11
	Christoph	7	10	10	10	10	13	13

Aus der Tabelle 49 lässt sich ableiten, dass die mit dem Rotationsrheometer gemessenen Viskositäten bei den alkalischen bzw. konventionellen Dicksäften zum Teil größere Abweichungen zu den berechneten Werten aufweisen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Viskosität immer von den Randbedingungen der Probenbeanspruchung abhängt (*Christoph et al.* 1998). Da bei den berechneten Werten jeglicher Hinweis auf die Messmethodik fehlt, ist ein eindeutiger Vergleich daher nicht möglich.

Die Tabelle 49 zeigt, dass die gemessenen Viskositäten der alkalischen Dicksäfte zwischen den gemessenen Viskositäten der herkömmlichen Dicksäfte und den berechneten Werten liegen. Daraus folgt, dass die Viskositäten der Dicksäfte aus den Säften der alkalischen Extraktion im normalen Bereich liegen. Die alkalischen Säfte neigen jedoch zu einer sehr hohen Trübstoffbildung während der Eindampfung. Dies wurde im Abschnitt 4.4.3 diskutiert. Um die gebildeten Trübstoffe bei den alkalischen Säften zu entfernen, wurden die Säfte nach der Eindickung bei einem TS-Gehalt von ca. 60 % filtriert.

Tabelle 50: Dynamische Viskosität der alkalischen Dicksäfte vor und nach der Filtration

dyn. Viskosität (mPa.s)	alkalischer DiS A		alkalischer DiS B		alkalischer DiS C	
	unfilt.	filt.	unfilt.	filt.	unfilt.	filt.
TS (%)	49,4	49,3	60,5	60,1	65,3	65,1
20°C	17	17	73	76	166	167
40°C	7	8	25	23	57	59
60°C	6	6	14	14	23	23
80°C	4	4	8	9	13	12

Die Viskosität des eingedickten Saftes wurde vor und nach der Filtration untersucht. Aus der Tabelle 50 ist zu entnehmen, dass sich die Viskosität der Dicksäfte vor und nach der Filtration nicht wesentlich verändert. Die geringen Differenzen zwischen den Dicksaftviskositäten vor und nach der Filtration beruhen auf kleinen Unterschieden des Trockensubstanzgehaltes. Allerdings haben weitere Untersuchungen gezeigt, dass die Filtration die Viskosität der Abläufe stark beeinflusst.

4.10.1 Viskosität der Abläufe

Die Viskosität der alkalischen Abläufe wurde mit dem Rotationsrheometer gemessen. Die gemessenen Viskositäten der Abläufe weisen große Abweichungen zu den berechneten Werten auf. Um die Viskosität der alkalischen Abläufe beurteilen zu können, wurde parallel zu den alkalischen Abläufen die Viskosität der konventionellen Abläufe mit der gleichen Messmethodik gemessen. Auch diese Ergebnisse zeigen zum Teil große Abweichungen von den berechneten Werten nach den Literaturformeln. Diese Abweichungen sind zum großen Teil auf die unterschiedliche Messmethodik zurückzuführen. Generell wurden unabhängig vom Extraktionsverfahren (konventionell oder alkalisch) bis zu 50 % höhere Viskositäten

gemessen. Abläufe des alkalischen Verfahrens haben höhere Abweichungen von den berechneten Werten als die konventionellen Abläufe.

Der 1. Ablauf hatte eine Reinheit von 88-89 %. In der Abbildung 61 wird die gemessene dynamische Viskosität des ersten Ablaufs beim alkalischen Verfahren mit den berechneten Werten nach *Genotelle* sowie gemessenen Viskositäten des konventionellen Ablaufs verglichen. Die orange Linie ist die nach *Genotelle* (1978) berechnete Viskosität bei gleichem TS-Gehalt und gleicher Reinheit. Um die Viskositätswerte im Temperaturbereich 20-80 °C zeigen zu können, wurde die Ordinate in diesem Diagramm logarithmisch geteilt. Es ist gut zu erkennen, dass bei dem alkalischen Ablauf höhere Viskositäten als beim konventionellen Ablauf gemessen wurden. Beide Abläufe liegen aber über den berechneten Werten.

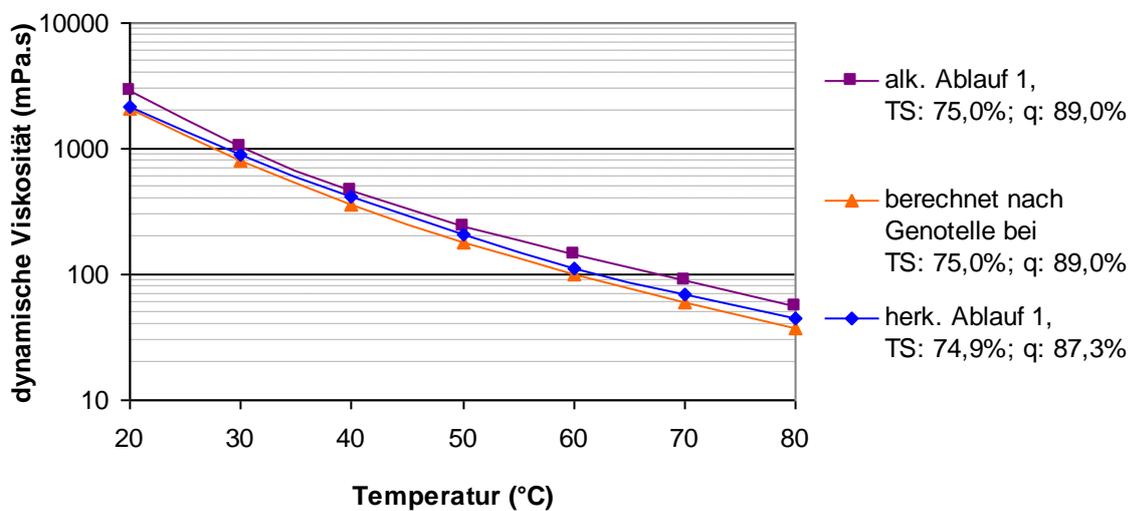


Abbildung 61: Dynamische Viskosität der 1. Abläufe im Temperaturbereich 20-80 °C gemessen und nach *Genotelle* (1978) berechnet

Die Viskosität des alkalischen Ablaufs aus der 2. Kristallisationsstufe ist in der Tabelle 51 mit den berechneten Viskositäten nach *Genotelle* und den gemessenen Viskositäten des konventionellen Ablaufs 2 verglichen. Der konventionelle Ablauf hat einen Trockensubstanzgehalt von 79,5 %. Theoretisch muss die Viskosität des 2. Ablaufs mit dem TS-Gehalt von 79,5 % im gesamten Temperaturbereich höher sein als die Viskosität des 2. Ablaufs mit einem TS-Gehalt von 78,6 %. Dagegen zeigen die Ergebnisse in der Tabelle 51, dass beim Ablauf 2 aus dem alkalischen Verfahren mit niedrigerem Trockensubstanzgehalt gleiche bzw. höhere Viskositäten als beim konventionellen Ablauf 2 gemessen wurden. Allerdings verringern sich die Differenzen mit steigender Temperatur. Im gesamten Temperaturbereich ist die Viskosität des 2. Ablaufs aus dem alkalischen Verfahren ebenfalls größer als die berechneten Viskositäten bei gleichem Trockensubstanzgehalt und gleicher Reinheit.

Tabelle 51: Vergleich der dynamischen Viskosität des 2. Ablaufs beim alkalischen Prozess mit dem 2. Ablauf aus dem konventionellen Prozess

Ablauf 2	herkömmlich	alkalisch	berechnet nach Genotelle
Reinheit (%)	76,2	77,3	77,3
TS (%)	79,5	78,6	78,6
Temperatur (°C)	dynamische Viskosität (mPa.s)		
20	8418	10655	7604
30	2920	3048	2579
40	1190	1255	1031
50	752	589	470
60	395	313	237
70	201	185	131
80	110	112	77

In der Tabelle 40 ist die Zusammensetzung des alkalischen bzw. konventionellen Ablaufs wiedergegeben. Es ist hier deutlich zu sehen, dass der Ca-Gehalt in den alkalischen Säften mindestens viermal höher als im konventionellen Ablauf ist. Dies kann nach Literaturangaben die Viskosität des Saftes erhöhen (*Drago 1967*). Da die Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe mit Ausnahme von Calciumacetat nur geringfügige Unterschiede aufweist, sind die Differenzen wahrscheinlich auf den hohen Trübstoffgehalt der Dicksäfte aus der alkalischen Extraktion zurückzuführen.

Zusammenfassend zeigen die 1. und 2. Abläufe beim alkalischen Prozess höhere Viskositäten als beim herkömmlichen Verfahren. Die Viskosität wird bei Temperaturen unter 50 °C besonders stark beeinflusst. In der Zuckerindustrie liegen die Temperaturen beim Zentrifugieren deutlich über 50 °C und die Scherbeanspruchung ist wesentlich höher. Beide Faktoren senken die in diesem Prozessschritt vorliegenden Viskositäten deutlich, so dass keine Probleme bei der Verarbeitung der 1. und 2. Kristallisationsstufe zu erwarten sind.

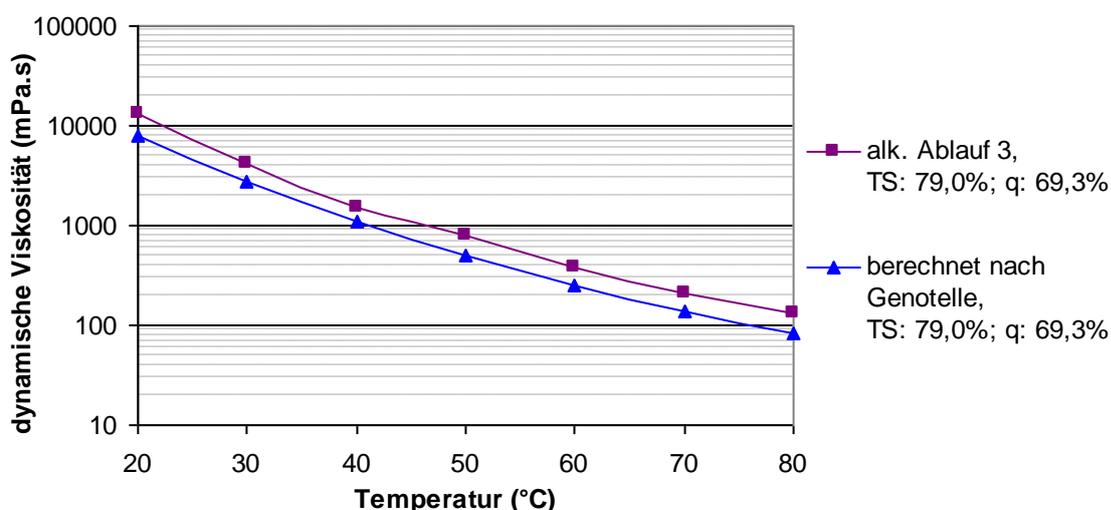


Abbildung 62: Dynamische Viskosität des 3. Ablaufs (gemessen beim alkalischen Ablauf und berechnet nach *Genotelle 1978*)

In Abbildung 62 ist der Viskositätsverlauf des 3. Ablaufs, der Melasse, beim alkalischen Prozess ohne Dicksaffiltration im Temperaturbereich 20 bis 80 °C dargestellt. Zum Vergleich wurden die Viskositätswerte für gleichen Trockensubstanzgehalt und gleiche Reinheit nach *Genotelle* berechnet. Die gemessenen Viskositäten des Ablaufs 3 sind, ebenso wie bei den ersten und zweiten Abläufen, deutlich höher als die berechneten Werte. Obwohl der alkalische 3. Ablauf eine Reinheit von 69 % besitzt, wurden bei dem alkalischen Ablauf 3 ähnliche Viskositäten wie bei der konventionellen Melasse mit einer Reinheit von 60 % gemessen. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei dem Verfahren der alkalischen Extraktion eine Melassereinheit von 60 % mit einem dreistufigen Kristallisationsschema ohne Dicksaffiltration nicht möglich ist. Die Kristallisation verläuft zwar in der ersten und zweiten Kristallisationsstufe problemlos. Die Reinheit des Saftes wird wunschgemäß in zwei Stufen auf 78 bis 76 % abgebaut. Jedoch ist ein Reinheitsabbau bis zu einer Melassereinheit von 60 % in der dritten Kristallisationsstufe nicht möglich. Die hohe Viskosität senkt die Kristallisationsgeschwindigkeit erheblich und verhindert eine Abtrennung der Melasse von den Kristallen.

