

ZASTOSOWANIE EKSKLUZJI JONOWEJ W PRZEMYSŁE CUKROWNICZYM

Karel Číž

Instytut Badawczy Przemysłu Cukrowniczego
Praga, Czechosłowacja

Głównym zastosowaniem jonitów w technologii cukru jest wymiana jonowa (zmiękczenie soku rzadkiego) i adsorpcja (odbarwianie roztworów cukru). Ostatnio skoncentrowaliśmy uwagę na ekskluzji jonowej.

Jeśli roztwór zawiera substancje polarne i niepolarne i wpływa do kolumny jonitu, to wskutek różnicy stężenia wewnątrz i naokoło ziaren jonitu dochodzi do rozdzielania tych substancji, tak że najpierw opuszcza kolumnę związek polarny, a potem dopiero wypływa roztwór składników niepolarnych. Oprócz sił elektrostatycznych jednoimiennych ładunków jonowych w roztworze oraz aktywnego ładunku jonitu, które się wzajemnie odpychają, w ekskluzji grają rolę również potencjały Donnana [3, 7, 9, 11]. Przy takiej metodzie oddzielania muszą być zachowane określone warunki pracy, a mianowicie szybkość przepływu, stężenie elektrolitu i substancji niepolarnej, objętość mieszaniny, temperatura i lepkość. Dzięki ekskluzji jonowej oddzielono cały szereg substancji [2] i w krótkim czasie zastosowano tę technikę do oczyszczania roztworów cukru [1, 4—6, 8, 10, 12] z zamiarem uzyskania roztworów sacharozy mniej lub bardziej oczyszczonych z soli oraz barwników.

Do ekskluzji jonowej stosuje się jonit o małej zawartości dwuwinylobenzenu w kopolimerze, a więc jonit o słabym usieciowaniu. Jest to korzystne dla właściwego procesu ekskluzji jonowej, jednak szkodliwe ze względu na mechaniczne właściwości tego jonitu, ponieważ jonity słabo usieciowane silnie pęcznieją, perełki ich są miękkie i wskutek tego łatwo ulegają sprasowaniu. Byłoby więc niemożliwe używanie jonitów w kolumnach typowej konstrukcji. Dlatego też badaliśmy możliwość wykorzystania w ekskluzji jonowej jonitów makroporowatych, które są łatwo dostępne, posiadają odpowiednie właściwości mechaniczne oraz są już stosowane w przemyśle cukrowniczym.

ROZTWORY MODELOWE

Dokładnie w tych samych warunkach obserwowano rozdzielanie roztworów modelowych: sacharozy z KCl w różnych stężeniach na kolumnie słabo usieciowanego kationitu (Dowex 50W,X4), kationitu makroporowego (Ostion KSM) i anionitu (Wofatit EA-60).

Kationity obsadzono jonami K, a anionity jonami Cl, napełnienie kolumny wynosiło 100 cm³, temperatura kolumny 40°C, zaś przepływ objętościowy 1 cm³/cm².min. Wymywanie prowadzono za pomocą zdejonizowanej wody. Potas oznaczano za pomocą fotometru płomieniowego, a chlorki polarograficznie. Stwierdzono, że przy użyciu jonitów makroporowatych w porównaniu ze słabo usieciowanymi jonitami osiąga się przeciętnie 50% efektu oddzielania soli od sacharozy.

TECHNICZNE ROZTWORY CUKRU

W dalszym etapie badano ekskluzję jonów na makroporowatych kationitach w wyżej wymienionych warunkach w roztworach przygotowanych z cukru surowego, soku gęstego, klarówki, melasu i wysłodów. Gęste roztwory cukru rozcieńczano do stężenia 40%.

Negatywny wynik stwierdzono w przypadku soku gęstego, u innych produktów osiągnięto przeciętnie oddzielenie 20—30% sacharozy od popiołu i barwników lub azotu. W przypadku wysłodów osiągnięto możliwe oddzielenie tylko przy małym stężeniu. We wszystkich tych przypadkach dochodzi podczas ekskluzji do dalszego rozcieńczenia roztworu cukru, tak że dla technologicznego wykorzystania należałoby podnieść stężenie przez rozpuszczanie cukru lub odparowywanie, co jest nieekonomiczne.

