

ZASTOSOWANIE TECHNIKI ZNAKOWANIA IZOTOPOWEGO DO OZNACZANIA STRAT CUKRU W ADSORBENTACH WĘGLOWYCH

D. Gross, J. Coombs

Philip Lyle Memorial Research Laboratory
Reading, Anglia

Według Lyle'a [5] prawie połowa ogólnych strat cukru w rafinerii jest nieznanego pochodzenia i może wynosić do 0,35% cukru wprowadzonego. Ważne jest więc stwierdzenie, na których etapach procesu zachodzą straty nieoznaczone, aby móc je kontrolować i opanować. Przypuszcza się, że pewne straty nieoznaczone mogą być spowodowane nieodwracalną adsorpcją cukru, szczególnie sacharozy, na adsorbentach węglowych, takich jak węgiel kostny i węgiel aktywny ziarnisty. Gdyby adsorpcja przez węgiel była przyczyną nieoznaczonych strat cukru, to cukrownie i rafinerie stosujące węgiel aktywny musiałyby wykazywać niewielkie straty. Ponadto straty powinny być wprost proporcjonalne do ilości użytego węgla. Z porównania dwóch rafinerii Tate and Lyle nie wydaje się to słuszne [5].

Jedną z głównych trudności w ustaleniu miarodajnych danych jest brak dokładnych metod analitycznych, od których te wielkości zależą. Doświadczenia, polegające na dokładnym ważeniu wszystkich roztworów wprowadzanych i wyprowadzanych z kolumny węglowej i oparte na zwykłych analizach nie dostarczyły wystarczająco wiarogodnych wyników dla ustalenia, czy straty powstają wskutek adsorpcji nieodwracalnej czy też na innej drodze.

W praktyce ilości wody do wysładzania zbiorników z węglem są ograniczone, w wyniku czego pozostałość cukru może być nieco większa niż w doświadczeniach laboratoryjnych, w których wymywanie można prowadzić tak długo, jak wymagają tego wyliczenia.

Deitz [1] próbował oszacować ilości cukrów, a także osobno sacharozy, glukozy i fruktozy, nieodwracalnie zaadsorbowanych przez węgiel kostny i węgiel ziarnisty (CAL). Stosując klasyczne analizy, głównie sacharymetrię, znaleziono, że ilość sacharozy zatrzymanej przez CAL (Pittsburgh Carbon) była wielokrotnie większa niż ilość zatrzymana przez węgiel kostny. Badania izotermy adsorpcji wykazały także, że adsorbowana ilość wzrastała kolejno dla fruktozy, glukozy i sacharozy. Nie było to niespodzianką, ponieważ chromatografia na kolumnach węglowych potwierdziła ten fakt wiele lat temu.

Wyniki badań Thompsona i współprac. [6] oparte o dokładną pracę kolumny laboratoryjnej i analizy konwencjonalne, dające stosunkowo niską wartość (0,01%) strat cukru na węglu kostnym, skłoniły Deitza i współprac. [2] do przeprowadzenia badań, które wykazały, że granica dokładności analiz cukru utrudnia otrzymanie ścisłych danych o stratach cukru, które mogą być tego samego rzędu co dokładność najlepszego pomiaru.

Wobec tego, że wszystkie próby określenia pozostałości cukru, polegające na wprowadzaniu do kolumny różnych ilości cukru i odzyskiwaniu ich prowadziły do statystycznie nieistotnych rezultatów, Deitz i in. zdecydowali się na próbę bezpośredniego pomiaru ilości cukru zatrzymanego przez adsorbent. Opracowano metodę polegającą na chemicznej analizie gazów, mianowicie wodoru, tlenku węgla i metanu, wydzielonych przez pirolizę w temperaturze 400°C z wymytej próbki węgla. Pomiarzy dały wyniki wskazujące, że ilości cukru zatrzymanego przez węgiel ziarnisty są tego samego rzędu co przytoczone uprzednio [1]. Ilość cukru zatrzymanego przez pylisty węgiel aktywny (Darco S51) o przypuszczalnie takiej samej dużej pojemności adsorpcyjnej lecz bardziej rozwiniętej powierzchni, była dwukrotnie większa, natomiast wartość dla węgla kostnego była znacznie wyższa niż poprzednio wyznaczona.