4.10.2 Einfluss des Calciumgehalts auf die Viskosität der Melasse

Die alkalischen Säfte besitzen einen hohen Calciumacetatgehalt. Im Lauf der Kristallisation wird das Calcium in den Abläufen angereichert. Die Melasse beim alkalischen Prozess besitzt den höchsten Calciumgehalt. Um den Einfluss des höheren Calciumacetatgehalts auf die Viskosität zu untersuchen, wurde der Melasse aus einer Zuckerfabrik Calciumacetat zugesetzt. Um alle Calciumacetatkristalle aufzulösen, wurden die Proben 10 Stunden bei 80 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser wurde die Erhöhung des Trockensubstanzgehalts zurückgesetzt. Die Viskosität der Proben wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 63 dargestellt.

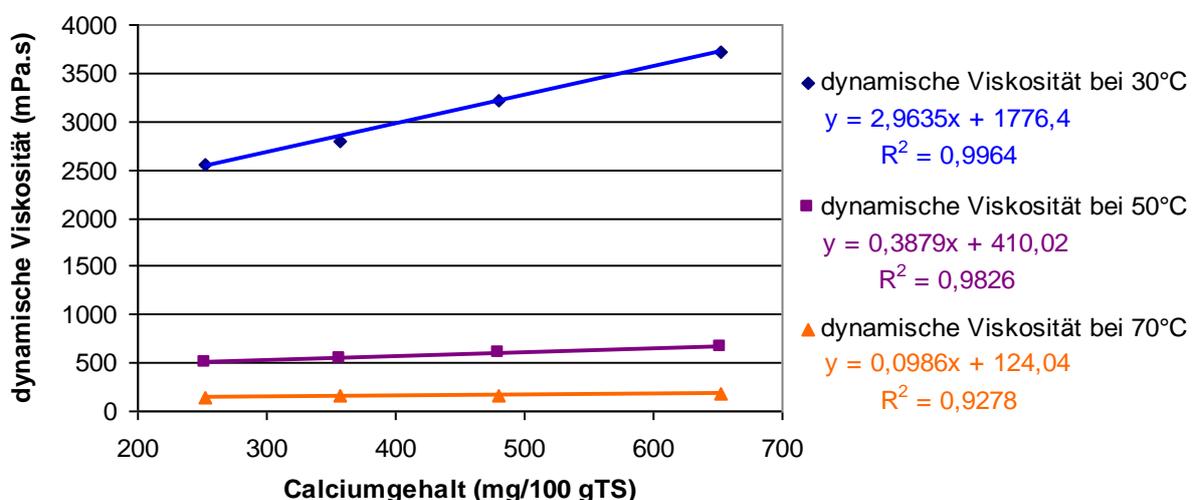


Abbildung 63: Abhängigkeit der Viskosität der Melasse vom Calciumgehalt

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Viskosität der Melasse mit steigendem Calciumgehalt annähernd linear zunimmt. Die konventionelle Melasse besitzt einen Calciumgehalt von ca. 250 mg/100 g TS. Eine Verdoppelung dieses Gehaltes erhöht die Viskosität der Melasse bei 50 °C um ca. 100 mPa.s. Die alkalische Melasse hat einen Gehalt an Calcium von ca. 1000 mg/100 g TS. Theoretisch erhöht dieser Calciumgehalt die Viskosität der Melasse bei 50 °C um 300 auf ca. 800 mPa.s. Die Versuche zeigen deutlich, dass die Viskosität der technischen Saccharoselösungen linear vom Calciumgehalt abhängig ist. Allerdings nimmt dieser Einfluss mit steigender Temperatur ab. Man kann daraus schließen, dass die Schwierigkeiten bei der Nachproduktkristallisation nur teilweise auf den hohen Calciumacetatgehalt zurückzuführen sind.

4.10.3 Einfluss der Filtration des Dicksaftes auf die Ablaufviskosität

Es ist anzunehmen, dass nicht nur der hohe Calciumgehalt des Dicksaftes aus der alkalischen Extraktion, sondern auch der hohe Trübstoffgehalt die Kristallisation erheblich erschwert. Daher wurde auch der filtrierte Dicksaft in einem dreistufigen Kristallisationsverfahren verarbeitet. Obwohl die Viskosität des Dicksaftes nach der Filtration nur geringfügig abnahm, erfolgte der Reinheitsabbau bis zu einer Melassereinheit von 60 % problemlos. Zurückzuführen ist dies auf die Verringerung der Melasseviskosität, die durch die Entfernung der Trübstoffe mit Hilfe der Dicksaftfiltration bewirkt wird. In der Tabelle 52 werden die dynamischen Viskositäten der 1. Abläufe aus der Kristallisation des nicht filtrierten bzw. filtrierten Dicksaftes verglichen. Aufgrund der unterschiedlichen Trockensubstanzgehalte der Abläufe ist ein direkter Viskositätsvergleich nicht möglich. Deswegen wurde die Viskosität jeweils bei gleichem Trockensubstanzgehalt und gleicher Reinheit nach *Genotelle* (1978) berechnet. Eine Abweichung der Messwerte von den Literaturangaben war zu erwarten. Die Abweichung gilt für die Messungen der alkalischen bzw. der herkömmlichen Säfte.

Tabelle 52: Dynamische Viskosität der 1. Abläufe aus dem alkalischen bzw. herkömmlichen Verfahren ohne und mit Dicksaftfiltration

dynamische Viskosität (mPa.s)		herkömmlich	alkalisch	herkömmlich	alkalisch
		ohne Dicksaftfiltration		mit Dicksaftfiltration	
	TS-Gehalt %	74,9	74,2	73,1	72,5
30 °C	gemessen	917	1236	551	475
	berechnet	772	618	451	380
	Abweichung (%)	19	100	22	25
50 °C	gemessen	219	281	138	126
	berechnet	176	148	115	100
	Abweichung (%)	24	90	20	26
70 °C	gemessen	67	89	52	46
	berechnet	58	50	41	37
	Abweichung (%)	16	77	25	25

Die Viskosität des alkalischen Ablaufs aus dem nicht filtrierten alkalischen Dicksaft weist eine viel größere Abweichung auf als die Viskosität des herkömmlichen Ablaufs 1. Erst nach der Filtration des Dicksaftes zeigt der alkalische Ablauf ähnliche Abweichungen wie der herkömmliche Ablauf. Die Abnahme der Viskosität des Ablaufs aus der Kristallisation des alkalischen Dicksaftes ist aufgrund der Dicksaffiltration deutlich zu erkennen. Ebenso weist die Melasse des alkalischen Extraktionsverfahrens bei Anwendung der Dicksaffiltration trotz ihres hohen Calciumacetatgehalts keine nennenswerte Erhöhung der Viskosität im Vergleich zu herkömmlichen Melassen auf. Dieser Sachverhalt ist in Tabelle 53 dargestellt.

Tabelle 53: Abhängigkeit der Viskosität der alkalischen Melasse von der Temperatur beim Verfahren mit Dicksaffiltration

Verfahren	Rüben Jahrgang	Melassereinheit	TS-Gehalt	dynamische Viskosität (mPa.s)		
				30°C	50°C	70°C
alkalisch	2007	60,2	79,9	4036	710	221
herkömmlich	2007	60,3	80,2	3909	702	207
	2008	60,1	79,9	4010	742	242

Die Angleichung der Viskosität bei den Melassen aus den filtrierten Dicksäften an die üblichen Werte ist nicht in erster Linie auf die Verringerung des Kationengehalts zurückzuführen, da dieser sich durch die Filtration nur geringfügig ändert. Die diesbezüglichen Angaben sind in der Tabelle 54 zusammengestellt.

Tabelle 54: Zusammensetzung des alkalischen Dicksafts vor und nach der Filtration und des alkalischen Ablaufs der ersten Kristallisationsstufe aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft

mg/100g TS	Dicksaft		Ablauf 1	
	vor Filtration	nach Filtration	ohne DiS-Filt.	mit DiS-Filt.
Ca	179	161	376	342
Mg	<10	<10	15	<10
Na	42	35	118	99
K	313	289	1157	976
Trübung (IE)	569	91	2053	580
TS (%)	60,9	60,8	74,2	72,5
°S	57,4	57,6	64,8	62,9
Reinheit (%)	94,2	94,8	87,3	86,8

Der entscheidende Grund für die Verringerung der Viskosität ist die Entfernung der Trübstoffe mittels Filtration. Ohne Filtration des Dicksaftes werden diese Stoffe in den Kristallisationsabläufen angereichert. Sie erhöhen die Viskosität der Melasse so weit, dass eine Abtrennung der Melasse von den Kristallen mit Hilfe von Zentrifugen nicht möglich ist. Ebenso verursacht die Erhöhung der Viskosität eine Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit der Saccharose. Dadurch wird kein weiterer Reinheitsabbau stattfinden und die erwünschte Melassereinheit kann nicht erreicht werden.

Wenn jedoch beim Verfahren der alkalischen Extraktion der Dicksaft fein filtriert wird, treten bei der Kristallisation keine nennenswerten Schwierigkeiten auf. Es kann Weißzucker mit guter Qualität und Melasse mit niedriger Reinheit produziert werden.

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung von Verfahren, die eine qualitätsgerechte Zuckerproduktion aus elektroporierten Rüben ermöglichen. Der alkalisch gewonnene Extrakt aus den elektroporierten Rüben unterscheidet sich in der Zusammensetzung erheblich von dem der herkömmlichen Extraktion. Die Auswirkungen dieser geänderten Zusammensetzung auf den gesamten Prozess wurden untersucht.

Mittels Extraktreinigungsversuchen wurde das von *Rudolph* (2008) modifizierte Verfahren zur Reinigung der alkalischen Extrakte optimiert. Diese Versuche haben zusammenfassend gezeigt, dass die Qualität des Dünnsaftes mit den normalen Maßnahmen (z.B. Alkalitäts- und Aufenthaltszeiterhöhung) nicht wesentlich beeinflusst werden kann. Mittels Modifikation des Extraktreinigungsverfahrens kann die Trübung im Dicksaft nicht im erforderlichen Maß reduziert werden. Die zweckmäßigste Lösung des Problems ist der Einsatz einer Anschwemmfiltration des Dicksafts.

