

## WPLYW ODBARWIENIA ZA POMOCĄ JONITÓW NA WŁASNOŚCI FIZYCZNO-CHEMICZNE PRODUKTÓW RAFINERSKICH

S. Z. Iwanow, W. A. Łosiewa, G. A. Czikin

Woroneski Instytut Technologiczny, ZSRR

Stosowanie anionitu AW-16 GS zamiast węgla kostnego w rafineriach ZSRR rozpoczęto od 1965 r. Od tego czasu zebrano interesujący materiał na temat wpływu jonitowego odbarwiania na fizyczno-chemiczne własności produktów rafinerskich i technologię rafinowania. Omówimy zarówno dodatnie jak i ujemne strony technologii jonitowej [5], a przede wszystkim jej cechy dodatnie.

W schemacie technologicznym z sześcioma krystalizacjami, z których pierwsze trzy dają rafinadę, odbarwia się anionitami ulepy pierwszych czterech krystalizacji. Efekty odbarwiania anionitami wynoszące od 60 do 100% są dwukrotnie wyższe niż efekty odbarwiania węglem kostnym [1].

Substancje barwne są to koloidy hydrofilowe i hemikoloidy, dlatego oddzielenie ich wyraźnie obniża lepkość syropów. Obniżenie lepkości rozтворów wskutek przepuszczania ich przez anionity charakteryzują dane przedstawione w tab. 1.

Tabela 1

Zmiana lepkości ulepów odbarwionych anionitem AW-16 GS obsadzonym przez grupy OH, Cl

	Rafinada			Syrop czwartej krystalizacji
	I	II	III	
Lepkość, $\frac{N \cdot s}{m^2}$				
Syrop wyjściowy	0,54	0,564	0,568	0,571
Syrop odbarwiony	0,53	0,54	0,56	0,557
Efekt odbarwienia, %	100,0	65,0	86,0	59,0

Zgodnie z przedstawionymi danymi obniżenia lepkości można było oczekiwać przyspieszenia krystalizacji sacharozy z syropów odbarwionych anionitami.

Podczas odbarwiania syropów sacharozy anionitem AW-16 GS w warunkach przemysłowych efekty odbarwiania wahają się w szerokim zakresie. Dlatego badaliśmy szybkość krystalizacji sacharozy w syropach przemysłowych przy różnym stopniu anionitowego odbarwienia równym 100, 90, 70, 50 i 20%.

Warunki przedstawionych doświadczeń we wszystkich przypadkach były jednakowe: czas trwania krystalizacji 2 godziny, temperatura 40°C, wielkość pH jednakowa, nasycenie 0,20 (współczynnik przesylenia  $W_p = 1,2$  — przyp. tłum.).

Zdolność krystalizacji syropów wyliczano ze wzoru:

$$K = \frac{(C_0 - C) 1000}{\tau} \frac{\text{mg/100 g wody}}{\text{min}}$$

gdzie:

$C_0$  i  $C$  — zawartość suchej substancji, odpowiednio w roztworze wyjściowym i po krystalizacji, w gramach na 100 g wody,

$$C_0 = \frac{B_{x_0} \cdot 100}{100 - B_{x_0}} ; \quad C = \frac{B_x \cdot 100}{100 - B_x}$$

gdzie:

$B_{x_0}$  i  $B_x$  — zawartość suchej substancji oznaczona refraktometrycznie w roztworach przed i po krystalizacji,

$\tau$  — czas krystalizacji w minutach.

Średnie wyniki doświadczeń przedstawiono w tab. 2.

Porównanie danych wykazuje ogólną prawidłowość, że z obniżeniem czystości syropów maleje szybkość krystalizacji: szybkość krystalizacji wyjściowego syropu czwartej krystalizacji była 1,86 raza mniejsza od szybkości krystalizacji roztworu wyjściowego ulepu I rzutu.