EKSKLUZJA JONÓW W CZASIE PRODUKCJI CUKRU

Wiadomo, że jeśli niezmiękczonego sok rzadki przeprowadzi się przez kolumnę zużytego kationitu obsadzonego jonami Ca, dochodzi do intensywnego przechodzenia jonów Ca i Mg do soku, tak że twardość soku rzadkiego wzrasta po przejściu przez kationit. Z bilansu potasu ustalono, że w zjawisku tym występuje ekskluzja jonów Ca. Wymiana jonów K z soku na jony Ca, które związane są z kationitem, oczywiście przeważa. Przy odbarwianiu roztworu cukru zwrócono również uwagę na ekskluzję jonów, gdyż zjawiska tego nie można uniknąć przy jonach Cl. Anionit po regeneracji znajduje się w postaci Cl, a odbarwione roztwory zawierają także jony Cl. Okazało się jednak, że w złożu jonitowym przeważa sorpcja, tak że wymiana prawie nie zachodzi a o efekcie ekskluzji jonów Cl można by mówić tylko na początku cykli odbarwiania.

PRZERÓB ELUATÓW Z REGENERACJI

Do desorpcji barwników z silnie zasadowych anionitów stosuje się 3—6 objętości 8—10% roztworu NaCl w temperaturze 80°C. Część roztworu regeneracyjnego zawraca się i używa w następnym cyklu regeneracji. Koszty soli i wody dla stacji jonitowych są znaczne, poszukuje się więc sposobu, by obniżyć koszty regeneracji. Z tego powodu zastosowaliśmy ekskluzję jonową do eluatów odpływających ze stacji jonitów odbarwiających. Eluaty powstają podczas desorpcji barwników przez solankę na makroporowatym kationicie w postaci Na. Próby miały dwojaki cel: po pierwsze — uzyskać maksymalną objętość eluatu z minimalną zawartością barwnika do dalszej regeneracji, po drugie — otrzymać koncentrat substancji azotowych uwolnionych od NaCl jako surowiec do otrzymania aminokwasów.

Przy regeneracji kolumny jonitowej wypełnionej anionitem Wofatit ES odebrano w sumie 6 frakcji eluatu z malejącą zawartością barwnika. Ekskluzję jonową tej mieszaniny sprawdzono potem w laboratorium z użyciem 100 cm³ makroporowatego kationitu Ostion KSM w postaci Na, w temperaturze 40°C i przy szybkości przepływu 1 cm³/cm².min. Wymywanie przeprowadzono przy użyciu zdejonizowanej wody. W poszczególnych frakcjach mierzono ekstynkcję roztworu przy długości fali 560 nm fotokolorymetrem Spekol oraz oznaczano zawartość Na fotometrem płomieniowym Zeiss. Otrzymano następujące wyniki:

| frakcja | zabarwienie E ₅₆₀ | objętość % |
|---------|------------------------------|------------|
| 1 | 0,865 | 36 |
| 2 | 2,875 | 43 |
| 3 | 0,940 | 65 |
| 4 | 0,720 | 50 |
| 5 | 0,550 | 43 |
| 6 | 0,380 | 28 |

Przez efekt oddzielenia należy rozumieć objętość procentową roztworu, w której na jedną część barwnika przypada mniej części NaCl niż w pierwotnej mieszaninie.

Z przytoczonych w zestawieniu danych wynika, że do przerobu eluatów regeneracyjnych ze stacji odbarwiania najbardziej nadaje się frakcja ze średnią zawartością barwnika, i że za pomocą ekskluzji jonowej można przez jednorazowy przepływ przez kolumnę oddzielić przeciętnie połowę barwnika od NaCl. Na podstawie tych wyników przygotowuje się stacje oczyszczania eluatów powstałych w stacjach odbarwiania. W naszych warunkach można liczyć, że na dzienną produkcję 100 ton

рафинеры требуется в сумме 8 фильтров, каждый на 3 м³ анионита отбавляющего регенерованого в среднем каждые 10 дней. Для обработки половины элюатов, т.е. около 8 м³ в день устанавливаются два фильтра с макропористым катионом по 1 м³. Ввиду затрат на капитальные, эксплуатационные и экономия соли и воды можно считать эту станцию за экономически выгодной.