In verschiedenen Zwischen- und Endprodukten der Zuckerindustrie wurden Trübungsmessungen durchgeführt. Dabei wurden die Trübungen mit zwei grundsätzlich unterschiedlichen Messgeräten ermittelt:

- mit einem Spektrophotometer nach der *ICUMSA*-Methode
- mit einem Trübungsmessgerät mittels Streulichtphotometrie

Aus den Ergebnissen ist ein lineares Verhältnis der Trübung im Zucker mittels Spektrophotometrie zu der Trübung mittels Streulichtphotometrie zu erkennen. Das lineare Verhältnis zwischen den beiden Messmethoden und das hohe Bestimmtheitsmaß zeigen, dass mit beiden Methoden die Trübung gut erfasst werden kann. Offensichtlich treten aber besonders große Differenzen bei der Bestimmung der Trübung in Dicksäften auf. Mittels Spektrophotometrie wurden keine Trübungswerte unter 100 IE gemessen, obwohl *NTU*-Werte nahe Null ermittelt wurden. Das zeigt die Mängel der Übernahme der *ICUMSA*-Methode für die Bestimmung der Zuckertrübung für die Trübungsmessung im Dicksaft.

In umfangreichen Vergleichsversuchen mit Säften aus der alkalischen Extraktion und herkömmlich hergestellten Säften wurde der Einfluss verschiedener Saftreinigungsparameter auf die Farbe und Trübung im kristallisierten Zucker ermittelt. Dabei konnte der schon lange bekannte lineare Zusammenhang zwischen der Farbe im Dicksaft und der Farbe im Zucker bestätigt werden. Es besteht aber auch ein linearer Zusammenhang zwischen der Trübung im Dicksaft und der Trübung des Zuckers. Der alkalische Dünnsaft hat ein höheres Farbbildungspotenzial während der thermischen Belastung. Dies verursacht aber keine Probleme bei der Weiterverarbeitung des Saftes, da die Anfangsfarbe des Dünnsaftes sehr niedrig ist.

Die Thermostabilität der alkalischen Säfte wurde in 3 Versuchsreihen untersucht:

- Thermische Belastung des Dünnsaftes ohne Wasserverdampfung (90 °C bis 130 °C)
- Eindickung des Saftes unter Vakuum bei 60 °C
- Eindickung des Saftes unter realen Bedingungen

Die Ergebnisse zeigen eine lineare Abhängigkeit der Farbbildung von der Zeit. Sie bestätigen den exponentiellen Zusammenhang zwischen Temperatur und Farbbildung. Eine stärkere Farbzunahme ist bei den alkalischen Säften zu erkennen. Zur Untersuchung der Farbbildung wurde die von *Vukov et al.* (1981) publizierte Methode der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeiten eingesetzt. Die Z-Parameter ergeben sich für das Temperaturintervall von 110 °C bis 130 °C bei den alkalischen Säften zu $Z=24$ K und bei konventionellen zu $Z= 20$ K. Dies ist durch die niedrigere Aktivierungsenergie der Farbbildung bei den alkalischen Säften bedingt.

Die konventionellen Säfte zeigen bei den Versuchen mit thermischer Belastung die zu erwartende niedrige Trübungsbildung. Dagegen ist die Trübungsbildung der alkalischen Säfte extrem hoch. Diese Säfte bilden bereits während einer thermischen Belastung ohne Wasserverdampfung außerordentlich große Trübstoffmengen, welche die Weiterverarbeitung der Säfte stark erschweren. Bei schneller Eindickung des Dünnsaftes bei niedrigerer Temperatur wurde keine Abhängigkeit der Trübung von der Konzentration beobachtet. Die Aktivierungsenergie für die Trübungsbildung der alkalischen Säfte ist unter Berücksichtigung der Messfehler der Aktivierungsenergie der Trübungsbildung in konventionellen Säften sehr ähnlich und liegt in der Größenordnung von 40 bis 85 kJ/mol, die für viele biochemische Reaktionen charakteristisch ist. Es können daher aus diesen Berechnungen keine Schlussfolgerungen zum Mechanismus der Trübungsbildung hergeleitet werden. Allerdings scheint die Ursache der Trübstoffbildung in beiden Säften vergleichbar zu sein. Zur Quantifizierung der Trübungsbildung in ihrer Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur wurde die Methode der äquivalenten Wärmeeinwirkungszeit weiterentwickelt. Für das Temperaturintervall von 110°C bis 130°C wurde ein Z-Parameter von $Z=42$ K berechnet.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen zur Thermostabilität der alkalischen Säfte gezeigt, dass die alkalischen Säfte während der Eindickung in der Verdampfstation eine gute Farbstabilität aufweisen. Im Gegensatz dazu bilden sich in den alkalischen Säften große Trübstoffmengen. Die Trübstoffe führen zu einer unzureichenden Zuckerqualität und zu erheblichen Viskositätssteigerungen in den Muttersirupen der Kristallisation. Wahrscheinlich ist auch der hohe Gehalt an Calcium der Hauptgrund für die rasante thermische Trübungsbildung in den alkalischen Säften. Allerdings konnte die genaue Zusammensetzung der Trübstoffe im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Der mittlere Durchmesser der

Trübstoffe im alkalischen Dicksaft ist zwar größer als der im herkömmlichen Dicksaft. Aber er liegt immer noch in dem Bereich, in dem keine einfache Abtrennung ohne Filterhilfsmittel möglich ist. Die Abtrennung kann mittels Anschwemmfiltration realisiert werden. Die Trübung des alkalischen Dicksafts nach der Filtration nimmt bei der Lagerung wieder zu. Der Calciumgehalt des Dicksafts ist bei dem alkalischen Verfahren nach der Filtration immer noch hoch, was zu einer weiteren Trübungsbildung wegen der Überschreitung der Löslichkeit von Calciumsalzen im Lauf der Lagerung führt. Daher muss nur der Teil des Dicksafts filtriert werden, der gleich verarbeitet wird.

Die Untersuchungen des Belagbildungspotenzials der alkalischen Säfte zeigen entgegen den Erwartungen eine Verringerung der Belagbildung bei der Eindampfung der alkalischen Säfte im Vergleich mit den konventionellen Säften. Obwohl der Calciumgehalt bei alkalischen Säften sehr hoch ist, sind jedoch die Belagmengen nach gleicher Versuchsdauer bei alkalischen Säften viel geringer. Dies ist auf die gute Löslichkeit von Calciumacetat zurückzuführen. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Belagbildung von der Zeit zeigt, dass die Belagmenge mit der Zeit linear zunimmt und die Wachstumsgeschwindigkeit des Belags auch beim herkömmlichen Saft größer als beim alkalischen Saft ist. Die Auswertung zeigt deutlich, dass die Belagmenge der alkalischen Säfte nach der Kampagne nur ca. 30 % der Belagmenge der herkömmlichen Säfte beträgt. Die alkalischen Säfte bilden auch in der zweiten Stufe der Eindampfung weniger Belag als die konventionellen Säfte. Die Verringerung des k-Werts bei herkömmlichen Säften ist entgegen den Erwartungen wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Säften der alkalischen Extraktion. Eventuell kann bei Anwendung der alkalischen Extraktion auf den Einsatz von Belagsinhibitoren ganz verzichtet werden.

Die Kristallisationsversuche zeigen, dass bei der alkalischen Extraktion Zucker mit wesentlich höheren Trübungswerten erzeugt werden als beim klassischen Verfahren der Zuckergewinnung. Eine Melassereinheit von 60 % ist ebenso aufgrund der hohen Viskosität nicht zu erreichen. Mit Hilfe einer Dicksaffiltration können sowohl die Trübungswerte im Weißzucker als auch die Viskositätswerte in der Melasse auf das normale Niveau zurückgeführt werden. Eine Senkung der Melassereinheit auf 60 % ist dann ohne besondere Probleme möglich. Die Qualität des bei dem alkalischen Verfahren hergestellten Zuckers ist erst nach der Dicksaffiltration akzeptabel und mit der Qualität des herkömmlichen Zuckers vergleichbar.

Die alkalische Extraktion hat im Vergleich zum herkömmlichen Verfahren viele Vorteile, die in der Kombination mit der Elektroporation realisiert werden können. Das entwickelte Verfahren ermöglicht, den Zuckergewinnungsprozess zu modifizieren und die kommerziellen Vorteile einer alkalischen Extraktion großtechnisch zu nutzen.

6 Formelzeichen und Indizes

Symbol	Große	Einheit
a	Vavrinecz-Konstante	-
b	Vavrinecz-Konstante	-
c	Vavrinecz-Konstante	-
d'	Größenkennwert	μm
D_{KF}	Durchmesser des Kristallfußes	mm
$D_{Kr,WZ}$	Durchmesser des Endproduktkristalls	mm
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
F_{Anfang}	Anfangsfarbe des Dünnsaftes	IE
$F_{IE,theor}$	theoretische Farbe	IE
g	Fallbeschleunigung	m/s^2
k_F	kinetische Konstante der Farbbildung	IE/min
$k_{F,100}$	Farbzunahme bei 100 °C in einer Minute	IE/min
$k_{F,theor}$	theoretische Farbzunahme	IE/min
$k_{F,\vartheta}$	Farbzunahme bei der Temperatur ϑ in einer Minute	IE/min
k_{oB}	Wärmedurchgangskoeffizient für belagfreie Heizfläche	$\text{W/m}^2\cdot\text{K}$
k_{mB}	Wärmedurchgangskoeffizient der Heizfläche mit Belag	$\text{W/m}^2\cdot\text{K}$
k_{Tr}	Kinetische Konstante der Trübungsbildung	IE/min
$k_{Tr,100}$	Trübungszunahme bei 100 °C in einer Minute	IE/min
$k_{Tr,\vartheta}$	Trübungszunahme bei der Temperatur ϑ in einer Minute	IE/min
q	Reinheit	%
q_{Mel}	Melassereinheit	%
$q_{NS/W}$	Nichtsaccharose/Wasser- Verhältnis	-
$q_{S/W}$	Saccharosegehalt	%
$q_{S/W,sat}$	Sättigungskonzentration	g S/100 g
$q_{sat, rein}$	Löslichkeitszahl der reinen Saccharoselösung	-
$q_{sat, technisch}$	Löslichkeitszahl der technischen Saccharoselösung	-
Q	Wärmestrom	kW
$m_{Kr,KF}$	Masse des Kristallfußes	kg
$m_{Kr,WZ}$	Masse der Kristalle im Magma	kg
n	Drehzahl	U/s
N	Gleichförmigkeitskoeffizient	-

N_{AD}	Aminostickstoffgehalt	%
r_i	Innenradius der Zentrifuge	m
R	Wärmedurchgangswiderstand	m ² .KW
R	Universelle Gaskonstante	J/mol.K
t	Erhitzungsdauer	min
t_e	äquivalente Wärmeeinwirkungszeit	min
T	Temperatur, Absolut	K
Tr_{Anfang}	Anfangstrübung des Dünnsaftes	IE
TS	Trockensubstanzgehalt	%
$w_{s,rein}$	Löslichkeit der reinen Saccharoselösung	g S/100 g
y_{sat}	Sättigungszahl	-
$y_{\ddot{u}}$	Übersättigung	-
Z	Vukov-Konstante	K
z	Trennfaktor	-
α_D	Wärmeübergangskoeffizient auf der Dampfseite	W/m ² .K
α_L	Wärmeübergangskoeffizient auf der Lösungsseite	W/m ² .K
ΔF	Farbbildung	IE
$\Delta \mathcal{G}_n$	nutzbare Temperaturdifferenz	K
δ_B	Dicke des Belages	m
δ_W	Dicke des Rohrwerkstoffs	m
φ	Volumenanteil der Kristallphase	%
φ_{max}	maximaler Volumenanteil der Kristalle	%
η_{Ma}	Viskosität des Magmas	Pa.s
η_{MS}	Viskosität des Muttersirups	Pa.s
\mathcal{G}	Temperatur	°C
λ_B	Wärmeleitfähigkeit des Belages	W/m.K
λ_W	Wärmeleitfähigkeit des Rohrwerkstoffs	W/m.K
ω	Winkelgeschwindigkeit	s ⁻¹