Walker i McCready [7] opisali odzyskiwanie oligosacharydów nieodwracalnie adsorbowanych przez węgiel ziarnisty z soku gęstego, wśród nich sacharozy, rafinozy i kestozy, przy zastosowaniu cieczy wmywającej woda—etanol (50%). Kaczorek i Ancona [4] zajmowali się stratami cukru w wysłodach z węgla ziarnistego.

Gołowniak i współprac. podali, że węgiel CAL kierowany do regeneracji w jednej z cukrowni angielskich zawierał 0,6% cukru.

Wszystkie dostępne informacje wskazują na konieczność nowego ujęcia problemu, wprowadzającego znaczne polepszenie precyzji metod analitycznych. Wydaje się, że najlepsze perspektywy ma zastosowanie metody znakowania izotopowego przy użyciu sacharozy znaczonej izotopem ^{14}C .

METODYKA DOŚWIADCZALNA

A. ZASTOSOWANIE MAŁYCH KOLUMN WĘGLOWYCH

Dwie kolumny szklane o rozmiarach 10×1 cm, z płaszczem wodnym o temp. 70°C , napełniono dobrze rozdrobnioną zawiesiną 3 cm^3 węgla ($3,51\text{ g}$ węgla kostnego lub $1,44\text{ g}$ węgla ziarnistego CAL w ok. 2 cm^3 roztworu sacharozy 50°Bx o znanej radioaktywności właściwej — sacharoza znaczonej ^{14}C). Kolumny pozostawiono z dnia na dzień, a następnie wysładzano wodą destylowaną z prędkością $2\text{ cm}^3/\text{h}$ przy zastosowaniu pompy perystaltycznej. Po 15 minutach pompę zatrzymywano na 45 minut i następnie ponownie włączano na 15 minut. Powtarzano to w 4 cyklach. Prędkość wymywania została następnie zwiększona do $6\text{ cm}^3/\text{h}$. Z eluatu pobierano próbki po $0,020\text{ cm}^3$ i oznaczano aktywność promieniotwórczą w scyntylatorze cieczowym stosując mieszaninę dioksanu, naphthalenu, PPO i POPOP. Po zakończonym doświadczeniu usuwano węgiel z kolumn i do pomiaru promieniotwórczości przeprowadzano w zawiesinę stałą w żelu tiksotropowym otrzymywanym przez dodatek ok. 1 g Cab-o-sil do 10 cm^3 mieszaniny toluenu, PPO i POPOP. Przy układzie dioksanowym liczba impulsów na minutę była sprowadzana do liczby rozpadów na minutę. Tego typu korekta nie może być zastosowana do zawiesiny. W celu określenia wydajności metody Cab-o-sil, około 20 mg roztworu sacharozy 50°Bx o znanej radioaktywności właściwej suszono na 50 mg węgla i stosowano jako wzorzec wewnętrzny. Obróbka 10 próbek wykazała wydajność ok. $25 \pm 2\%$ dla CAL i ok. $21 \pm 2\%$ dla węgla kostnego.

B. USTALANIE STOPNIA ZWIĄZANIA SACHAROZY Z WĘGLEM

100 mg węgla wytrząsano z $0,2\text{ cm}^3$ roztworu radioaktywnej sacharozy o stężeniu 50°Bx w 1 cm^3 wody przez 6 godzin. Początkową i końcową radioaktywność roztworu oznaczano w próbkach $0,020\text{ cm}^3$. Zaobserwowane znaczne zmniejszenie radioaktywności roztworu sugeruje, że sacharoza została usunięta z roztworu, przypuszczalnie przez związanie z węglem.

Jeżeli roztwór sacharozy wnika jedynie w pory węgla, to powinna ustalić się równowaga, tak że stężenie, stąd też radioaktywność wewnątrz porów, będzie takie samo jak w roztworze zewnętrznym. Próbę pozostawiono do osiągnięcia równowagi przez trzy dni. Podobna próba wykonana z węglem kostnym wykazała niewielkie różnice w porównaniu z próbą sześciogodzinną. Jednakże w próbie z węglem CAL nastąpił pewien wzrost radioaktywności roztworu. Ilość sacharozy usuniętej z roztworu, tj. faktycznie związanej na węglu, oznaczano z próby końcowej.

