

NIEKOTRÉ POZNATKY Z PREVÁDZKOVÝCH POKUSOV POUŽITIA MICHALOVSKÉHO HALOYZITU V CUKROVARNÍCTVE

JURAJ RÁCIK

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

O praktickom využití odfarbovacej schopnosti, ale najmä o využití dobrých filtračných vlastností niektorých hlinitých materiálov nachádzame v cukrovarníckej literatúre niekoľko pozoruhodných zmienok. Napríklad V. Sázauský [1] spomína vo svojej práci vodnatý hlinitokremičitan horečnatý, ktorý sa ako fullerská hlinka používal na technické odfarbovanie tukov a olejov. Odporúča, aby sa pri súčasnom použití aktívneho uhlia vytvorila na filtračnej ploche pevná vrstva uhlia a na ňu sa napúšťala suspenzia filtračného materiálu. Týmto opatrením sleduje ochranu aktívneho uhlia pred mechanickým znečistením, čím predĺži životnosť aktívnej plochy a zreteľne zlepši aj filtračný efekt.

Odfarbovacie vlastnosti niektorých ílovitých zemín, dosiaľ využívaných len v olejárskej technológii, dali podnet k rozsiahlemu výskumu v odbore čistenia cukrovarníckych štiav na báze syntetických polykondenzátov. Podnietený týmito schopnosťami pripravil K. Urban analogické syntetické anorganické katexy a svoje skúsenosti opísal v dnes už klasickej práci [2]. K. Šandera a J. Brabec [3] sa podrobne zaoberali laboratórnym hodnotením filtračných kremelín z hľadiska cukrovarníckeho. Žiaľ, v čase svojich pokusov nemali poruke vhodný materiál domácej proveniencie a boli odkázaní použiť obchodné vzorky nemecké a americké. O schopnostiach odfarbovania cukrovarníckych roztokov pomocou rozličných „hliniek“ referuje v niekoľkých článkoch aj E. Erdheim [4]. Zo všetkých citovaných prác je zrejmé, že vzhľadom na vodné prostredie je odfarbovací efekt v porovnaní s hodnotou dosiahnutou pri olejoch a tukoch podstatne menší, avšak predsa pozoruhodný. Už H. Garrin a A. Regé [5] zistili, že adsorpcia nezávisí len od celkovej adsorpčnej plochy a medzipovrchového napätia roztoku, ale aj od kvantitatívnych vlastností adsorbenta vo vzťahu k chemickej povahe odfarbujúceho sa roztoku. Ak teda použijeme dva alebo viaceré adsorbenty súčasne, môžu nastať veľmi zaujímavé, často komplikované formy vzájomne sa dopĺňujúcich účinkov, ktoré majú rozhodný podiel na vytvorení kvantitatívneho obrazu výslednej adsorpčnej schopnosti. Vychádzajúc z týchto predpokladov, opísal som vplyv aktívnych hliniek na akosť a zloženie cukrovarníckych štiav [6], a to nielen vplyv rozličných druhov — upravených i neupravených — ale s výhľadom na praktické upotrebenie všimol som si aj použitie hlinitých materiálov, kombinované s aktívnym uhlím. Podobné práce u nás vykonal J. Šáňa [7] pri súčasnom použití typických filtračných materiálov (kremeliny) a aktívneho uhlia alebo dvoch druhov aktívneho uhlia rozličnej povahy.

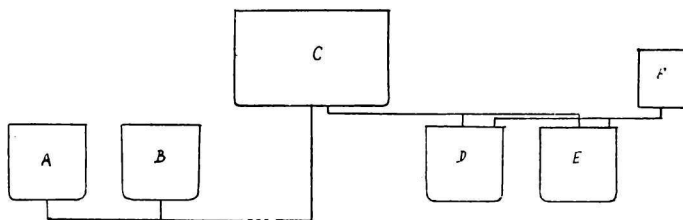
Po sľubných laboratórnych výsledkoch bolo potrebné pomýšľať na overenie v praxi. V kampani r. 1954/1955 vykonali sme v cukrovare Sládkovičovo rad meraní, ktorých vyhodnotenie predkladám v tejto práci.