7 Literaturverzeichnis

- Arndt, E.; Cronewitz, Th.; Peschke, W.; Schiweck, H. (1971): Verfahren zur Verringerung der Zuckerverluste in der Melasse durch Zugaben einer die Viskosität der Melasse erniedrigenden Substanz, insbesondere Harnstoff, DE 17 67 925 A1, Südzucker AG
- Athenstedt, M. (1961): Über die Zersetzung der Saccharose in alkalischer Lösung, Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Zuckerindustrie
- Augustin, W.; Bohnet, M. (1994): Einfluss des pH-Wertes auf die Verschmutzung von Wärmetauschern, Wärme- und Stoffübertragung, Springer-Verlag, S. 33 – 39
- Bagherzadeh, A. (2007): Vierter Zwischenbericht, Kampagne-Bericht 2007, internes Arbeitsmaterial, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, Fachbereich Lebensmittelverfahrenstechnik
- Baloh, T. (1976): Wärmedurchgang durch belegte Flächen, Zuckerindustrie 26, Nr. 2, S. 141-145
- Bertuzzi, S. (1997): Überwachung der Klarheit des Filtrats der 2. Carbonatation mit einem Prozesstrübungsmesser, Ind. Sac. Ital. 90, S. 75-78, Abstrakt in Zuckerindustrie 123 (1998), Nr. 5, S. 412
- Bohnet, M. (1985): Fouling von Wärmeübertragungsflächen, Chemie Ingenieur Technik 57, S. 24-36
- Böttger, S. (1951): Betrachtungen über Inkrustationen in der Verdampfstation und deren Verwendung, Zucker 10, S. 212-218
- Breitung, H. (1956): Über die Viskosität technischer Zuckerlösungen, Zuckerindustrie 6, Nr.4, S. 185-193, Nr. 5, S. 254-260
- Bresler, W. (1900): Zur Löslichkeit von Calciumoxalat in Zuckerlösungen, Die Deutsche Zuckerindustrie 25, S. 439
- Brieghel-Müller, A; Brüniche-Olsen, H. (1953): Neue Gesichtspunkte zur zweiten Saturation, Zucker 6, S. 443-446
- Brons, N. (1999): Bericht aus der Kampagne 1998- Rheinisch-Westfälischer Zweigverein, Zuckerindustrie. 124, Nr. 5, S. 368-377
- Bruhns, M. (1996): Fließverhalten von Zuckerkristallsuspensionen und Wärmeübergang bei der Zucker-Verdampfungskristallisation bei kleinen Temperaturgefällen, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin
- Bruijn, J.M. de; Struijs, J.L.M.; Bout-Diederens, M.E.F. (1999): Sucrose degradation and color formation, Zuckerindustrie 124, Nr. 1, S. 28-33
- Bubnik, Z.; Kadlec, P.; Urban, D.; Bruhns, M. (1995): Sugar Technologists Manual, Chemical and Physical Data for Sugar Manufacturers and Users, Verlag Dr. Albert

Bartens, Berlin

- Buchholz, K.; Bruhns, M. (1995): Über die Kampagne 1994/95 und neuere technische Entwicklungen, Zuckerindustrie 120, Nr. 5, S. 355-374
- Buchholz, K.; Schliephake, D. (1988): Über die Kampagne 1987 und neuere technologische Entwicklungen, Zuckerindustrie 113, Nr. 5, S. 361-379
- Buchholz, K.; Schliephake, D. (1989): Über die Kampagne 1988 und neuere technologische Entwicklungen, Zuckerindustrie 114, Nr. 4, S. 275-290
- Buchholz, K.; Schliephake, D. (1991): Über die Kampagne 1990 und neuere technische Entwicklungen, Zuckerindustrie 116, Nr. 5, S. 403-420
- Buchholz, K.; Tarrach, R.; Bliesener, K.-M. (1986): Chemische Aspekte der mechanischen Schnitzelentwässerung, Zuckerindustrie 111, Nr. 1, S.23-37
- Buchholz, K.; Thielecke, K. (1994): Beurteilung der Saftreinigung der Zuckerfabrik Könnern, Institut für Technologie der Kohlenhydrate an der TU Braunschweig
- Buczys, R. (1997): Precipitation in Thick Juice, EuroTechLink 97, Technical Session 4B, British Sugar, England
- Burkhardt, M. O.; Schick, R.; Freudenberg, T. (2000): Kontinuierliche Dünnsaftentkalkung mit schwach sauren Kationenaustauschern im Werk Appeldorn von Pfeifer & Langen, Zuckerindustrie 125, Nr. 9, S. 673-682
- Buttersack, C; Bliesener, K.-M.; Footurchech, F.; Buchholz, K. (1992): Influence of pressing aids on mechanical dewatering of sugar beet pulp. I. Industrial aspects, International Sugar Journal 94, Nr. 1117, S. 26-36
- Carpenter, F.G.; Deitz, V.R. (1963): Status of Sugar Colour and Turbidity Measurements, Journal of the American Society of Sugar Beet Technologists 12, Nr. 4, S. 326-347
- Catalán, M. (1956): A Kinetic Investigation of the Removal of Acetyl Groups from Beet Pectin in alkaline Solution, Socker Handlingar 12, Nr. 4, S. 21-27
- Chadwick, T. (1983): 22. General Meeting of American Society of Sugar Beet Technologists, Phoenix, Arizona
- Chen, J.C.P.; Chau, C.C. (1993): Cane Sugar Handbook, 12. ed., John Wiley & Sons, New York
- Christoph, D.; Schmidt, T.; Senge, B. (1998): Fließeigenschaften von reinen und technischen Saccharoselösungen im Temperaturbereich von 30 bis 130°C, Zuckerindustrie 123, Nr. 11, S. 876-882
- Cronewitz, Th. (1973): Oberflächenspannung und Viskosität von Melassen, 2. Int. Conf. Chem. Technol. Sugar, Łódz, Polen
- Czichos, H. (1991): Hütte, Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 29 Auflage, Springer-Verlag, Berlin

- Dahi Ali, S. (1986): Untersuchung des Mechanismus der Belagbildung aus technischen Saccharoselösungen bei der Wärmeübertragung, Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie
- D'Ans, J.; Lax, E. (1949): Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage, Berlin
- Dedek, J. (1966): in Poel, P.W. van der; Schiweck, H.; Schwartz, T.: Zuckertechnologie, Rüben- und Rohrzuckerherstellung, Verlag Dr. Bartens (2000), Berlin S.490
- Drago, J.; Delavier H.J. (1967): Über rheologisches Verhalten und Viskositätsbeeinflussung von Saccharoselösungen, Zuckerindustrie 17, Nr. 4, S.185-193, 251-260
- Eshtiaghi, M.N.; Knorr, D. (2002): High electric field pulse pre-treatment: potential for sugar beet processing. Journal of Food Engineering 52, S. 265-272
- Falbe, J.; Regitz, M. (1992): Römpp Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York
- Frias, M. N. (1982): Study on solubility of calcium and magnesium aconitates in different media and at different temperatures, Cent. Azucar 9, Nr. 2, S. 41 - 49
- Garside, J.; Brecevic, L.; Mullin, J.W. (1982): The effect of temperature on the precipitation of calcium oxalate, Journal of Crystal Growth 57, S. 233-240
- Genotelle, J. (1978): Expression de la viscosité des solutions sucrées, Industries Alimentaires et Agricoles 95, S. 747-755
- Genthner, K. (1983): Krustenbildung in Verdampfern mit wässrigen Lösungen - Wärmeaustauscher - Neuere Entwicklungen und Berechnungen, VDI-Verlag, Düsseldorf, S. 341-370
- Godshall, M.A.; Triche, R. (2002): Turbidity Measurement of Sugar: Comparing NTU and ICU Methods. Sugar Processing Research Institute, New Orleans, Zuckerindustrie 127, Nr. 5, S. 390
- Gongora-Nieto, M.M.; Sepulveda, D.R.; Pedrow, P.; Barbosa-Canovas, G.V.; Swanson, B.G. (2002): Food Processing by Pulsed Electric Fields: Treatment Delivery, Inactivation Level, and Regulatory Aspects. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie 35, Nr. 5, S. 375-388
- Grbić, J.; Mućibabić, R.J. (2008): Sucrose crystal growth rate in pure solutions and in the presence of calcium acetate, International Sugar Journal 110, Nr. 1310, S.112-115
- Gryllus, E.; Delavier, H.J. (1975): Das BMA-Zigmond-Gryllus-Verfahren – Ein neues Verfahren zur Dünnsaftentkalkung, Zuckerindustrie 25, Nr. 9, S. 493-501, Nr. 10, S. 554-561
- Hajinezhad, A.; Senge, B. (2007): Fließeigenschaften von Rübenmelasse im Temperaturbereich von 20 bis 60 °C, Zuckerindustrie 132, Nr. 3, S. 175-182

- Hasson, D.; Perl, I. (1981): Scale deposition in a laminar falling-film system, Department of Chemical Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
- Henscheid, T.H.; Velasquez, L.; Meachan, D. (1990): Weak cation softing of thin juice. International Sugar Journal 92, Nr. 1102, S. 206-209
- Hirschmüller, H.; Zablinsky, K. (1955): Ergebnisse zweijähriger statistischer Untersuchungen an europäischen Dicksäften und Melassen, Zuckerindustrie 5, Nr. 1, S.18-29
- Honig, P. (1963): Principles of sugar technology, Elsevier Publishing company, Amsterdam-London-New York
- ICUMSA (2005): ICUMSA Methods Book, mehrere Autoren, International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, Fourth Edition, Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlin
- ICUMSA Method GS 2/3-18 (2007): The Determination of the Turbidity of White Sugar Solutions, ICUMSA Methods Book, siehe ICUMSA (2005)
- ICUMSA Method GS 2/3-9 (1994): The Determination of Sugar Solution Colour, ICUMSA Methods Book, siehe ICUMSA (2005)
- Imming, R.; Bliesener, K.-M.; Bucholz, K. (1994): Chemische Grundlagen der Farbstoffbildung in hochkonzentrierten Saccharoselösungen, Zuckerindustrie 119, Nr. 11, S. 915-919
- Jacobsthal, M. (1868): Über die Auflöslichkeit schwerlöslicher Verbindungen in wässrigen Zuckerlösungen, Zeitschrift für die Rübenzucker-Industrie 5, S. 649-665
- Jeschka, S. (2008): Erfahrungen mit der NRS-Dünnsaftenthärtung, Vortrag bei VDZ-Hauptversammlung 2008, Zuckerindustrie 133, Nr. 4, S. 283
- Joshi, M. G.; Apte, H. R.; Londhe, P. B. (1981): Economical use of aluminium tube evaporator bodies to bring down the cleaning time, Proc. Annu. Conv. Sugar Technol. Associac. India, 45th, S. 113 – 122
- Jury, D.E. (1991): Proc. 26. Biennial Meeting Amer. Soc. Sugar Beet Technol., S. 433-437, Abstrakt in Zuckerindustrie 117 (1992), Nr. 1, S. 76
- Käselau, J. (1996): Untersuchungen zu Belagbildung, Wärmedurchgang und chemischer Reinigung an Platten-Fallstromverdampfern, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie
- Keller, A.; Keller, R.; Rave, H. G. (1958): Beiträge zur chemischen Verdampferreinigung, Zucker 20, S. 476 - 478
- Kelly, F.H.C. (1982): The Morphology of sucrose crystals, Sugar Technology Reviews 9, S. 271-323
- Kertesz, Z.I. (1951): The Pectic Substances. Interscience Publishers, New York/London, S. 296