C. METODA ROZCIĘCZENIA IZOTOPOWEGO

Wstępne doświadczenia prowadzono dla ustalenia niezawodności stosowanej metody. Polegało to na dodaniu do nieznannej próbki małej ilości silnie radioaktywnej substancji o znanej aktywności właściwej. Materiał w próbce obniżał aktywność właściwą do nowego stałego poziomu. Jako fizycznie trwałe nie powinien podlegać wpływom takich procesów jak degradacja chemiczna, inwersja lub strata materiału podczas późniejszych etapów oczyszczania. W początkowych doświadczeniach próbkę cukru (1,0052 g) rozpuszczono w wodzie, dodano wskaźnika izotopowego i cukier rekrytalizowano. Z rozcieńczenia izotopowego (w 2 powtórzeniach) wyliczono, że początkowa próbka zawierała 1,0157 g i 1,0025 g cukru. W innym doświadczeniu próbka cukru (0,7234 g) dała średni wynik 0,7073 g.

ZASTOSOWANIE METODY DO PRÓBEK WĘGLA UŻYTEGO W RAFINERII

Pewne rozważania mogą być pomocne gdy mamy do czynienia z przemytym węglem używanym, w przeciwieństwie do przemytego węgla nowego. Przypuszczalnie istnieje współzawodnictwo między cukrem, ciałami barwnymi i jonami nieorganicznymi w wiązaniu miejsc aktywnych węgla. Stąd rzeczywista ilość cukru związanego powinna być mniejsza. Z drugiej strony, powstawanie kanalików w dużych zbiornikach może zwiększyć ilość cukru pozostałego na węglu wskutek niewystarczającego wysłodzenia. Nie wydaje się możliwe otrzymanie dokładnych wyników zawartości cukru w węglu z rafinerii czy cukrowni za pomocą prostej analizy chemicznej roztworów otrzymanych z wmywania węgla. Wydaje się, że analiza metodą rozcieńczenia izotopowego ma znacznie większe widoki powodzenia.

Można założyć, że wiązanie cukru przez węgiel jest spowodowane raczej fizycznymi siłami adsorpcji, niż tworzeniem prawdziwych wiązań chemicznych (chemisorpcją) między cząsteczkami sacharozy a węglem. W takim wypadku powinna ustalać się równowaga między radioaktywną sacharozą na zewnątrz szkieletu węgla i sacharozą nieznaczoną związaną z węglem. W celu osiągnięcia tej równowagi 400 g węgla wytrząsano przez 24 godziny z nadmiarem 10⁰% etanolu zawierającego sacharozę o znanej aktywności właściwej. Alkohol dodawano w celu zapobiegania procesom mikrobiologicznym. Zawiesinę następnie filtrowano, a filtrat suszono w próżni. Pozostałość rozprowadzano wodą destylowaną i wprowadzano na kolumnę (47×2 cm) wypełnioną żywicą opóźniającą przenikanie jonów — Retardion 11 A8. Kolumnę eluowano wodą destylowaną z szybkością około 1 cm³/min. Obecność sacharozy we frakcjach wykry-

wano reakcją z kwasem fenolosulfonowym. Główną frakcją zawierającą sacharozę odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i rozprowadzono wodą destylowaną. Sacharozę rekrytalizowano z alkoholu, kryształy przemywano alkoholem i suszono w eksykatorze próżniowym. Aktywność odważonej próbki była następnie badana w liczniku z mieszaniną zawierającą Triton-X-100, toluen, PPO, POPOP i wodę.