Substancje barwne znacznie zmniejszają szybkość krystalizacji sacharozy. Im większy efekt odbarwienia, tym większa ilość usuniętych substancji organicznych i większa szybkość krystalizacji sacharozy. Jeżeli wzrost szybkości krystalizacji wyrazić w procentach odniesionych do szybkości krystalizacji syropu wyjściowego, to będzie on większy w ciemniejszych syropach, ponieważ przy tym samym efekcie odbarwienia usuwa się większe ilości substancji barwnych.

Odbarwienie syropów za pomocą anionitu spowodowało skrócenie cza-

Tabela 2

Zdolność krystalizacji syropów odbarwionych za pomocą anionitu AW-16 GS obsadzonego przez grupy OH i Cl

	Syrop wyjściowy	Efekt odbarwienia, %				
		20	50	70	90	100
Ulep I	107,0*	107,5	111,6	127,5	—	163,0
Ulep II	95,8	97,5	110,0	125,0	149,0	166,7
Ulep III	91,6	90,5	99,2	110,0	140,0	—
Syrop czwartej krystalizacji	57,5	66,6	70,0	80,0	101,5	—

\* Szybkość krystalizacji w:  $\frac{\text{mg}}{100 \text{ g wody} \cdot \text{min}}$

su przebiegu szeregu operacji technologicznych i zmniejszenie strat sacharozy w roztworze („na warsztacie”) co z kolei spowodowało obniżenie chemicznych strat sacharozy.

Przy odbarwianiu za pomocą anionitu utrzymuje się jednakowe pH wszystkich syropów w wąskim zakresie środowiska słabo alkalicznego. Odpada konieczność alkalizowania syropów, maleje zawartość popiołu w melasach, a więc i melasotwórczość niecukrów [6].

Oznaczono parametry melasu normalnego po anionitach; w tym celu próbki melasów z rafinerii moskiewskiej i tulskiej zagęszczano do 82,8—83% zawartości suchej substancji i nasycano wg metody opracowanej przez Silina i zmodyfikowanej przez Katedrę Technologii Cukrownictwa Woroneskiego Instytutu Technologicznego. Krystalizacja trwała trzy doby, następnie oddzielano odciek za pomocą wirówki laboratoryjnej, ważono go i określano w otrzymanych próbkach melasu zawartość suchej substancji, cukru i lepkość. Wykonano wykres zależności czystości od zawartości suchej substancji. Przyjmując za normalną lepkość 4,4 N.s/m<sup>2</sup> w 40°C, określano zawartość suchej substancji w badanych melasach.

Normatywna zawartość suchej substancji melasów anionitowych okazała się trochę inna niż w zwykłych melasach: dla tulskiego melasu o 1 jednostkę, a dla moskiewskiego o 1,4 jednostki wyższa niż normatywna zawartość suchej substancji (80,3°Bx), zalecanej w pracach Pałaza dla zwykłych melasów [7].

Wyższe wartości normatywnych zawartości suchej substancji („briksa normalnego”) melasów anionitowych można wyjaśnić pozytywnym wpływem, który wywierają użyte do odbarwienia anionity w czasie przebiegu całego procesu technologicznego oczyszczania soków.

Wykorzystanie żywic jonowymiennych do oczyszczania syropów rafinerskich ma duże znaczenie dla dalszego udoskonalenia procesu tech-

nologicznego. Po wprowadzeniu silniejszego adsorbentu w rafinerii moskiewskiej i tulskiej otrzymuje się cukier czwartego rzutu jakościowo przybliżony do kryształu rafinowanego, zmniejsza się także zabarwienie mączki ostatniego i przedostatniego rzutu. W miarę ulepszania jakości wyjściowego surowca i udoskonalania środka oczyszczającego zachodzi szybsze przechodzenie sacharozy do gotowego produktu.

Badaliśmy schemat technologiczny rafinerii tulskiej, gdzie zawraca się cukier czwartego rzutu do pierwszego a nie do drugiego; spowodowało to szybsze odzyskanie sacharozy i zmniejszenie jej rozkładu [3].

Po anionitowym odbarwieniu obniża się termostabilność syropów, w ostatnich operacjach następuje wzrost zabarwienia, dlatego uprościliśmy istniejący schemat technologiczny. W uproszczonym schemacie odbarwiano anionitami tylko dwa ulepy, a nie wszystkie trzy. Ulep I odbarwia się na anionicie AW-16 GS bardzo dobrze, dlatego pominięto odbarwianie ulepu II.