- Kirk, R.; Othmer, E. (1978): Encyclopaedia of chemical technology, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto
- Koglin, W. (1952): Kurzes Handbuch der Chemie, Die Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht
- Krause, S. (1986): Neuere Untersuchungen zum Fouling von Wärmeübertragungsflächen durch Sedimentation und Kristallisation, VDI Berichte Nr. 607, Verfahrenstechnik 1985, Band 2, S. 1149 - 1182, VDI Verlag, Düsseldorf
- Kurudis, S. (1988): Versuche zur mathematischen Formulierung der thermophysikalischen und reaktionskinetischen Vorgänge bei der Eindampfung technischer Saccharoselösungen, Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie
- Kurudis, S.; Mauch, W. (1985): Betrachtungen zum Um- und Ausbau bei der Modernisierung der Zuckerfabrik & Raffinerie Aarberg AG, Zuckerindustrie 110, Nr. 5, S. 393-406
- Kurudis, S.; Mauch, W. (1991): Versuch zur Berechnung der Intensität der Bräunungsreaktion in saccharosehaltigen Modelllösungen, Zuckerindustrie 116, Nr. 4, S. 261-265
- Leong, L.P.; Wedricha, B.L. (2000): A critical appraisal of the kinetic model for the Maillard reaction browning of glucose with glycine. Food Chemistry 68, S. 21-28
- Mackintosh, D. L.; White, E. T. (1968): Enclave inclusions in sugar crystals. Queensland Society of Sugar Cane Technologists, Proceedings of the 36. Conference, S. 245-253
- Madrazo, C.M. (1976): Mechanical cleaning of evaporator tubes, Proc. Philippine Sugar technology, S. 29-31
- Mann, G. F. (1987): Modifications to the boiling procedures at Sezela in an attempt to reduce VHP sugar colour. South African Sugar Technologists, Proceedings of the 61. Conference, S. 83-85
- Mantovani, G.; Sgualdino, G.; Aqualino, D.; Rubbo, M. (1986a): Investigation in industrial factors decreasing sugar crystal colour. Zuckerindustrie 111, Nr. 7, S. 643-648
- Mantovani, G.; Sgualdino, G.; Aqualino, D.; Rubbo, M. (1986b): Colouring matter inclusions in sucrose crystal. International Society of Sugar Cane Technologists, Proceedings of the 14. Conference, S. 663-669
- Mantovani, G.; Vaccari, G.; Sgualdino, G.; Aqualino, D.; Rubbo, M. (1985): Sucrose crystals colour as a function of some industrial crystallization parameters. Industria Saccarifera Italiana 78, S. 79-86
- MC Master, T. J.; Smith, A. C.; Richmond, P. (1987): Physical and rheological characterisation of a confectionery product, Journal of Texture Studies 18, S. 319-334

- McGinnis, R.A. (1978): Exhaustion of Beet Molasses, Sugar Technology Reviews 5, S. 155-286
- Mennicken, S. (1999): Filtration von Dicksaft und Kläre mit neuen Beutelfiltern, Zuckerindustrie 124, Nr. 6, S. 473-477
- Mersad, A; Lewandowski, R.; Heyd, B.; Decloux, M. (2003): Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis, International Sugar Journal 105, Nr. 1254, S. 269-281
- Mersmann, A. (1980): Verkrustungsprobleme – Ursachen, Chemie Ingenieur Technik 52, S. 576 – 581
- Miehe, D. (2000): in Poel, P. W. van der; Schiweck, H.; Schwarz, T. (2000): Zuckertechnologie, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin, S. 171
- Miyagushi, H. (1982): Studies on the measurement of turbidity of white sugar solution, Proc. Res. Soc. Japan Sugar Ref. technol. 30, S. 18-25, Abstrakt in Zuckerindustrie 110 (1985), Nr. 1, S. 98
- Mkhize, S.C. (2003): Clear juice turbidity monitoring for sugar quality, Proc. SASTA 77, S. 414-422, Abstrakt in Zuckerindustrie 131 (2006), Nr. 3, S. 222
- Moebes, E.; Wieninger, L. (1955): Über die Auswirkungen des Austausches der Alkaliionen gegen Calcium auf die Verarbeitung und Ausbeute von Zuckersäften, Zucker 8, S. 129-134
- Mosich, K.W. (1976): Untersuchungen an einer Verdampfanlage während der Kampagne, Zuckerindustrie 26, Nr. 5, S. 312-316
- Mottard, P.L. (1983): The Imacti-process for juice decalcification, International Sugar Journal 85, Nr. 1016, S. 233-237
- Müller-Steinhagen, H.M.; Branch, C.A. (1988): Influence of thermal boundary conditions on calcium carbonate fouling in double pipe heat exchangers, Chemical Engineering Process 24, Nr. 2, S. 65-73
- Mullin, J.W. (1988): in Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Vol. B2, 5. ed. Verlag Chemie, Weinheim
- Pannekeet, (1980): New Regenerant Solution, Industries Alimentaires et Agricoles 97, S. 757-760, in Poel, P.W. van der; Schiweck, H.; Schwartz, T. (2000): Zuckertechnologie, Rüben- und Rohrzuckerherstellung, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin, S. 529-530
- Paturat, C.; Bressan, C.; Mathlouthi, M. (1995): Assem. Comm. Int. Techn. Sucri. 20, S. 104-115, in Poel, P.W. van der; Schiweck, H.; Schwartz, T. (2000): Zuckertechnologie, Rüben- und Rohrzuckerherstellung, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin, S. 684
- Payne, G.W. (1953): in Honig, P. (1963): Principles of sugar technology, Vol. 1, Elsevier Publishing company, Amsterdam-London-New York

- Podgornowa, N.; Perelygin, W.; Bugaenko, I. (1984): Influence of temperature on solubility of calcium carbonate, *Sakharnaya-Promyshlennost*, S. 23-25
- Poel, P.W. van der; de Bruijn J.; de Visser, N.; Konings, J. (1990): Balance of cations and anions in sugar beet processing, *Zuckerindustrie* 115, Nr. 11, S. 943-949
- Poel, P.W. van der; Schiweck, H.; Schwartz, T. (2000): *Zuckertechnologie, Rüben- und Rohrzuckerherstellung*, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin
- Poel, P.W. van der; Struijs, J.L.M.; Vriends, J.P.M.; Marijnissen, A.A.W. (1986): Farbbildung und Farbeliminierung aus Kristallen, *Zuckerindustrie* 111, Nr. 11, S. 1032-1038
- Poel, P.W. van der; Visser, N.H.M. de (1988): Saftreinigung bei der CSM, *Zuckerindustrie* 113, Nr. 1, S. 22-26
- Poel, P.W. van der (1980): Qualitätsbeeinflussung der Zuckerkristalle durch die Arbeit mit Rührwerken. Erfahrungen bei der CSM, *Zuckerindustrie* 105, Nr. 3, S. 237-240
- Ponant, J.; Foissac, S.; Esnault, A. (1988): The Alkaline Extraction of Sugar Beet, *Zuckerindustrie* 113, Nr. 8, S. 665-676
- Powers, H.E.C. (1969): Inclusion in crystals, *Sugar Technology Reviews* 1, S. 85-190
- Prasad, M.; Chandra, R. (1985): Precipitation of calcium carbonate from water, sugar solution and cane juice, *International Sugar Journal* 87, S. 31-37
- Quentin, G. (1954): Über den Einfluss anorganischer Kationen auf die Löslichkeit der Saccharose in Melassen, *Zucker* 7, S. 407-410
- Quentin, G. (1957): Der Einfluss der Kationen auf die Saccharoselöslichkeit in Melassen und die Möglichkeiten einer technologischen Auswertung der unterschiedlichen Löslichkeitsbeeinflussung, *Zucker* 10, S. 408-415
- Reinefeld, E.; Bliesener, K.-M.; Brandes, E.; Borrass, V. (1982): Contribution to the knowledge of colour formation in sugar beet juices, *Sucr. Belge* 101, S. 333-345
- Reinefeld, E.; Bliesener, K.-M.; Reinefeld, A.; Rexilius, L. (1975): Gaschromatographische Untersuchungen zum Verhalten von Nichtzuckerstoffen beim technischen Prozess der Zuckergewinnung, *Zucker* 28, S. 472-481
- Reinefeld, E.; Schneider, F. (1978): *Analytische Betriebskontrolle der Zuckerindustrie*, Verlag Dr. Albert Bartens, Berlin
- Roberts, E.J.; Godshall, M.A.; Carpenter, F.G.; Clarke, M.A. (1976): Composition of soluble indigenous polysaccharides from sugar cane, *International Sugar Journal* 78, Nr. 930, S.163-165
- Rogé, B.; Bensouissi, A.; Mathlouthi, M. (2007): Effect of calcium on white sugar turbidity, *Zuckerindustrie* 132, Nr. 3, S. 170-174
- Rombouts, F.M.; Thibault, J.-F. (1986): Feruloylated pectic substances from sugar beet

- pulp, Carbohydrate Research 154, S. 177-187
- Rösner, G.; Pollach, G. (1986): Belagbildungsstudien mit Hilfe von Laborverdampfern, Zuckerindustrie 111, Nr. 2, S. 125 - 128
 - Rudolph, H. (2005): Sechster Zwischenbericht, Zwischenstand Kampagne 2005, internes Arbeitsmaterial, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, Fachbereich Lebensmittelverfahrenstechnik
 - Rudolph, H. (2007): Auswirkungen verschiedener Zellaufschlussverfahren auf den Prozess der Zuckergewinnung, Dissertation, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie
 - Rümpler, A. (1897): Über die Löslichkeit des Calciumoxalats in Zuckersäften, Wochenblatt für die Zuckerindustrie 22, S. 678-681
 - Saska, M. (1991): Entrainment of dextrans, Na and K in sucrose crystallization. Commission Internationale Technique de Sucrerie (CITS), Proceedings of the 19. General Assembly, S. 133-149
 - Schander, A.; Lanksch, K. (1967): Ringbuch, Tabellenwerk für Zuckertechniker, Verlag M. & H. Schaper, Hannover
 - Schick, R. (1994): Farbbilanzen bei der Saccharosekristallisation - ein Hilfsmittel zur Optimierung der Zuckerhausarbeit, Zuckerindustrie 119, Nr. 9, S. 762-768
 - Schick, R. (2000): Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten ausgewählter Belag bildender Substanzen in den Verdampferanlagen der Zuckerindustrie, Diplomarbeit, Technische Fachhochschule Berlin, Studiengang Lebensmitteltechnologie
 - Schick, R. (1992): Abwasserlose Dünnsaftentkalkung mit Hilfe schwach saurer Kationenaustauscher. Zuckerindustrie 117, Nr. 3, S. 176-181
 - Schiweck, H. (1968): Das automatische kontinuierliche Messen einiger technologischer Größen während des Produktionsprozesses in der Zuckerfabrik, Zucker 21, S. 494-451
 - Schiweck, H. (1968): Trübungsmessungen in Säften nach Dekantations- und Filtrationseinrichtungen, Zucker 21, S. 85-89
 - Schliephake, D (1965): Der Einfluss des Stofftransportes auf die Kristallisation der Saccharose, Zucker 18, S. 574-581
 - Schneider, F.; Emmerich, A.; Finke, D. (1967): Zur Viskosität hochkonzentrierter Zuckersirupe, Zucker 20, S. 487-492
 - Schneider, F; Reinefeld, E. (1960): Über die kontinuierliche Saftgewinnung, Zucker 13, S. 460
 - Schneider, F. (1968): Technologie des Zuckers, 2. Auflage, Verlag M. & H. Schaper, Hannover
 - Schnell, H.; Slipcevic, B. (1984): Ursachen und Auswirkung der Verschmutzung von