Pracovný postup a strojové zariadenie

Pri laboratórnych pokusoch sa najlepšie osvedčila surová (neaktivovaná) hlinka z Michaloviec (typu halozitického). Vzhľadom na jej chemickú povahu a jemnú kryštalickú stavbu nebola potrebná — okrem miešneho vysušenia (pri 100—150 °C) a rozomletia — nijaká chemická ani iná úprava. Hlinku, ktorá bola už jeden rok uskladnená pod šopou, sme po vysušení mleli na tanierovom drviči bez preosievania. Z technických dôvodov nebolo možné zabezpečiť hlinku jednotného zrnienia a pokus sme vykonali, aj keď bolo zrejmé, že uniformita čiastočiek by zaiste prispela k jasnejšiemu vyhodnoteniu výsledkov a vylúčili by sa vplyvy čiastočiek hrubších (malý adsorpčný povrch) vedľa priveľmi jemného prachu (upchávajúce filtračného materiálu — plachetiek).

V cukrovare, kde sme prevádzkový pokus vykonali, používa sa na odfarbovanie klérov aktívne uhlie *Norit FNA*. Postup pri práci s noritom je takýto: Do nádrže s nepredfiltrovaným klérom sa pridáva odmerané množstvo aktívneho uhlia vo forme vodnej suspenzie. Po krátkom zahriatí, počas ktorého sa odohráva dej vlastnej adsorpcie, oddelí sa na kalolisoch uhlie (spolu s filtračným prostriedkom, v normálnom prípade s kremelinou). Vysladené uhlie sa vracia alebo späť do kléru, alebo sa odkladá na regeneráciu.

Pracovná schéma úpravy prvého kléru je takáto (pozri obr. 1):



Obr. 1.

- A, B = rozpúšťacie nádrže I. afinády
- C = rezervná nádrž na I. klér
- D, E = noritové nádrže (adsorpčné)
- F = príprava noritovej suspenzie

Po časovom štúdiu a zistení, že pri danej schéme a výkone strojového zariadenia je norit v styku s cukorným roztokom 20—45 minút, ba často i dlhšie, rozhodli sme sa i napriek predpokladanej reverzibilite adsorpcie pokus urobiť a vyhodnotiť za jestvujúcich podmienok. Pritom sme z bežnej schémy vynechali prípravu hlinitej suspenzie v nádrži F, pretože hlinitý materiál v styku s vodou stráca v značnej miere svoju adsorpčnú schopnosť. Hlinku sme v presne odvážených dávkach nasypali priamo do nádrže, práve naplnenej klérom. Teplota zachovávaná pri odfarbovaní sa pohybovala v rozmedzí 80—95 °C. Vyhrievanie sa dialo parným hadom. Suspenziu hlinky v klére sme síce udržiavali miešadlom, pravda, miešanie za použitia hlinitého materiálu (špecificky ťažšieho ako uhlie) malo by byť intenzívnejšie, aby rozdelenie adsorbenta bolo rovnomerné a trvalé.

Odfarbovacia schopnosť hliniek všeobecne závisí aj od alkality odfarbovaných roztokov. Avšak vzhľadom na požiadavku prevádzky (strata alkality vo varostrojoch) museli