Podczas pracy w rafinerii tulskiej, wg nowego schematu, prowadzono gotowanie cukrzycy II z syropów o wyższej gęstości (71% s.s. zamiast 63% s.s.) bez ich odbarwiania i otrzymano kryształ rafinowany dobrej jakości. W czasie pracy zakładu, wg uproszczonego schematu, znacznie polepszono jakość ulepu I i rafinady oraz zmniejszono zużycie pary w porównaniu z typowym schematem zastosowania jonitów.

Odbarwianie anionitami znacznie poprawiło warunki pracy, ponieważ regenerację zużytego anionitu prowadzono w reaktorze bez wyładowania. Otrzymuje się więc lepsze warunki mechanizacji i automatyzacji procesów technologicznych.

W wyniku osiągnięcia wyższych efektów odbarwienia syropów znacznie zmniejszyło się zużycie ulepu zabiłowego oraz zużycie ultramaryny dla maskowania żółtego zabarwienia gotowej rafinady.

Jednakże w technologii anionitów są także i słabe punkty. Z powodu drobniejszej granulacji anionitu trzeba zmniejszyć gęstość odbarwionych syropów do 62—64%, co powoduje wzrost zużycia pary podczas gotowania cukrzycy i wydłużenie czasu tego procesu.

Melas anionitowy (przy zastosowaniu jonitów o małej odporności chemicznej) wskutek zbierania się w nim produktów rozkładu żywicy nie może być wykorzystany jako syrop spożywczy. Dlatego prace nad syntezą jonitów powinny iść w kierunku otrzymania sorbentów bardziej wytrzymałych mechanicznie i chemicznie.

Odbarwienie syropów anionitami zmniejsza ich zdolność buforowania [4] dlatego występuje niebezpieczeństwo przyspieszonego rozkładu sacharozy. Badano termostabilność sacharozy w ulepie I po anionicie AW-16 GS obsadzonym przez grupy OH, Cl anionicie AW-17-2 obsadzonym przez OH, Cl i w układzie kationit KU-2 obsadzonym przez  $\text{NH}_4$  + anio-

nit AW-17-2 obsadzony przez OH, Cl (porównywano tę termostabilność z syropami wyjściowymi i roztworami sacharozy). Temperatura ogrzewania 80°C, początkowe pH = 7,5 czas ogrzewania — do zakończenia okresu indukcyjnego lub do całkowitego rozkładu sacharozy.

Celem określenia termostabilności sacharozy stosowano metodę krzywych reakcji autoinwersji sacharozy [9]. Dla matematycznego opracowania wyników przyjęto równanie autokatalitycznej reakcji wyprowadzone przez Charina i Pałasza dla roztworów czystej sacharozy [8].

$$y = \frac{B \left[ e^{(1+B)ak_2\tau} - 1 \right]}{1 + Be^{(1+B)ak_2\tau}}$$

gdzie:

$y$  — stopień rozkładu sacharozy,  $y = \frac{x}{d}$  ;