WYNIKI

Doświadczenie a

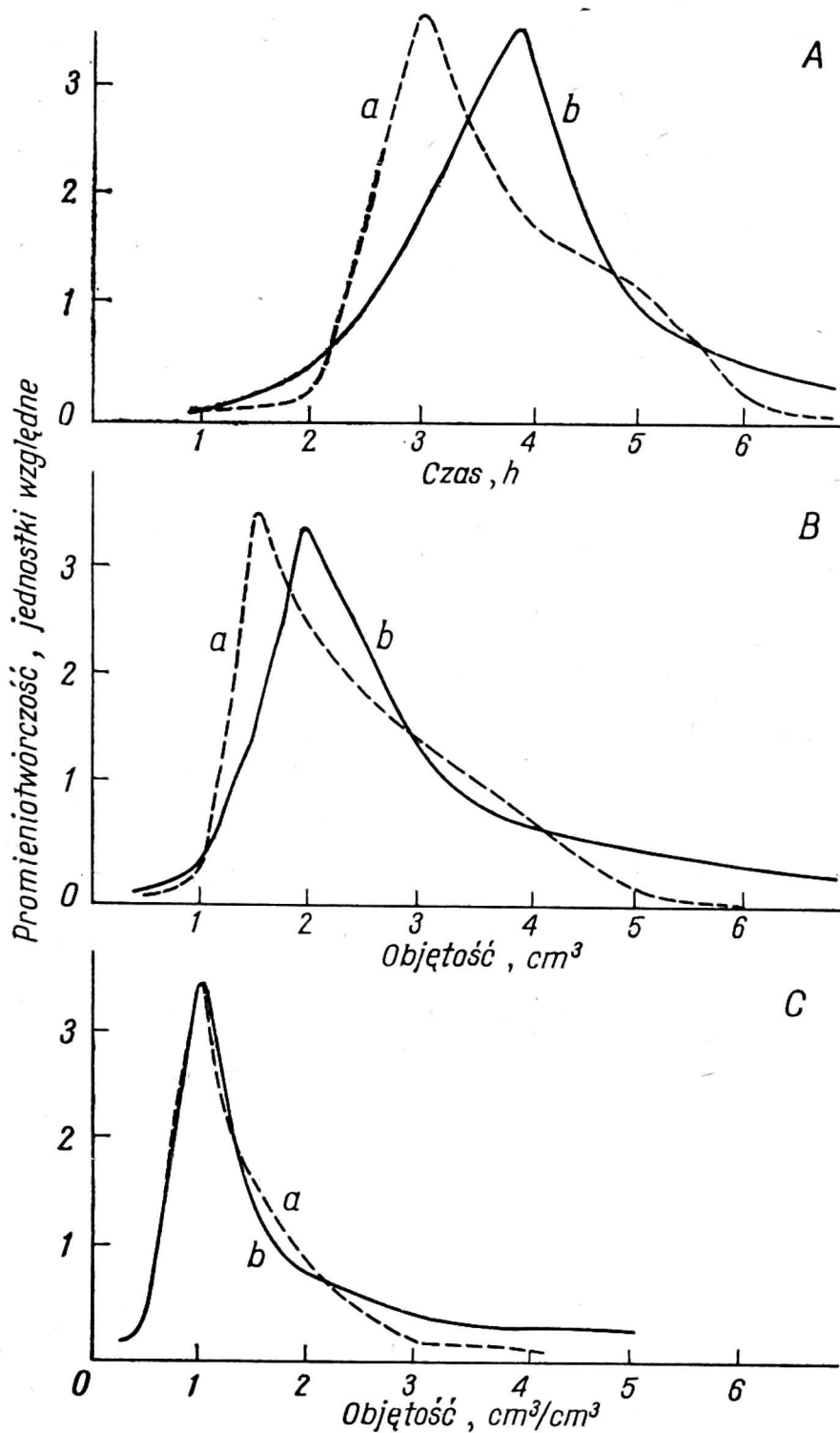
Rysunek 1 przedstawia radioaktywność eluatu z małej kolumny przedstawioną jako funkcja: czasu eluowania (A), objętości eluatu w cm^3 (B), objętości eluatu wyrażonej w wielokrotności objętości złoża (C). Dla obu typów węgla, tzn. węgla kostnego i CAL, szczytowa wartość radioaktywności występuje po wymyciu 1 obj. złoża. Dla węgla kostnego radioaktywność spadła do ok. 20% początkowej wartości po wymyciu 4 obj. złoża. Poziom radioaktywności w eluacie z CAL pozostał ok. 4-krotnie wyższy.

Z ostatecznego wyliczenia wynika, że węgiel kostny zatrzymywał ok. 0,30% sacharozy na ciężar adsorbentu a węgiel ziarnisty CAL ok. 1,90% sacharozy.