Tabuľka 1

dátum		pred odfarbením						po odfarbení							efekt odfarbenia	
deň	hod.	°C	S	P	Q	% CaO	°St	°C	S	P	Q	% CaO	% popola	pH	°St	v %
14. XI.	8,00	91,0	68,5	67,4	98,4	0,005	2,80	90,0	68,3	68,0	99,6	0,005	0,13	8,0	1,81	
	10,00	90,0	72,2	70,0	97,2	0,012	2,01	88,4	71,3	70,0	98,2	0,009	0,12	7,9	1,40	
	13,00	90,0	73,3	72,7	99,1	0,010	4,08	90,0	72,2	71,4	98,9	0,008	0,08	7,6	2,60	
	14,00	93,0	76,7	75,4	98,3	0,010	2,37	90,0	73,1	72,3	98,9	0,010	0,19	8,2	2,15	
denný priemer		91,0	72,7	71,4	98,2	0,009	2,81	89,6	71,2	70,4	98,9	0,008	0,13	7,9	1,99	29,18
15. XI.	16,00	95,0	75,5	74,7	98,9	0,020	2,55	88,5	73,2	72,5	99,0	0,007	0,11	8,2	2,02	
	18,30	—	—	—	—	—	—	89,0	75,7	74,8	98,8	0,013	0,16	8,2	2,07	
	20,00	95,0	73,1	72,4	99,0	0,025	3,44	88,5	75,1	74,3	98,9	0,013	0,08	8,8	2,20	
	21,15	—	—	—	—	—	—	92,0	73,8	73,0	98,9	0,024	0,15	9,0	2,28	
denný priemer		95,0	74,3	73,5	98,9	0,022	2,99	89,5	74,4	73,6	98,9	0,014	0,13	8,5	2,14	28,43
16. XI.	11,00	90,0	72,8	71,4	98,1	0,024	3,80	91,5	72,2	71,2	98,7	0,025	0,13	8,2	2,35	
	12,30	89,0	68,6	67,4	98,2	0,021	2,88	88,5	72,8	72,1	99,0	0,026	0,17	7,9	1,89	
	14,15	93,0	69,6	68,6	98,6	0,022	1,99	85,0	70,6	70,0	99,1	0,022	0,08	8,5	1,55	
	15,30	85,0	68,4	67,4	98,5	0,020	2,49	84,0	71,5	70,7	98,9	0,015	0,09	8,2	2,18	
denný priemer		89,2	69,8	68,6	98,3	0,022	2,79	87,2	71,0	70,2	98,9	0,022	0,12	8,2	1,99	28,67
17. XI.	19,15	92,0	67,3	66,5	98,8	0,014	3,83	86,7	68,2	67,0	98,2	0,008	0,22	8,1	2,45	
	21,00	90,0	73,2	71,8	98,1	0,007	3,75	85,0	70,6	69,5	98,5	0,005	0,08	8,1	2,11	
	22,15	—	—	—	—	—	—	84,5	68,6	67,6	98,5	0,006	0,13	8,2	2,45	
	22,30	93,5	68,6	67,4	98,3	0,007	3,81	85,0	69,8	68,7	98,4	0,006	0,07	8,2	2,28	
	23,20	—	—	—	—	—	—	84,5	71,3	70,3	98,6	0,007	0,12	8,2	2,22	
denný priemer		91,8	69,7	68,6	98,4	0,009	3,79	85,1	69,5	68,4	98,4	0,008	0,13	8,2	2,30	39,84
priemer celkom		91,3	71,3	70,2	98,4	0,015	3,06	87,7	71,6	70,7	98,8	0,012	0,13	8,2	2,12	30,72

sme pracovať s klérmi o alkalite asi 0,010 % CaO. Sme presvedčení, že pri alkalitách minimálnych (0,003—0,005 % CaO) by dosiahnutý efekt odfarbenia bol priaznivejší.

Rozpúšťanie afínady počas pokusov sa dialo obvyklým spôsobom s celkom nepatrným prídavkom vápenného mlieka na dosiahnutie potrebnej alkality. Pri normálnej bežnej noritovej práci sa do rozpúšťacej nádrže pred vypustením do rezervy C pridáva odmerané množstvo kremeliny. Pri našich pokusoch, ako ďalej uvedieme, aj na tento účel sme použili hlinku v rovnakom objemovom množstve, ako by bol objem kremeliny. V ďalšom priebehu pokusov sme však od prídavku hlinky do rozpúšťacej nádrže upustili, v presvedčení, že pre zlepšenie filtračného efektu musí stačiť množstvo hlinky, pridanej do adsorpčných nádrží za účelom odfarbenia.

Klér po pridaní filtračného materiálu a po zalkalizovaní sa pumpuje do zbernej rezervy, vyššie situovanej, odkiaľ potom vlastným spádom sa plní do adsorpčných (noritových) nádrží. Tam sa k nemu za súčasného silného vyhriatia pridáva odfarbovacie uhlie (v našom prípade hlinka alebo zmes hlinka — uhlie) a pumpuje sa piestovými pumpami na kalolisy. Odtokajúci klér bol hneď po nasadení nového kalolisu číry a kvôli zvýšeniu iskrivosti, ale najmä z prevádzkových dôvodov (zachovanie výrobného schémy — potrubie) viedol sa ešte na cedidlá na dofiltrovanie.

Pokiaľ bude potrebné doplniť výsledky nášho pozorovania a umožniť dôslednejšie využitie odfarbovacej schopnosti hliniek, bolo by zaiste výhodnejšie odfarbovať v dvoch stupňoch, keď by sa klér, odtokajúci z prvého kalolisu, viedol cez pumpu, prípadne ešte aj cez predhrievač do štvorného priestoru druhého kalolisu. Ten by mohol byť naplnený čiastočne hlinkou a na takto upravenej filtračnej ploche došlo by k súčasnému odfarbeniu vo vrstve. Podľa potreby mohol by sa klér na dofiltrovanie prehnáť ešte aj cez cedidlá.