$x$  — ilość rozłożonej sacharozy, %,

$d$  — początkowe stężenie sacharozy, %,

$k_1, k_2$  — stałe szybkości rozkładu sacharozy,

$\tau$  — czas trwania reakcji, h,

$e$  — podstawa logarytmów naturalnych,

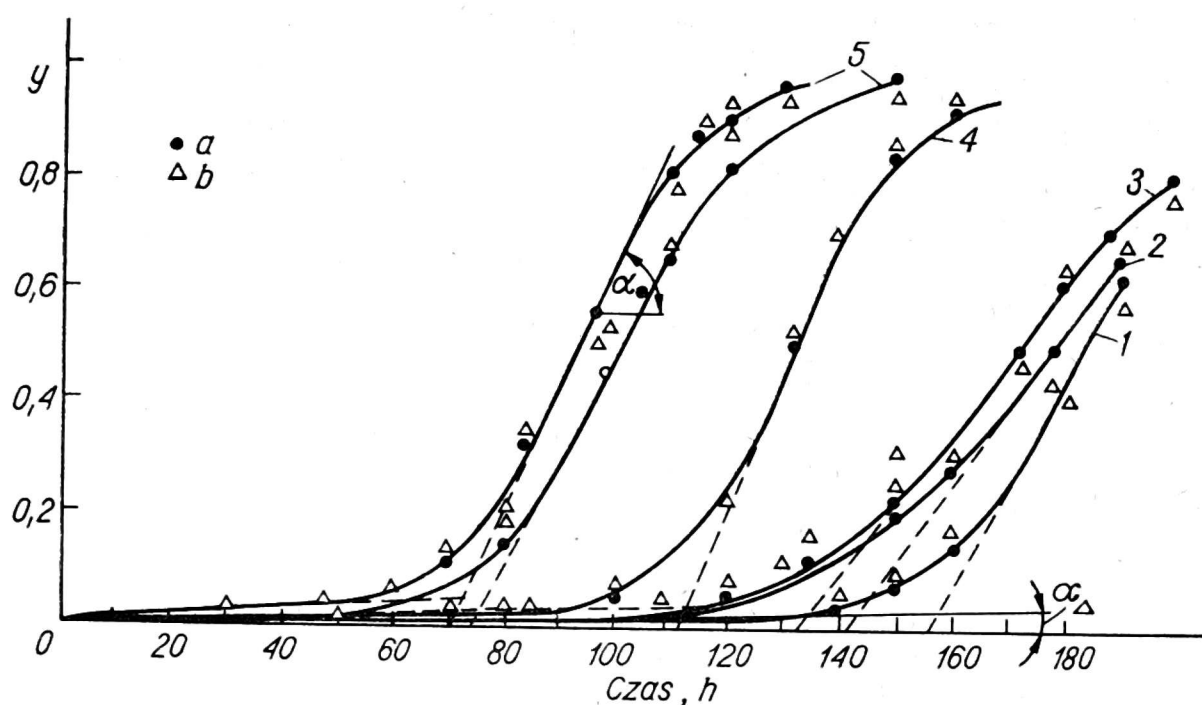
$$B = \frac{k_1}{k_2}$$

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 1. Punkty krzywych autoinwersji sacharozy wyznaczone doświadczalnie i wyliczone ze wzoru są dostatecznie zgodne. Powyższe fakty potwierdzają przebieg autokatalitycznej reakcji rozkładu sacharozy w badanych roztworach. Z krzywych wyliczono wielkość okresów indukcyjnych i współczynniki termostabilności sacharozy [2]. Wyniki przedstawiono w tab. 3.

Jak wynika z przedstawionych danych, przejście roztworów przez żywice jonowymienne obniża ich termostabilność. Substancje barwne (produkty alkalicznego rozkładu inwertu i melanoidyny) przyczyniające się do hamowania autohydrolizy sacharozy są oddzielane podczas jonitowego odbarwiania syropów. Najwyższą termostabilność przejawia syrop nieodbarwiony jonitami i dla tego syropu obliczono najdłuższy okres indukcji 157,5 godzin.

Pewną rolę odgrywa także rodzaj jonów, którymi obsadzono anionit; najmniejszą termostabilność mają syropy przepuszczone przez anionit obsadzony przez grupy Cl i kolejno przez kationit i anionit (przy tym samym stopniu odbarwienia).

Interesujący jest fakt, że syropy przepuszczane przez anionit obsa-



Rys. 1. Krzywe kinetyczne rozkładu sacharozy w temperaturze 80°C i początkowym pH = 7,5 w ulepszach I rzutu > 1 — wyjściowych, 2 — odbarwionych na anionicie AW-17-2 obsadzonym przez grupy OH i Cl, 3 — odbarwionych na anionicie AW-16 GS obsadzonym przez grupy OH i Cl, 4 — w roztworze sacharozy, 5 — w ulepie odbarwionym w układzie NH<sub>4</sub>-kationit KU-2 + OH, Cl-anionit AW-17-2, a — wyniki obliczeń, b — wyniki doświadczalne