- Wärmeübertragungsflächen, Chemie Ingenieur Technik 56, S. 441 – 446
- Schult, W. (1995): Erfahrungen und Ergebnisse mit dem Sibomat, Zuckerindustrie 120, Nr. 1, S. 49-52
 - Schultheiss, C.; Bluhm, H.-J.; Mayer, H.-G.; Sack, M. (2004): Principle of electroporation and development of industrial devices, Zuckerindustrie 129, Nr. 1, S. 40-44
 - Senge, B (1998): Untersuchungen über die Fließeigenschaften von technischen Saccharoselösungen im Temperaturbereich von 30 bis 130 °C, internes Arbeitsmaterial, Technische Universität Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, FG Lebensmittelrheologie, Proc. ICUMSA, 22. Session
 - Senge, B.; Christoph, D. (1995): Rheologische Untersuchungen zum Transportverhalten von Carbonatationsschlamm, Zuckerindustrie 120, Nr. 3, S. 209-217
 - Shann, D. S. (1954): Determination of the thermal conductivity of juice heater scale, Proc. Queensl. Soc. Sugar Cane Technol., S. 103-108
 - Shore, M.; Broughton, N.W.; Dutton, J.V.; Sissons, A. (1984): Factors affecting white sugar colour. Sugar Technology Reviews 12, S. 1-99
 - Silin, P.M. (1963): Assem. Comm. Int. Techn. Sucr. 12, S. 253-263
 - Smejkal, Q; Schick, R.; Bagherzadeh, A.; Fleischer, L.-G. (2008): Auswirkungen verringerter Temperaturen bei Eindampfung und Kristallisation auf die Zuckerqualität und den Energiebedarf bei der Zuckergewinnung, Zuckerindustrie 133, Nr. 5, S. 330-339
 - Smejkal, Q; Schick, R.; Fleischer, L.-G. (2008): Reaktionskinetische Aspekte der Farbbildung in technischen Saccharoselösungen, Zuckerindustrie 133, Nr. 3, S. 144-148
 - Spengler, O.; Zablinsky, K.; Böttger, S. (1933): Über Steinansätze im Verdampfapparat, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerindustrie (Techn. Teil) 85, S. 47 – 88
 - Ueberbach, O. (1982): Trübungsmessung in der Praxis, Chemie-Technik 11, Nr. 2, S. 139-143
 - VanHook, A. (1959): in Honig, P. (1963): Principles of sugar technology, Vol. 2, Elsevier Publishing company, Amsterdam-London-New York
 - VanHook, A. (1981): Growth of sucrose crystals, Sugar Technology Reviews 8, S.41-79
 - Vavrinecz, G. (1962): Neue Tabelle über die Löslichkeit reiner Saccharose in Wasser, Zuckerindustrie 12, Nr. 9, S. 481-487
 - Vavrinecz, G. (1965): Bildung und Zusammensetzung der Rübenmelasse. Zeitschrift für die Zuckerindustrie 15, Nr. 2, S. 70-74, Nr. 4, S. 184-189
 - Vavrinecz, G. (1969): Die Zusammensetzung von Ausscheidungen in der Zuckerindustrie, Zuckerindustrie 19, Nr. 5, S. 276-280
 - Vavrinecz, G. (1973): Siedepunktserhöhung und Übersättigung von Zuckerlösungen, Zuckerindustrie 23, Nr. 1, S. 10-17

- Vavrincz, G. (1978/79): The formation and composition of beet molasses, Sugar Technology Reviews 6, S. 117-129
- Vogel, M. (1991): Alternative utilization of sugar beet pulp, Zuckerindustrie 116, Nr. 4, S. 266-270
- Vogel, M.; Schiweck, H. (1988): Polysaccharide in Rübenzuckersäften: Isolierung und Charakterisierung, Zuckerindustrie 113, Nr. 9, S. 773-775
- Vollmert, B. (1950): Über den alkalischen Pektinabbau, Makromol. Chem. 5, S. 110-127
- Vukov, K. (1972): Physik und Chemie der Zuckerrübe, als Grundlage der Verarbeitungsverfahren, Akademie Verlag, Budapest
- Vukov, K. (1977): Physics and Chemistry of Sugar Beet in "Sugar Manufacture", Amsterdam, S.48-51
- Vukov, K. Patkai, G. (1981): Rechnerische Methode zur Ermittlung von äquivalenten Wärmeeinwirkungszeiten für den Zuckerabbau in Säften, Zuckerindustrie 106, Nr. 4, S. 314-318
- Vukov, K.; Körmendy, I.; Loko, H.M. (1983): Aufenthaltszeit und Saftverfärbung in einer Verdampfstation, Zuckerindustrie 108, Nr. 12, S. 1144-1149
- Wagnerowski, K.; Dabrowska, D.; Dabrowski, C. (1962): Probleme der Melasseerschöpfung, Zuckerindustrie 12, Nr. 12, S. 664-671
- Wallenstein, H.D.; Kagelmann, G. (1973): Säuren in Rüben und Säften - 6. Mitteilung: Die Bestimmung von Säuren, die als schwerlösliche Salze vorliegen, Zuckerindustrie 23, Nr. 8, S. 448-455
- Walthew, D. C. (1994): Evaporator Fouling Literature Review, Communication No. 159, Sugar Milling Research Institute, University of Natal, Durban, South Africa
- Werner, E. (1951): Betriebserfahrungen mit Dünnsaftenthärtungen, Zucker 4, S. 467-470
- Westphal, G.; Buhr, H.; Otto, H. (1996): Reaktionskinetik in Lebensmitteln, Springer Verlag, Berlin
- Wiklund, O. (1946): Socker Handl. II, S. 65-140
- Wisfeld, W. (1958): Über Verfahren zur Erhöhung der Zuckerausbeute unter Verwendung ionenaustauschender Stoffe, Zucker 18, S. 425-436
- Witte, G. (2001): Bericht aus der Rübenkampagne 2000 – VDZ, Zweigverein Süd, Zuckerindustrie 126, Nr. 5, S. 346-355
- Witte, G.; Cronewitz, Th. (1988): Wärmedurchgang, Verweilzeitverhalten und Farbbildung in Verdampferanlagen, Zuckerindustrie 113, Nr. 6, S. 479-487
- Wittenberg, A (2000): Beitrag zur Optimierung der technischen Saccharosekristallisation, Dissertation, Technischen Universität Berlin, Fakultät III-Prozesswissenschaften
- Zaorska, H.; Zagrodzki, S. (1972): Methode zur Saftentkalkung mit Hilfe von Ammoniak und Soda, Zucker 25, S. 753-756

8 Anhang

8.1 Berechnung der dynamischen Viskosität technischer Saccharose-lösungen

- Für die Temperaturen von 40 °C bis 80 °C gilt nach *Genotelle* (1978)

$$\log \eta = 22,46 \cdot d - 0,114 + c \cdot (1,1 + 43,1 \cdot a \cdot d^{1,25}) \quad [30]$$

$$a = 0,85 + 0,15 \cdot \frac{q}{100} \quad [31]$$

$$b = w_{TS} \cdot [k + (1-k) \cdot \frac{q}{100}] \quad [32]$$

$$c = \frac{30 - g}{91 + g} \quad [33]$$

$$d = \frac{b}{1900 - 18 \cdot b} \quad [34]$$

$k = 0,962$ (abhängig von der Zusammensetzung der Nichtsaccharosestoffe)

- Für Trockensubstanzgehalte von 60 % bis 75 % und Temperaturen von 5 °C bis 130 °C und Reinheiten von 90 % bis 94 % gilt nach *Christoph et al.* (1998)

$$\ln \eta = -a \cdot \frac{g}{(g + 273)^c} + b \quad [35]$$

$$a = 31,8302 \cdot w_{TS}^2 - 3034,8965 \cdot w_{TS} + 89712,8726 \quad [36]$$

$$b = 0,008244 \cdot w_{TS}^2 - 0,8026 \cdot w_{TS} + 23,8943 \quad [37]$$

$$c = 2,24$$

- Dynamische Viskosität der Melasse bei 40 °C nach *Breitung* (1956)

$$\eta_{Melasse} = \eta_{reine\ Saccharose\ lösung} \cdot \left[-0,25(1 - 0,01 \cdot q)(4,734 - 0,0379 \cdot t) \cdot w_{DS} \right] \quad [38]$$

Mittels der Abbildung 64 kann die Melasseviskosität für andere Temperaturen bestimmt werden.

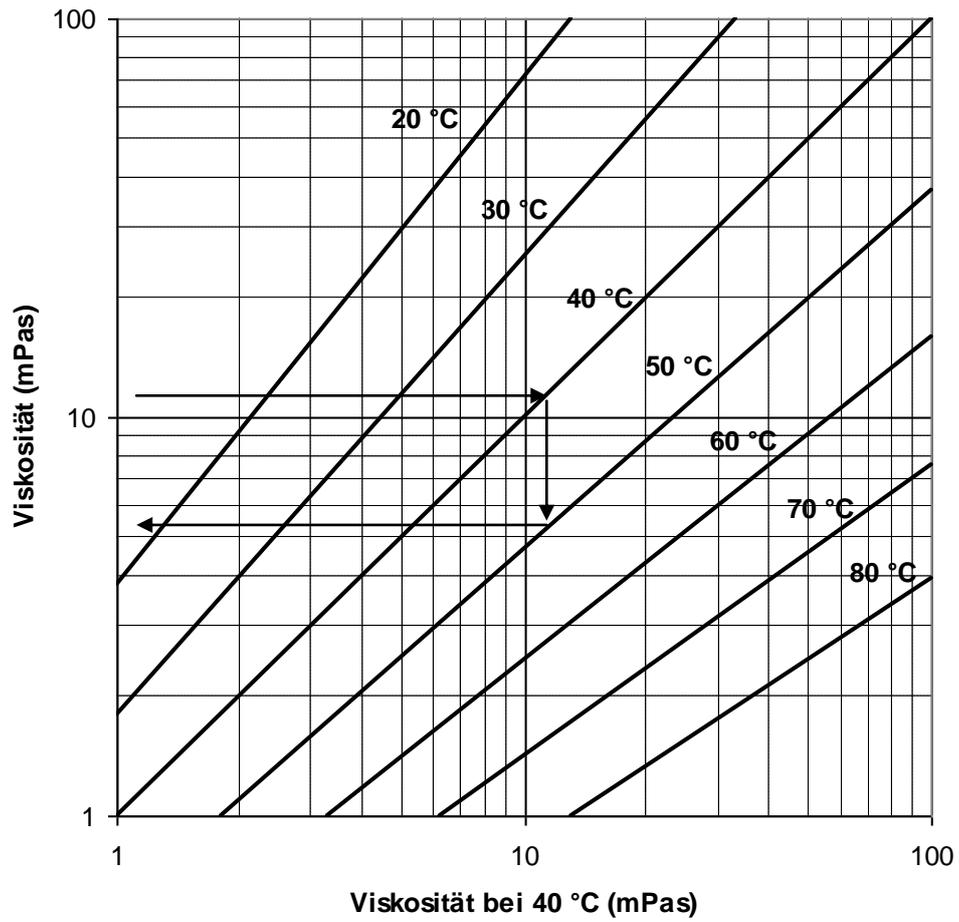


Abbildung 64: Diagramm zur Umrechnung der Melasseviskosität für andere Temperaturen