Výsledky pokusov

Pokusy sme robili v noritových nádržiach o obsahu 60—65 hl. Prídavok aktívneho uhlia pri normálnej práci bol 900 g na jednu nádrž plnú kléru, to znamená asi 0,010—0,015 % na váhu odfarbovaného kléru. Základom pre porovnanie výsledkov dosiahnutých s hlinkou, prípadne zmesou hlinka — uhlie boli priemery niekoľkodenných výsledkov normálnej doterajšej práce, teda za použitia kremeliny ako filtračného prostriedku a aktívneho uhlia noritu ako odfarbovacieho prostriedku.

V tab. 1 sú zhrnuté výsledky z porovnaní štyroch za sebou idúcich dní.

Vzorok sme brali celkom náhodile a šlo nám o zachytenie priemerného obrazu odfarbovacej schopnosti za niekoľko dní tak, aby sme zaistili predpoklad rovnakých reakčných podmienok pre pokusy s hlinkou. Zo sledovaných hodnôt zrejme vidieť, že pred odfarbením a po ňom sa prakticky nemení kvocient ani alkalita kléru. Pokiaľ ide o odfarbovací efekt, pohybuje sa v denných priemeroch v rozmedzí hodnôt 28—40 %.

Vašátko [8] dokázal, že na adsorpčnom uhlí prebieha dej odfarbovania ireverzibilne, a upozorňuje na veľký vplyv filtračnej vrstvy na dosiahnuté odfarbenie. Za tým účelom sledovali sme náhodný kalolis, čerstvo nasadený, a pozorovali sme, ako prebieha odfarbenie v závislosti od času. Hodnoty tohto pozorovania sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

	Bg	°St/100 Bg	odfarbenie %	% CaO
pred odfarbením:	72,7	2,55	—	0,011
po odfarbení:				
prvý podiel	72,3	1,94	23,9	0,012
druhý podiel (5 min.)	73,0	1,92	24,7	0,009
tretí podiel (10 min.)	72,4	1,90	25,5	0,010
štvrtý podiel (15 min.)	72,0	1,84	27,8	0,009
piaty podiel (20 min.)	72,5	1,86	27,1	0,011
šiesty podiel (25 min.)	72,7	1,85	27,4	0,010

Z tabuľky vidíme, že pri prakticky nezmenenej refrakcii a alkalite stúpal odfarbovací efekt postupne z hodnoty 23,9 % na 27,4 %.

Priemerné odfarbenie dosiahnuté aktívnym uhlím, ak úplne zanedbáme vplyv kremeliny, je 30,72 %. Určité, niekedy značnejšie výkyvy sú spôsobené skôr ťažkosťami pri braní priemerných vzoriek z veľkého kvanta roztoku ako zmenou reakčných podmienok alebo povahou adsorbenta.

Pri použití hlinky v cukrovarníctve sme mali na zreteli najmä jej použitie ako dobrého filtračného prostriedku. Za týmto účelom sme vykonali celú sériu meraní, pričom sme namiesto kremeliny doteraz používanej vzali objemove to isté množstvo hlinky (asi jeden liter na jednu nádrž). Množstvo uhlia bolo normálne (900 g).

Výsledky týchto meraní uvádzame v tab. 3. Ak odhliadneme od hodnôt, ktoré sa prakticky nemenia (kvocient čistoty, alkalita), zisťujeme, že v porovnaní s výsledkami dosiahnutými za použitia kremeliny zdvihla sa hladina síranového popola priemerne o polovicu, čo by bol iste moment nežiadúci. Vzhľadom na to, že pri laboratórnych pokusoch sme zistili len nepatrnú rozpustnosť hlinitého materiálu, možno predpokladať, že zvýšenie hladiny popola je spôsobené veľmi jemným podielom ílovitých čiaštočiek, ktoré prešli plachetkou do kléru. Je teda zrejmé, že pri praktickom použití hlinitého materiálu ako filtračného prostriedku bolo by potrebné zaistiť jeho jednotnú zrnitosť, a to takú, ktorá by pri uspokojujúcom filtračnom efekte vylúčila možnosť unikania čiaštočiek cez plachetku.

Konečný odfarbovací efekt je v priemere rovnaký, ako bol efekt dosiahnutý za použitia kremeliny. Pridaná hlinka sa tu vzhľadom na reverzibilnú povahu adsorpcie a vzhľadom na čas, priebehom ktorého bola v styku s roztokom, uplatnila len ako filtračný prostriedok.