LITERATURA

1. Annon: Sugar y Azucar, 1967, t. 62, s. 36
2. Asher D. R.: Ing. Eng. Chem., 1956, t. 48, s. 1465
3. Bauman W. C., Wheaton R. M., Simpson D. W.: Ion Exclusion, rozdz. 7, s. 182
4. Gross D.: Int. Sugar J. 1971, t. 73, s. 298, 330
5. Houssiau J.: Sucr. Belge, 1968, t. 87, s. 423
6. Ito Y.: Proc. Res. Japan Sugar Ref. Technol., 1970, t. 22, s. 1
7. Nachod F. C., Schubert J.: Exchange Technology, Academic Press, Nowy Jork 1956
8. Norman L., Rorabaugh G., Keller H.: J. Amer. Sugar Beet Technol., 1963, t. 12, s. 363
9. Simpson D. W., Bauman W. C.: Ind. Eng. Chem., 1954, t. 46, s. 1958
10. Stark J. B.: J. Amer. Soc. Sugar Beet Technol., 1965, t. 13, s. 492
11. Wheaton R. M., Bauman W. C.: Ind. Eng. Chem.; 1953, t. 45, s. 228
12. Zievers J. F., Novotný C. J., Selvick E. A.: Sugar J., 1972, t. 34, z. 2, s. 1

К. Чиж

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСКЛЮЗИИ ИОНОВ В САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Резюме

Изучены возможности применения процесса эксклюзии ионов в сахарной промышленности. В модельных опытах обнаружено, что максимального эффекта в отделении ионогенного и неионогенного вещества можно достигнуть на ионитах гелевого типа. Однако эти иониты невозможно применять в производстве в высокомолекулярном слое в существующих фильтрах и при технике работы обычно применяемой в сахарной промышленности. Поэтому была испытана эксклюзия на макропористых ионитах, которые производственно применяются в сахарной промышленности, хотя, учитывая их более низкую порозность, при выделении можно достигнуть приблизительно половину распределительного эффекта по сравнению с гелевыми типами. Далее уделено внимание очистке технических сахарных растворов эксклюзией ионов (раствор сахара-сырца, сироп, патока, меласса, промой). Отрицательные результаты были установлены у сиропа, тогда как у других продуктов было достигнуто в среднем 20—30% отделения сахарозы от золы и цветных веществ. Во всех случаях после эксклюзии получаются растворы более разбавленные по сравнению с начальным раствором, так как элю-

ция из ионита производится водой. Было установлено выразительное выражение эксклюзии ионов вместе с обменом, если проводится неумягченный сок на исчерпанный катионит в цикле Са. В результате этого очищенный сатурационный сок имеет после прохода смягчающей станцией более высокое содержание кальциевых солей, чем при входе.

Надежду на реализацию имеет процесс эксклюзии ионов при очистке элюатов, оттекающих из обесцвечивающих станций с наполнителем анионита, которые регенерируются раствором хлорида натрия.

K. Číž

USE OF ION EXCLUSION IN THE SUGAR INDUSTRY

Summary

Possibilities of using the process of ion exclusion in the sugar industry were studied. Model experiments have proved that the maximal effect in separation of ion- and non-ionogenous materials was reached on resins of the gel type. These resins, however, are not capable of use when operating in a thick layer of existing filters and at use of the work technique usual in sugar factories, even when excluding is only about a half against the gel types, considering that they have a smaller porosity. Further attention was paid to cleaning of technical sugar solutions by ion exclusion (solution of raw sugar, thick juice, raffination syrup, molasses, sweet waters). Negative results were obtained with thick juice; with the other products, on the average, the 20—30% separation of sucrose from ashes and colour materials was achieved. In all cases more diluted solutions were obtained after exclusion than they were originally, since the elution from resins was executed with water. There was found, beside exchange, a manifestation of ion exclusion, if non-softened juice was led on exhausted cation resin, and thus in a Ca-cycle. This resulted in a higher content of calcium salts in thin juice after passage through the softening station than during the entrance.

There is a hope for realization of ion exclusion at the cleaning eluates outflowing from the decolorizing stations with an resin filling, what are regenerated with the sodium chloride solution.