8.2 Skizze des Verdampfungskristallisators

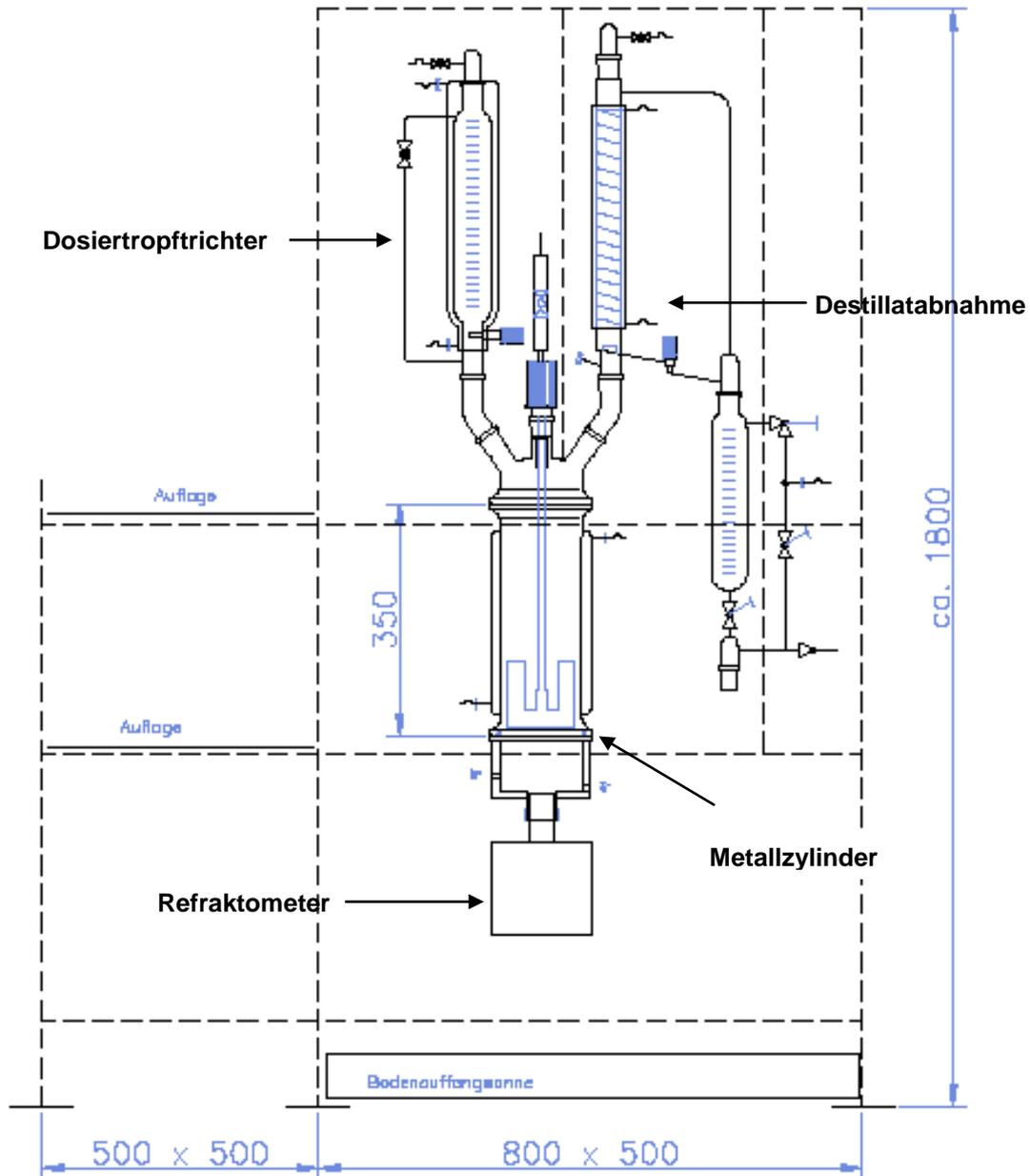


Abbildung 65: Skizze des Verdampfungskristallisators (Bagherzadeh 2007)

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abbaureaktionen des Pektins unter alkalischen Bedingungen (<i>Miehe</i> 2000)	5
Abbildung 2: Modell des Rübenpektinmoleküls (<i>Rombouts</i> und <i>Thibault</i> 1986)	10
Abbildung 3: Struktur von Galactan	10
Abbildung 4: Einfluss des Waschens auf den Trübungswert (<i>ICUMSA</i>) im Zuckerkristall > 0,8 mm und Differenz der Trübung in großen und kleinen Kristallen (<i>Rogé et al.</i> 2007)	14
Abbildung 5: Ausschnitt aus der Oberfläche eines Saccharosekristalls (Digitale Mikroskopie)	14
Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Calciumgehalt im Zucker (mg/kg TS) und Trübung in <i>ICUMSA</i> Einheiten (<i>Rogé et al.</i> 2007)	17
Abbildung 7: Löslichkeitskurven von Calciumacetat-Monohydrat und -Dihydrat (<i>Koglin</i> 1952)	19
Abbildung 8: Löslichkeitskurven von Oxalsäuredihydrat und leicht löslichen Salzen der Oxalsäure (<i>D'Ans-Lax</i> 1949, <i>Schander et al.</i> 1967)	20
Abbildung 9: Löslichkeitskurven von schwer löslichen Salzen der Oxalsäure (<i>D'Ans-Lax</i> 1949).....	20
Abbildung 10: Löslichkeitskurve von Calciumoxalatmonohydrat (COM) in Wasser (<i>D'Ans-Lax</i> 1949, <i>Wallenstein et al.</i> 1973, <i>Garside et al.</i> 1982)	21
Abbildung 11: Relative Sättigung von Calciumoxalatmonohydrat bei minimalem und maximalem Oxalatgehalt in Zwischensäften der Verdampfstation (<i>Käselau</i> 1996)	22
Abbildung 12: Abhängigkeit des Sättigungsgrades einer wässrigen Calciumcarbonatlösung von pH-Wert und Temperatur (<i>Augustin</i> und <i>Bohnet</i> 1994)	23
Abbildung 13: Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser und Saccharoselösungen, abhängig von der Temperatur (<i>Podgornowa et al.</i> 1984).....	23
Abbildung 14: Optimale Alkalität der 2. Carbonatation (<i>Rudolph</i> 2007)	25
Abbildung 15: Wärmedurchgangskoeffizient in Abhängigkeit von der Belagdicke in einem Plattenfallfilmverdampfer Stufe 2 (<i>Waltheu</i> 1994)	31
Abbildung 16: Temperatur- und pH-Profil der herkömmlichen Saftreinigung.....	47
Abbildung 17: Temperatur- und pH-Profil der modifizierten Saftreinigung.....	47
Abbildung 18: Entwurf einer Apparatur zur Prüfung der Belagbildung (<i>Rudolph</i> 2005)	52
Abbildung 19: 3-Liter-Labor-Verdampfungskristallisator mit Mess- und Regelschema (<i>Bagherzadeh</i> 2007).....	55
Abbildung 20: Verhältnis der Trübung im Zucker als IE zu der Trübung als <i>NTU</i> 90°	65
Abbildung 21: Verhältnis der Trübung im Zucker als IE zu der Trübung als <i>NTU</i> 25°	66
Abbildung 22: Verhältnis der Trübung im Dicksaft als IE zu der Trübung als <i>NTU</i> 90°	66

Abbildung 23: Verhältnis der Trübung im Dicksaft als IE zu der Trübung als NTU_{25°	67
Abbildung 24: Trübungswerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim herkömmlichen Verfahren	68
Abbildung 25: Trübungswerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim alkalischen Verfahren	69
Abbildung 26: Farbwerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim herkömmlichen Verfahren	69
Abbildung 27: Farbwerte im Dicksaft und in dessen Zucker beim alkalischen Verfahren	70
Abbildung 28: Farbzunahme im konventionellen Dünnsaft während der thermischen Belastung	71
Abbildung 29: Farbzunahme in den Dünnsäften der alkalischen Extraktion während thermischer Belastung.....	72
Abbildung 30: Farbbildung im Dünnsaft bei der Temperatur von 90°C (Langzeitversuch) ...	72
Abbildung 31: Farbzunahme pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur ($90\text{-}130^\circ\text{C}$)...	74
Abbildung 32: $\log(t_e/t)$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich 110°C - 130°C .	76
Abbildung 33: Kinetische Konstante k (IE/min) als Funktion von $-1000/RT$	77
Abbildung 34: Farbe des Saftes während der Eindickung bei 60°C (Versuchslaufzeit: 90 min.)	78
Abbildung 35: Verlauf der Trübung des Saftes während thermischer Belastung bei 120°C .	79
Abbildung 36: Trübungszunahme der konventionellen Dünnsäfte während thermischer Belastung	79
Abbildung 37: Trübungszunahme der alkalischen Dünnsäfte während thermischer Belastung	80
Abbildung 38: Trübungszunahme pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur ($90\text{-}130^\circ\text{C}$)	81
Abbildung 39: Kinetische Konstante k (IE/min) als Funktion von $-1000/RT$	82
Abbildung 40: $\log(t_e/t)$ als Funktion der Temperatur im Temperaturbereich 110°C - 130°C .	83
Abbildung 41: Einfluss des TS-Gehalts auf die Trübung des Saftes während der Eindickung bei 60°C	84
Abbildung 42: Zusammenhang zwischen dem Gehalt an wasserunlöslichen Feststoffen und der Trübung.....	89
Abbildung 43: Partikelgrößenverteilung der konventionellen Dicksäfte ($d_{50}=11,61\ \mu\text{m}$)	90
Abbildung 44: Partikelgrößenverteilung der alkalischen Dicksäfte ($d_{50}=14,06$)	90
Abbildung 45: Änderung des Trübungswerts (IE) in Abhängigkeit von der Lagerzeit	92
Abbildung 46: Anteil der wasserunlöslichen Feststoffe in den alkalischen Dicksäften vor und nach der Filtration.....	94
Abbildung 47: Belagmenge von unterschiedlichen Dünnsäften nach 100 Stunden Laufzeit .	96