V ďalšej časti pokusov sme si chceli odfarbovací účinok hlinky pridanej do odfarbovacej nádrže overiť spôsobom iným, než aký sa používa pri uhlí. Hlinku

Tabulka 3

dátum		pred odfarbením						po odfarbení							efekt odfarbenia	
deň	hod.	°C	S	P	Q	% CaO	°St	°C	S	P	Q	% CaO	% po-pola	pH	°St	v %
18. XI.	15,15	99,0	70,9	69,8	98,4	0,007	2,33	91,0	72,4	71,8	99,1	0,006	0,07	8,2	1,52	
	16,45	95,0	68,3	67,7	99,1	0,028	3,34	89,5	71,8	70,9	98,9	0,010	0,24	8,2	2,12	
	17,45	98,5	75,1	73,9	98,4	0,030	2,57	87,5	71,0	70,5	99,3	0,020	0,29	8,5	2,04	
	19,00	99,3	71,5	70,8	99,0	0,020	2,54	87,0	70,7	69,8	98,7	0,023	0,17	8,5	2,08	
	19,45	97,8	72,4	70,7	97,6	0,030	3,04	93,0	73,4	72,9	99,3	0,018	0,33	8,3	2,31	
	21,00	98,0	71,5	70,2	98,2	0,036	4,25	94,5	70,6	70,0	99,1	0,021	0,18	8,4	3,13	
	23,05	95,0	68,3	67,8	99,2	0,030	3,46	90,0	70,4	70,0	99,4	0,015	0,25	8,5	2,10	
	1,15	80,0	69,5	68,8	98,9	0,027	3,75	84,5	70,3	69,8	99,2	0,017	0,14	8,2	3,05	
	3,00	87,0	70,0	68,6	98,0	0,017	3,16	81,6	70,2	69,7	99,0	0,018	0,33	8,2	2,47	
	5,00	86,7	70,4	69,7	99,0	0,019	3,34	82,3	70,5	70,0	99,2	0,009	0,32	8,0	1,93	
priemerne		93,6	70,8	69,8	98,6	0,024	3,18	88,1	71,1	70,4	99,1	0,016	0,23	8,3	2,27	28,61
19. XI.	13,35	95,0	73,2	71,8	98,1	0,011	2,29	87,5	73,0	72,3	99,0	0,006	0,34	8,0	1,74	
	17,15	98,0	73,6	72,8	98,9	0,015	3,76	90,0	72,2	71,6	99,1	0,012	0,08	8,2	2,38	
	19,00	95,5	72,7	71,9	98,9	0,027	4,38	94,5	72,5	71,9	99,1	0,024	0,30	8,1	2,37	
	20,00	97,0	72,7	71,9	98,9	0,022	3,81	95,5	71,4	70,8	99,1	0,018	0,24	8,1	3,12	
	23,30	89,0	69,6	68,9	99,0	0,016	2,75	83,0	69,4	68,8	99,1	0,012	0,38	8,0	2,24	
	1,30	86,7	70,4	69,9	99,2	0,014	2,99	88,0	71,0	70,6	99,3	0,015	0,09	8,2	1,72	
	3,15	94,3	69,2	68,7	99,2	0,019	2,46	92,0	69,0	68,5	99,2	0,018	0,23	8,4	1,49	
priemerne		93,6	71,6	70,9	99,0	0,018	3,21	90,0	71,2	70,5	99,1	0,015	0,24	8,1	2,15	33,02
20. XI.	17,00	87,5	71,7	70,3	98,2	0,010	2,99	95,5	71,3	70,5	98,9	0,008	0,19	8,0	1,98	
	18,10	95,0	71,3	70,5	98,9	0,017	2,85	85,0	70,8	70,1	99,0	0,018	0,33	8,3	2,03	
	19,30	98,0	71,0	70,5	99,3	0,020	4,06	96,0	70,7	70,1	99,1	0,019	0,27	8,3	3,04	
	20,30	97,5	72,8	72,1	99,0	0,027	4,24	97,5	73,0	72,4	99,1	0,026	0,31	8,6	2,63	
	23,00	87,8	71,8	71,1	99,0	0,020	4,16	90,0	72,5	71,9	99,1	0,017	0,07	8,2	3,12	
	1,30	93,0	69,6	69,0	99,1	0,016	2,31	88,0	69,8	69,1	99,0	0,012	0,37	8,1	1,74	
	3,20	94,6	69,0	68,3	99,0	0,012	2,68	87,0	69,2	68,6	99,1	0,018	0,25	8,3	1,54	
priemerne		93,3	71,0	70,2	98,9	0,017	3,33	91,3	71,0	70,3	99,0	0,017	0,26	8,2	2,29	31,23
21. XI.	8,05	95,0	73,2	72,6	99,2	0,018	3,88	96,0	72,4	71,9	99,3	0,008	0,16	8,0	1,88	
	8,30	94,0	72,6	71,4	98,2	0,014	3,03	94,5	72,3	72,0	99,6	0,012	0,20	8,1	1,83	
	18,15	98,5	70,0	69,6	99,3	0,012	2,92	87,0	70,2	69,8	99,4	0,016	0,22	8,2	1,86	
	1,00	96,0	67,0	66,2	98,8	0,024	3,12	82,0	67,2	66,3	98,8	0,019	0,17	8,4	2,17	
priemerne		95,9	70,7	69,9	98,9	0,017	3,32	89,9	70,5	70,0	99,3	0,014	0,19	8,2	1,93	41,86
celkom		93,8	71,0	70,1	98,7	0,019	3,23	89,6	71,0	70,3	99,1	0,015	0,23	8,2	2,20	31,88