Tabela 3

Wartości okresów indukcyjnych i współczynników termostabilności sacharozy w ulepszach I rzutu po jonitach i w roztworze sacharozy

	Okres indukcyjny h	Współczynnik termostabilności sacharozy
Syrop wyjściowy	157,5	1,39
Syrop odbarwiony na anionicie AW-17-2 obsadzonym przez grupy OH, Cl	143	1,26
Syrop odbarwiony na anionicie AW-16 GS obsadzonym przez grupy OH, Cl	134	1,18
Roztwór sacharozy	113	1
Syrop odbarwiony na anionicie AW-17-2 obsadzonym przez grupy Cl	76	0,67
Syrop po przejściu przez kationit KU-2 obsadzony przez grupy NH <sub>4</sub> i anionit AW-17-2 przez grupy OH, Cl	72	0,63

dzony przez grupy Cl lub kolejno przez kationit i anionit mają mniejszą termostabilność niż nawet czysty roztwór sacharozy, stąd wniosek, że na termostabilność roztworów sacharozy wpływa nie tylko ilość zawartych w nich niecukrów, ale i ich skład jakościowy. Na przykład przy przepuszczaniu ulepów przez anionit obsadzony przez grupy Cl, wszystkie (lub większa część) znajdujące się w nich sole przechodzą w chlorki. Właściwości takiego syropu (głównie termostabilność) istotnie zależą od zawartych w syropie anionów.

Udowodniono także, że przy dłuższym ogrzewaniu nie ma związku między rozkładem sacharozy a wzrostem zabarwienia. Na przykład w syropie przepuszczonym przez anionit AW-17-2, obsadzony przez grupy Cl, przez 150 godzin ogrzewania rozłożyło się 96% sacharozy, a zabarwienie wzrosło 7,9-krotnie, zaś w syropie odbarwionym systemem kationit obsadzony przez grupy  $\text{NH}_4$  + anionit obsadzony przez grupy OH, Cl, przez 130 godzin ogrzewania rozłożyło się 95% sacharozy, a zabarwienie wzrosło tylko 2,9-krotnie.

Faktem jest, że w syropach rafinerskich, podczas przepuszczania ich przez jonity, maleje odporność sacharozy. Jednakże w syropach odbarwionych anionitami AW-16 GS i AW-17-2, obsadzonymi przez grupy OH, Cl, spadek termostabilności nie przedstawia istotnego niebezpieczeństwa, ponieważ moment szybkiego rozkładu sacharozy (drugi etap), przypada już po ukończeniu cyklu produkcyjnego, który w tym przemyśle trwa 100—110 godzin.

Inaczej przedstawia się ta sytuacja w syropach przepuszczanych przez anionit AW-17-2 obsadzony przez grupy Cl i w układzie kationit KU-2 obsadzony przez grupy  $\text{NH}_4$  + anionit AW-17-2 obsadzony przez grupy Cl. W tych syropach prawie cała sacharoza rozłoży się w czasie cyklu produkcyjnego, dlatego taka obróbka syropów jest nie do przyjęcia w warunkach przemysłowych.

Biorąc pod uwagę trwałość sacharozy w roztworach odbarwionych zaleca się stosowanie anionitów w układzie obsadzonym przez grupy OH i grupy Cl, który pozwala na utrzymanie pH odbarwionych syropów w dostatecznie wąskich granicach.

Trwałość sacharozy w produktach przemysłu rafinerskiego można określić z punktu widzenia ich zbuforowania, który z kolei zależy od charakteru obecnych niecukrów. Badano zbuforowanie roztworów sacharozy, przepuszczanych przez anionity AW-17 GS i AW-17-2 obsadzone przez grupy  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i kationity KU-2 obsadzone przez grupy  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ . Otrzymane wyniki wskazują na to, że zbuforowanie roztworów w istotny sposób zależy od ich składu jonowego. Na przykład w przypadku roztworu przepuszczonego przez anionit AW-16 GS na podstawie krzywych potencjometrycznego miareczkowania

в zakresie zasadowym i kwasowym widać pojemność buforową w kolejności:  $\text{PO}_4 > \text{SO}_4 > \text{NO}_3 > \text{Cl} > \text{OH} >$  nieodbarwiony syrop (można objaśnić to rodzajem powstających kwasów i zasad).