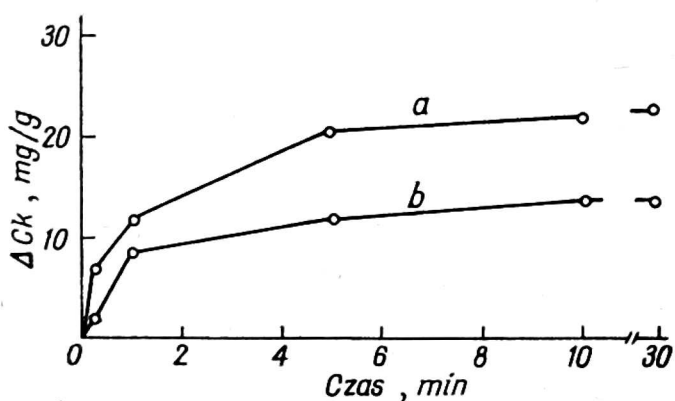
Doświadczenie b

Początkowe wyniki postępowania opisanego w punkcie B metodyki wykazały, że węgiel kostny związał 15 mg sacharozy na 1 g adsorbentu, a CAL związał 80 mg na 1 g adsorbentu. Próbki węgla osączano na bibule, suszono w próżni i oznaczano sacharozę metodą zawiesiny Cab-o-sil. Na tej podstawie można oznaczyć łączną ilość sacharozy związanej na powierzchni i sacharozy w roztworze wewnątrz porów. Wyliczono, że łączna ilość zatrzymanej sacharozy wynosi 60 mg/g węgla kostnego i 110 mg/g CAL.

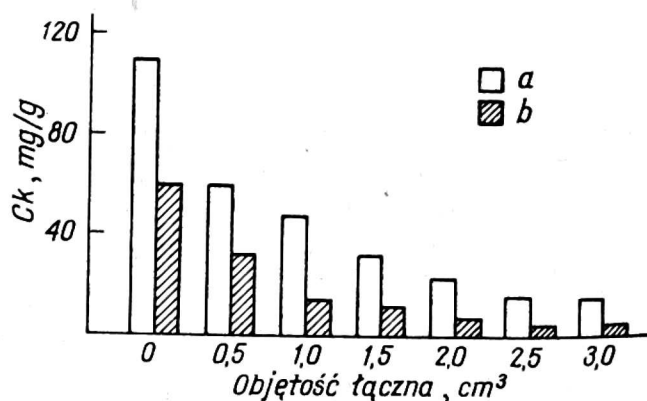
W celu ekstrakcji cukru obecnego w porach węgiel wytrząsano z nadmiarem wody destylowanej (ok. 1 cm^3) przez 30 minut. Stwierdzono, że 14 mg/g sacharozy usunięto z węgla kostnego, a CAL 24 mg/g. Równowaga została osiągnięta po 10 minutach (rys. 2). Dalsze wymywanie usunęło ogółem 55,5 mg sacharozy z węgla kostnego i 89 mg z CAL. Dowodzi to, że z początkowej ilości sacharozy zostało zatrzymane 4,5 mg/g węgla kostnego i 21 mg/g CAL, prawdopodobnie wskutek nieodwracalnej adsorpcji. Wartości, oznaczone przez pomiar szczytkowej radioaktywności węgla po wielokrotnym wymywaniu porcjami $0,5 \text{ cm}^3$ wody, każdorazo-



Rys. 1. Wymywanie radioaktywnej sacharozy (50°Bx) z małych kolumn węgla kostnego (a) i CAL (b) jako funkcja: A — czasu, B — objętości wycieku w cm^3 , C — objętości i wycieku w $\text{cm}^3/1 \text{ cm}^3$ objętości złoża kolumny



Rys. 2. Wymywanie sacharozy (ΔC_k na 1 g węgla) z adsorbentu węglowego jako funkcja czasu
a — CAL, b — węgiel kostny



Rys. 3. Ilość sacharozy (C_k) związanej na adsorbencie węglowym jako funkcja wymywania frakcjonowanego
a — CAL, b — węgiel kostny

wo przez 10 minut, powtarzały się i wynosiły 3,5 mg/g węgla kostnego i 15 mg/g CAL (rys. 3).

Średnia wartość strat sacharozy na węglu kostnym wynosiła 0,4% a na CAL 1,8%. Jest to całkowicie zgodne z wynikami doświadczenia *a*.