sme pridávali do kléru v suchom stave a je pravdepodobné, že pri pomerne veľkej špecifickej váhe a pri nedokonalosti miešacieho zariadenia sa rovnomerne nerozložila a pri opakovanom použití spôsobila úplné upchanie kalolisu a prerušenie práce. Množstvo hlinky na jednu nádrž bolo 10 kg. V tomto prípade sa hlinka ako filtračný prostriedok nepridala.

Nerovnomernému rozloženiu materiálu odpovedá i pomerne nízky efekt odfarbenia. Prehľad hodnôt dosiahnutých pri sledovaní prvej vsádzky je zaznamenaný v tab. 4.

Tabuľka 4

	Bg	% CaO	°St/100 Bg	odfarbenie %
pred odfarbením:	72,2	0,019	2,78	—
po odfarbení:				
prvý podiel z kalolisu	73,2	0,012	2,37	14,6
podiel po 5 min.	73,1	0,014	2,25	19,0
podiel po 10 min.	72,0	0,013	1,99	28,4
podiel po 15 min.	72,1	0,013	2,21	20,5
podiel po 20 min.	71,1	0,017	2,15	22,7
podiel po 25 min.	70,8	0,017	1,92	30,9

Už pri tomto pokuse sa nepriaznivý vplyv rôznorodosti hlinky (čo do veľkosti) ukázal nielen v tom, že jej najjemnejší podiel v stopách prechádzal cez plachetky do kléru a zvyšoval popol, ale najmä v tom, že sa ním veľmi skoro upchali plachetky a znížila sa prietoková rýchlosť. Pri pomerne slabom odfarbovacom efekte vzhľadom na množstvo použitého materiálu sa ukázali aj ťažkosti filtračné, a preto sme sa v priebehu ďalších pokusov rozhodli prejsť ku kombinovanému použitiu hlinky spoločne s uhlím, pričom sme očakávali zlepšenie odfarbenia a pri uspokojujúcej filtrácii aj predĺženie životnosti jednotlivých kalolisov.

Pre prvý pokus sme volili náhodile pomer 4 : 1, teda do jednej adsorpčnej nádrže na 65 g kléru sme pridali 4 kg hlinky a 1 kg uhlia. Okrem toho sme pridali 1 kg hlinky ako filtračného prostriedku. Hlinku sme do jednotlivých nádrží pridávali opäť v suchom stave, uhlie vo vodnej suspenzii. Pretože nám záležalo na tom, aby sme čo možno skrátili čas, ktorý uplynie od pridania hlinky do kléru a ktorý je potrebný na jej odfiltrovanie, začali sme filtrovať po päťminútovom miešaní pridanej zmesi uhlia a hlinky.

Výsledky pokusu sú v tab. 5.

Pre porovnanie uvádzame výsledky z prvej a štvrtej vsádzky. Vzorkovali sme klér z toho istého kalolisu, ktorý sme čerstvo nasadili na začiatku pokusu. V prvom prípade veľkosť odfarbenia s pribúdajúcim časom úmerne rástla, až v poslednom podiele dosiahla maximálnu hodnotu. Tlak na kalolise bol úplne normálny (2,8—3,8 atm). Pri ďalších vsádzkach sa už v závislosti od doby adsorpcie prejavoval typický vplyv reverzibilného adsorbenta: odfarbenie postupne nadobúda maximálnu hodnotu a začne opäť klesať.