Porównując otrzymane dane o wpływie odbarwiania anionitami syropów okazuje się, że ten wpływ jest znaczny i różnorodny. Wpływ na technologię rafinowania jest jednak dodatni.

Ważną dalszą sprawą ulepszania jonitowej technologii przemysłu cukrowniczego jest produkcja odpornych żywic nie budzących zastrzeżeń w zastosowaniu do żywności.

#### LITERATURA

1. Иванов С. З., Мелешко В. П., Чикин Г. А.: Сахарная пром. № 4, 10, 1968
2. Иванов С. З., Лосева В. А., Чикин Г. А.: Пищевая технология. Извест. вузов, вып. 3, 87, Краснодар
3. Изванов С. З., Лосева В. А., Чикин Г. А. и Др.: Варка рафинадных утфелей из глубокообесцвеченного сиропа. Изд. ВНИИСП, Киев, 1971
4. Иванов С. З., Лосева В. А., Милькова З. А.: Метод одновременной характеристики термоустойчивости и буферности сахарных растворов. Сборник Теория и практика сорбционных процессов, вып. 4, Изд. ВГУ, 1972
5. Лосева В. А., Исследование физико-химических и технологических свойств продуктов сахарорафинадного производства обработанных ионитами, и пути улучшения технологии рафинирования. Воронеж, 1971
6. Мелешко В. П., Иванов С. З., Чикин Г. А.: Применение ионитов в сахарорафинадном производстве. Изд. Цинтипищепром, Москва, 1969
7. Палаш В. П.: Исследование меласс сахарорафинадного производства. Воронеж, 1969
8. Палаш В. П., Иванов С. З.: Метод определения термоустойчивости сахарозы в продуктах сахарного производства. Изд. Цинтипище-пром. Москва
9. Харин С. Е. Палаш И. П.: Сахарная пром. № 12, 15, 1967

*С. З. Иванов, В. А. Лосева, Г. А. Чикин*

#### ВЛИЯНИЕ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ИОНИТАМИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ САХАРОРАФИНАДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

##### Резюме

При обработке рафинадных сиропов анионитом АВ-16 ГС достигается примерно в два раза большие эффекты обесцвечивания по сравнению с другими адсорбентами. Это обуславливает уменьшение расхода клерса и применения ультрамарина.

Скорость кристаллизации сахарозы у анионитных сиропов возрастает, но термоустойчивость понижается.



Обработка анионитом позволяет поддерживать рН рафинадных сиропов в оптимальных пределах 7,0—7,5 без подщелачивания. Оптимальное рН достигается при соответствующем режиме обработки анионита щелочью с хлористым аммонием.

Заметно снижается поверхностное напряжение у анионитных сиропов, что обуславливает ускорение кристаллизации.

Применение обесцвечивающих анионитов АВ-16 ГС надежно обеспечивает получение сахара-рафинада высокого качества при значительном улучшении условий труда, а также облегчает автоматизацию как технологических процессов, так и их контроля.

*S. Z. Ivanov, V. A. Loseva, G. A. Chikin*

## INFLUENCE OF DECOLORIZATION WITH IONITES ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF PRODUCTS IN SUGAR REFINERY MANUFACTURE

### Summary

The achieved decolorization results were two times higher as compared with the other adsorbents in treating refinery syrups with anionites AV-16GS. It gives an economy in the clairce and ultramarine use.

The crystallization speed of sucrose in anionite syrups increased, at a simultaneous decrease of the thermal stability.

The anionite treatment permitted to maintain pH of the refinery syrup in optimal limits without alkalinization.

The surface tension of anionite syrups considerably decreased, what resulted in an acceleration of crystallization.

The application of decolorizing ionites ensures getting high-grade refined sugar at a considerable improvement of labour conditions, as well as facilitates automation of technological processes and their control.