Doświadczenie *c*

Wyniki podano w tab. 1. Wartości dla węgla kostnego są niższe, niż można się było spodziewać na podstawie poprzednich doświadczeń. Przyczyną jest przypuszczalnie zmniejszenie dostępności miejsc aktywnych spowodowane konkurencją innych cząsteczek, takich jak ciała barwne, jony organiczne i nieorganiczne obecne w częściowo oczyszczonym cukrze surowym. Z drugiej strony, ilość sacharozy zatrzymanej przez CAL była większa od spodziewanej.

Wyniki wszystkich doświadczeń zebrano w tab. 2.

Tabela 1

Zastosowanie metody rozcieńczania izotopowego do oznaczania cukru związanego przez węgiel

Próbka	Węgiel kostny		Węgiel ziarnisty CAL	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Ilość cukru rekrystalizowanego, g	0,0260	0,0328	0,1162	0,1044
Liczba impulsów/min (lim)	12000	15500	2820	2560
Aktywność właściwa, lim/mg	461	469	24,2	24,6
Cukier w 400 g węgla wilgotnego, g	0,47	0,46	7,17	7,09
Cukier, w przeliczeniu na substancję wilgotną, %	0,12		1,8	
Cukier, w przeliczeniu na substancję suchą, %	0,16		2,9	

Tabela 2

Straty cukru na węglu (% wagowy)

	Węgiel kostny	Węgiel ziarnisty CAL
Doświadczenia z zastosowaniem małych kolumn	0,3	1,9
Doświadczenia z wiązaniem cukru	0,4	1,8
Próby rafineryjne	0,2	2,9

WNIOSKI

Chociaż wyniki, co należy zaznaczyć, otrzymano z niewielu próbek, które nie zawsze reprezentowały typowe asortymenty rafinerskich adsorbentów węglowych, główne zamierzenie ustalenia wykonalności tego typu analiz zostało osiągnięte.

Ogromnie interesujące jest porównanie otrzymanych wyników z danymi opublikowanymi przez Deitza [2] podającymi wartość strat w dobrym rafinerskim węglu kostnym 0,4% wag. cukru. Było to kilkakrotnie więcej niż wstępne oszacowanie z racji stosowania węgla kostnego. Zdolność adsorpcyjna węgla ziarnistego i pylistego węgla aktywnego jest znacznie wyższa, tak że wartości 6% w węglu ziarnistym (CAL) i 18% w pylistym węglu aktywnym Darco S 51 wydają się autorom możliwe do przyjęcia.

To, że nasze wyniki dla węgla kostnego i CAL są o połowę niższe, może być spowodowane odmiennością próbek oraz stosowaniem zupełnie innych metod analiz i oceny danych eksperymentalnych. Jednak rząd wielkości wydaje się zgodny i potwierdzony naszymi doświadczeniami według trzech różnych metod opartych o technikę znakowania izotopowego. Należy dodać, że dla rozwiania jakichkolwiek wątpliwości metoda rozcieńczenia izotopowego powinna być rozwijana i wypróbowana w wielu analizach oraz w szerszym zakresie adsorbentów węglowych stosowanych obecnie w rafineriach i cukrowniach.

Zagadnienie skutecznego wymycia próbki, w porównaniu z praktyką rafinerską, ma wpływ na ostateczne wyniki, chociaż cukier nieodwracalnie zaadsorbowany przez węgiel jest nie do odzyskania nawet przez długotrwałe wmywanie wodą.

Dodatek alkoholu do roztworu ustalającego równowagę w metodzie rozcieńczenia izotopowego, opisanego w punkcie C metodyki może budzić wątpliwość ze względu na to, że alkohol ułatwia desorpcję sacharydów z węgla. Jednakże w tym wypadku wpływ ten chyba można pominąć.

Doniosłość istnienia możliwości określenia ilości cukru zatrzymanego przez adsorbent węglowy przed jego regeneracją nie wymaga dalszego podkreślenia. Straty te dla procesu odbarwienia mogą mieć tylko wtedy znaczenie, gdy zbyt dużo cukru pozostaje na węglu kostnym lub CAL wskutek niedostatecznego wymycia, tworzenia kanałków lub nadmiernej adsorpcji nieodwracalnej; straty mogą jednak znacznie przyczyniać się do wzrostu kosztów wskutek pozostania cukru w złożu.