Příčinou toho je hromadenie hlinky vo filtračnej vrstve a opätovné rozpúšťanie už adsorbovaného farbiva. Prítomnosť uhlia sa tu prejavuje len zmiernením uvedených rozdielov.

Odfarbenie vo všetkých prípadoch bolo zrejme lepšie, než ako sme dosiahli za použitia samého uhlia. Ukázalo sa však, že i toto množstvo hlinky je veľké, že sa filtračný priestor kalolisu veľmi rýchle naplní hlinitou látkou a sťažuje sa normálny chod práce. Preto po štvrtý vsádzke sme pokus prerušili a kalolis odstavili na vyčistenie.

V ďalšej sérii pozorovaní, kde sme hľadali optimálny pomer hlinky a uhlia, znížili sme prídavok hlinky na pomer 3 : 1. Okrem toho sme do každej nádrže po rozpustení a zalkalizovaní roztoku pridali 1 kg hlinky ako filtračného prostriedku. Ukázalo sa, že životnosť kalolisu sa predĺžila a že aj odfarbovací efekt znateľne stúpol (v priemere asi o 10 % v porovnaní s efektom dosiahnutým so samým uhlím).

Tabuľka 5

prvý kalolis:	Bg	% CaO	°St	odfarbenie %	tlak na kalolise atm
pred odfarbením:	71,2	0,007	3,66	—	—
po odfarbení:					
prvý podiel	68,6	0,008	3,25	11,2	2,8
podiel po 5 min.	68,6	0,007	3,01	17,7	3,4
podiel po 10 min.	68,7	0,008	2,12	42,1	3,8
podiel po 15 min.	69,7	0,005	2,29	37,4	3,8
podiel po 20 min.	69,6	0,005	1,99	45,6	2,3
podiel po 25 min.	68,7	0,004	1,83	50,0	2,0
štvrtý kalolis:					
pred odfarbením:	73,5	0,016	2,89	—	—
po odfarbení:					
prvý podiel	73,6	0,014	2,53	12,5	3,6
podiel po 5 min.	73,5	0,014	2,49	13,8	4,5
podiel po 10 min.	73,7	0,009	2,35	18,6	5,4
podiel po 15 min.	73,4	0,011	2,17	24,9	6,0
podiel po 20 min.	73,6	0,009	1,64	43,2	6,3
podiel po 25 min.	74,4	0,010	2,04	29,3	6,6
podiel po 30 min.	73,9	0,010	1,92	33,5	4,3

Jednako však museli sme pokus po ôsmich vsádzkach pre upchanie kalolisu prerušiť. Hodnoty niektorých vsádzok sú uvedené v tab. 6.

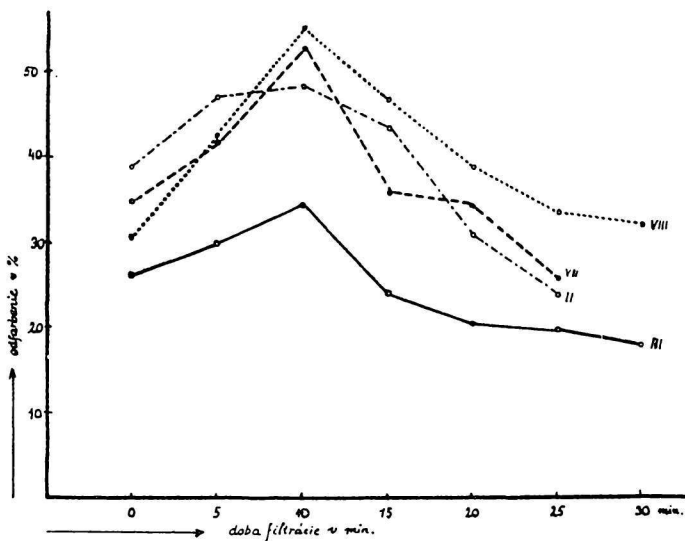
Pre hlbšie porozumenie odfarbovacieho deja je veľmi dôležité všimnúť si skutočnosť, že adsorpcia na aktívnom povrchu hliniek prebieha reverzibilne. Na obr. 2 je graficky vyhodnotený priebeh odfarbovania jednotlivých vsádzok v závislosti od času. Na prvý pohľad je zřejmé, že odhliadnuc od určitých nepravidelností, krivky dosahujú určité maximum, načo pomerne prudko kle-