Abbildung 48: Einfluss des pH-Wertes des Rohsafts bei der alkalischen Extraktion auf die Belagmenge	97
Abbildung 49: Einfluss des Kalksalzgehalts des alkalischen Dünnsafts auf die Belagmenge	98
Abbildung 50: Visuelle Betrachtung des Belags aus den herkömmlichen bzw. alkalischen Säften.....	99
Abbildung 51: Abhängigkeit der Belagmenge von der Zeit	99
Abbildung 52: Verdampfer A & B für die Untersuchung der Belagbildung in den höheren Stufen.....	100
Abbildung 53: Abhängigkeit der Belagmenge von verschiedenen Konzentrationsstufen nach 100 bzw. 850 Stunden.....	101
Abbildung 54: Berechnete Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten der Stufe 2 bei der Eindickung der alkalischen bzw. herkömmlichen Säfte im Lauf der Kampagne	103
Abbildung 55: Sättigungsfunktion der Melassen aus alkalischen Extraktionen (2005-2007)	109
Abbildung 56: Sättigungsfunktion der Melasse aus der alkalischen Extraktion im Vergleich mit den herkömmlichen Melassen	110
Abbildung 57: Melassereinheiten in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Nichtsaccharose/Wasser-Verhältnis [oben (blau) herkömmlich, unten (violett) alkalisch]	111
Abbildung 58: Änderung des pH-Wertes des alkalischen bzw. herkömmlichen Dünnsaftes durch Zugabe von Salzsäure (1/28 N).....	112
Abbildung 59: Abhängigkeit des pH-Wertes des Dicksaftes vom Verhältnis des Kalksalzgehalts zum gesamten Aschegehalt (<i>Vukov</i> 1972).....	113
Abbildung 60: Dynamische Viskosität der Dicksäfte in Abhängigkeit von der Temperatur ..	115
Abbildung 61: Dynamische Viskosität der 1. Abläufe im Temperaturbereich 20-80 °C gemessen und nach <i>Genotelle</i> (1978) berechnet	117
Abbildung 62: Dynamische Viskosität des 3. Ablaufs (gemessen beim alkalischen Ablauf und berechnet nach <i>Genotelle</i> 1978)	118
Abbildung 63: Abhängigkeit der Viskosität der Melasse vom Calciumgehalt.....	119
Abbildung 64: Diagramm zur Umrechnung der Melasseviskosität für andere Temperaturen	139
Abbildung 65: Skizze des Verdampfungskristallisators (<i>Bagherzadeh</i> 2007).....	140

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mittelwerte der Zusammensetzung der Extrakte und gereinigten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (<i>Rudolph</i> 2007)	7
Tabelle 2: Zusammensetzung des Rübenmarks (<i>Schneider</i> 1968; <i>Vukov</i> 1977)	9
Tabelle 3: Einfluss des pH-Wertes auf die Polysaccharide der Zuckerrübe	11
Tabelle 4: Gehalt technischer Saccharoselösungen an Polysacchariden und Monosaccharidbausteinen (<i>Vogel et al.</i> 1988).....	11
Tabelle 5: Zusammensetzung der Beläge in den Verdampfanlagen der Rübenzuckerindustrie (<i>Keller et al.</i> 1958; <i>Spengler et al.</i> 1933)	30
Tabelle 6: Koeffizienten der Sättigungsfunktion mitteleuropäischer Melassen, gemessen von der <i>TU-Berlin</i> (1999-2008) und die mitteleuropäischen Koeffizienten nach <i>Vavrinecz</i> (1965) und <i>Bubnik</i> (1995).....	39
Tabelle 7: Gruppierung verschiedener Substanzen nach Beeinflussung der Viskosität (<i>Drago</i> und <i>Delavier</i> 1967)	44
Tabelle 8: Parameter der alkalischen Extraktion.....	46
Tabelle 9: Apparaturen für die Reinigung des Extraktes.....	48
Tabelle 10: Temperaturen und Aufenthaltszeiten im Technikum-Verdampfer.....	51
Tabelle 11: Die eingesetzten Zentrifugen zur Abtrennung der Kristalle.....	56
Tabelle 12: Allgemeine Analysenmethoden.....	59
Tabelle 13: Zusammensetzung der Extrakte und der gereinigten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (mg/100 g TS)	61
Tabelle 14: Aminosäurezusammensetzung der Extrakte, gereinigten und eingedickten Extrakte bei alkalischer und herkömmlicher Extraktion (mg/100 g TS)	62
Tabelle 15: Die Trübungswerte im Dicksaft aus den verschiedenen Zuckerfabriken und in dessen Zucker.....	69
Tabelle 16: Farbzunahme pro Minute bei 90 °C bis 130 °C	73
Tabelle 17: Gemessene und theoretische Farbbildung der alkalischen Säfte, berechnet nach <i>Vukov et al.</i> (1981) und nach <i>Smejkal et al.</i> (2008)	75
Tabelle 18: Trübungsbildung bei verschiedenen Temperaturen k_{Tr} in IE/Minute.....	80
Tabelle 19: Vergleich der berechneten und gemessenen Trübungsbildung bei 110, 120 und 130 °C.....	84
Tabelle 20: Entwicklung der Farbe und Trübung bei herkömmlichem bzw. alkalischem Verfahren	85
Tabelle 21: Temperaturprofile und Aufenthaltszeit des Saftes im Edelstahlverdampfer.....	86
Tabelle 22: Analytische Ergebnisse der herkömmlichen bzw. alkalischen Proben.....	86
Tabelle 23: Zusammensetzung der Zwischensäfte bei der Eindickung.....	87

Tabelle 24: Aminosäurezusammensetzung der alkalischen Dicksäfte im Vergleich zu der herkömmlicher Dicksäfte	88
Tabelle 25: Filter mit Rückstand, verwendet für die Bestimmung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den herkömmlichen Säften (h-0 bis h-7 Zwischensäfte)	89
Tabelle 26: Filter mit Rückstand, verwendet für die Bestimmung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den alkalischen Säften (a-0 bis a-6 Zwischensäfte, a-7 filtrierter Dicksaft)	90
Tabelle 27: Partikelgrößenverteilung der wasserunlöslichen Feststoffe bei den Dicksäften ..	91
Tabelle 28: Trübungszunahme während der Lagerung des Saftes (Mittelwert)	92
Tabelle 29: Trübung des Dicksaftes vor und nach der Filtration und nach der Lagerung des Dicksaftes	93
Tabelle 30: Partikelgrößenverteilung bei den Dicksäften vor und nach der Filtration	94
Tabelle 31: Zusammensetzung der Rückstände bei der Dicksaffiltration	94
Tabelle 32: Zusammensetzung der Dicksäfte vor und nach der Filtration	95
Tabelle 33: Wichtige Faktoren bei der 1. und 2. Stufe der Kristallisation	104
Tabelle 34: Qualität des im Labor-Verdampfungskristallisator produzierten Weißzuckers aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft	104
Tabelle 35: Qualität des produzierten Weißzuckers aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft	105
Tabelle 36: Verteilungskoeffizienten des alkalischen bzw. herkömmlichen Zuckers	106
Tabelle 37: Qualität des gesiebten Weißzuckers aus dem filtrierten alkalischen Dicksaft bzw. unfiltrierten konventionellen Dicksaft	106
Tabelle 38: Analytische Daten des alkalischen bzw. herkömmlichen B-Zuckers.....	106
Tabelle 39: Analysendaten der Abläufe aus Stufe 1 (Labor-Verdampfungskristallisator)	107
Tabelle 40: Zusammensetzung des Ablaufes aus der 1. Kristallisationsstufe (Labor-Verdampfungskristallisator)	107
Tabelle 41: Analysendaten der Affinationsabläufe (Labor-Verdampfungskristallisator).....	108
Tabelle 42: Analysendaten der Abläufe aus Stufe 2 (Technikums - Verdampfungskristallisator)	108
Tabelle 43: Analysendaten der alkalischen bzw. konventionellen Melasse.....	109
Tabelle 44: Koeffizienten der Sättigungsfunktion	110
Tabelle 45: Zu erwartende Melassereinheiten (%) in Abhängigkeit von Temperatur und $q_{NS/W}$	111
Tabelle 46: pH-Wert Verlauf der alkalischen bzw. herkömmlichen Säfte im Prozess.....	112
Tabelle 47: Gemessener Kalksalz- und Aschegehalt des Dünnsaftes und von <i>Vukov</i> ermittelter pH-Wert des Dicksaftes	113

Tabelle 48: Zugegebene 1/28 n Salzsäure zur Einstellung auf pH 7 bei Modelldünnsäften	114
Tabelle 49: Dynamische Viskosität der Dicksäfte bei verschiedenen Temperaturen (gemessen mit Rotationsrheometer und berechnet nach <i>Genotelle 1978</i> und <i>Christoph et al. 1998</i>)	115
Tabelle 50: Dynamische Viskosität der alkalischen Dicksäfte vor und nach der Filtration	116
Tabelle 51: Vergleich der dynamischen Viskosität des 2. Ablaufs beim alkalischen Prozess mit dem 2. Ablauf aus dem konventionellen Prozess	118
Tabelle 52: Dynamische Viskosität der 1. Abläufe aus dem alkalischen bzw. herkömmlichen Verfahren ohne und mit Dicksaffiltration	120
Tabelle 53: Abhängigkeit der Viskosität der alkalischen Melasse von der Temperatur beim Verfahren mit Dicksaffiltration	121
Tabelle 54: Zusammensetzung des alkalischen Dicksafts vor und nach der Filtration und des alkalischen Ablaufs der ersten Kristallisationsstufe aus filtriertem bzw. unfiltriertem Dicksaft	121

Lebenslauf

Arash Bagherzadeh Chahar Joui

Geboren am 02. Juni 1976 in Mashad-Iran

Ausbildungsdaten

Schulbildung

- | | |
|-------------|--|
| 1983 - 1988 | Grundschule <i>Falagh</i> in Mashad |
| 1988 - 1990 | Orientierungsschule <i>Salman Farsi</i> in Mashad |
| 1990 - 1994 | <i>Malek Ashtar</i> Gymnasium in Mashad, Abschluss: Abitur |

Studium

- | | |
|-------------|---|
| 1994 - 1999 | Studium der Lebensmittelverfahrenstechnik an der Technischen Universität <i>Amir Kabir</i> in Teheran
Abschluss: Bachelor |
| 2001 - 2006 | Studium der Lebensmitteltechnologie an der Technischen Universität Berlin, Abschluss: Diplom-Ingenieur |
| 2005 | Diplomarbeit zur Auswirkungen verringerter Temperaturen auf die Zuckerqualität und den Dampfverbrauch einer Rübenzuckerfabrik |
| 2006 - 2010 | Promotion an der Technischen Universität Berlin am Fachgebiet Verfahrenstechnik auf dem Gebiet der Zuckertechnologie |

Praktika und Berufspraxis

- | | |
|----------------|---|
| 1999 | Kampagnetätigkeiten im Werk <i>Fariman</i> - Iran |
| 2003 | Kampagnetätigkeiten im Werk <i>Ochsenfurt</i> , Südzucker AG |
| 2005 - 2006 | Studentische Hilfskraft mit Unterrichtsaufgaben an der Technischen Universität Berlin |
| 2006 | Kampagnetätigkeiten im Werk <i>Offsetin</i> , Südzucker AG |
| 2006 - 2009 | Stipendienvertrag zum Thema „Untersuchungen zur Kristallisation von Saccharose unter Berücksichtigung unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren“, Südzucker AG |
| Seit Dez. 2009 | Quido-Engineering Berlin als Prozessingenieur |