LITERATURA

1. Deitz V. R.: Technical Reports No. 40, Bone Char Research Project, National Bureau of Standards, Waszyngton, D. C. 1955, s. 4; nr 42, 1956, s. 7

2. Deitz V. R., Carpenter F. G., Rootare H. M.: Technical Report No 52, Bone Char Research Project, National Bureau of Standards, Waszyngton, D. C. 1958, s. 33
3. Gołowniak J. D., Fremienko A., Skorbun D. L.: Sacharn. promyszl., 1970, t. 44, z. 8, s. 64
4. Kaczorek T., Ancona A.: Proc. 25th Ann. Meet. S. I. T. 1966, s. 172
5. Lyle O.: Technology for Sugar Refinery Workers, wyd. 3, Chapman and Hall, Londyn 1957, s. 362, 367
6. Thompson H. M., Gardiner S. D., de Whalley H. C. S.: Proc. 10-th General Assembly of CITS, Londyn 1957, s. 240
7. Walker (Jr) H. G., McCready R. M.: J. Amer. Soc. Sugar Beet Technol., 1966, t. 14, s. 142

Д. Гросс, Дж. Кумбс

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИКИ ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УБЫТКОВ САХАРА НА УГОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Резюме

Радиационная техника изотопной метки с использованием сахарозы с ^{14}C применялась в исследованиях убытков сахара на угольных адсорбентах, употребляемых в рафинировании, таких как костяной уголь и CAL (Pittsburgh Carbon). Разработаны три метода измерения количества сахара необратимо адсорбированного и задержанного адсорбентами: 1) путем элюирования небольших угольных колонок и измерения задержанной углем радиоактивной сахарозы суспензионным методом, 2) путем адсорбции и элюции сахарозы на трясилке, 3) методом изотопного разведения сахарозы задержанной углем.

Результаты полученные тремя различными методами были достаточно сходными и, как предполагалось, показали, что убытки на костяном угле значительно меньше, чем на CAL — активном угле с большой адсорбционной способностью и сильнее связывающим сахарозу. Результаты указывают на то, что задерживание сахара вызвано скорее необратимой адсорбцией активными местами, а не образованием чисто химических связей сахарозы с углем. Следовательно можно ожидать, что пылевидный активный уголь будет задерживать значительно большее количество сахара. Возможно, что существует корреляция между необратимой адсорбцией сахарозы и обесцвечивающей способностью адсорбента.

Влияние неорганических ионов на задерживание сахарозы может иметь существенное значение, и поэтому исследование этого вопроса является целесообразным. Результаты будут иметь большое значение для установления оптимальных условий промывки адсорбентов до их регенерации, а также для качества циклически применяемого адсорбента и для снижения потерь сахара.

D. Gross, J. Coombs

THE APPLICATION OF RADIOACTIVE TRACER TECHNIQUES TO THE DETERMINATION OF SUGAR LOSSES ON CARBONACEOUS ADSORBENTS

Summary

Radioactive tracer techniques in conjunction with ^{14}C -universally labelled sucrose have been used in order to investigate possible sugar losses on carbon adsorbents, such as bone char and CAL (Pittsburgh Carbon), as used in refinery practice. Three different methods have been devised for the measurement of the sugar irreversibly adsorbed and retained on adsorbents.

The results obtained by the different methods agreed reasonably well with one another and showed, as expected, a much lower sugar loss on bone char than on CAL, a granular activated carbon of higher adsorptive capacity and correspondingly higher sugar binding power. The information obtained would indicate that the retention of sugar is due to irreversible adsorption at active sites rather than due to the formation of true chemical bonds between sucrose and carbon. A powdered activated carbon may thus be expected to retain a substantially higher amount of sugar. There may also be a correlation between irreversible sucrose adsorption and decolorizing power of the adsorbent.

The influence of inorganic anions and cations on sucrose retained may be a significant factor and worth investigating. The findings could have an important bearing on the optimal conditions for washing of adsorbents prior to regeneration, on the quality of stock of re-cycled adsorbent and the reduction of sugar loss.