Tabuľka 6

	°St (pôvod.)	farba jednotlivých podielov v °St/100 Bg							max. odfarb. %
		0 min.	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.	
II. kalolis	4,83	2,95	2,56	2,50	2,74	3,34	3,64	—	48,2
III. kalolis	3,38	2,48	2,37	2,22	2,57	2,69	2,71	2,77	34,3
VII. kalolis	4,89	3,18	2,86	2,32	3,13	3,21	3,62	—	52,2
VIII. kalolis	4,42	3,07	2,55	1,99	2,36	2,70	2,94	3,00	54,9

sajú. Pritom je typické, že krivky pri vzájomne rozličnom tvare dosahujú maximum v rovnakom čase, t. j. asi po 10 minútach filtrovania. Z toho vyplýva dôležitý záver pre ďalšiu etapu podobných pokusov s hlinkami.

V dôsledku postupného hromadenia hlinky v šťavnom priestore kalolisu dochádza pre reverzibilitu adsorpcie k pomerne rýchlej desorpcii farbív. Tento poznatok veľmi zreteľne vysvetľuje príčinu priemerne nízkych hodnôt odfarbenia, dosiahnutého hlinkami.



Obr. 2.

Ako je zrejmé z obr. 2 i z ďalších pokusov, maximálne odfarbenie sa dosiahne v prvých 10—15 minútach a potom prudko klesá; preto treba uvažovať o inom spôsobe filtrácie, napr. na rotačných filtroch, kde by pravidelne vždy čerstvá vrstva adsorbenta bola odstránená prv, ako na nej dôjde k desorpcii farbív. Len týmto spôsobom bude možné v najvyššej miere zabezpečiť, že relatívne vysoká odfarbovací schopnosť bude využitá v čase optimálnej hodnoty

hlinky a tak, že celkový efekt vzhľadom na nízku cenu hlinky vyváži vyššiu spotrebu, než aká je obvyklá pri používaní aktívneho uhlia.

V poslednej sérii pokusov sme volili pomer hlinky k uhlíu 2 : 1. Na rozdiel od predchádzajúcich pokusov upustili sme od pridania hlinky ako filtračného prostriedku, v presvedčení, že túto úlohu rovnako dobre splní hlinka pridaná do kléru na odfarbenie. Uvážili sme, že takto znížime množstvo aktívneho materiálu, ktorý sa hromadí na filtračnej ploche kalolisu, a súčasne predĺžime životnosť pozorovaného kalolisu. Aby sme ako len možno znížili nedostatok rovnomerného rozdelenia hlinitej suspenzie, postupovali sme tak, že odvážené množstvo hlinky (2 kg) sme rozmiešali najprv asi v 10 litroch kléru a pripravenú hustú suspenziu sme vliali naraz do adsorpčnej nádoby. Zdá sa, že za daných reakčných podmienok bol to jediný spôsob, ktorý nám zaručil istejšie, rovnomernejšie rozptýlenie aktívnych častíček hliny.

Aktívne uhlie sme pridali vo vodnej suspenzii.

V tab. 7 sú uvedené hodnoty, ktoré sme namerali pri sledovaní prvého kalolisu, čerstvo nasadeného hlinkou a uhlím v uvedenom pomere.

Tabuľka 7

	Bg	% CaO	°St	odfarbenie %
pred odfarbením:	71,8	0,018	3,44	—
po odfarbení:				
prvý podiel	71,4	0,012	2,86	16,8
podiel po 5 min.	70,9	0,014	2,59	24,7
podiel po 10 min.	70,2	0,011	2,46	28,5
podiel po 15 min.	71,2	0,013	2,35	31,7
podiel po 20 min.	71,2	0,019	2,33	32,2
podiel po 25 min.	70,8	0,011	2,45	28,7
podiel po 30 min.	71,3	0,016	2,64	23,2
podiel po 35 min.	72,0	0,015	2,96	14,0

Pravidelným odberom vzoriek pri jednotlivých vsádzkach získali sme opäť hodnoty, ktoré potvrdzujú zistenia z predchádzajúcich pokusov. Keďže nás predbežne najviac zaujímal priebeh odfarbenia, v tab. 8 sme uviedli prehľadne len zmeny farby v °St/100 Bg, a to pri vsádzkach, ktoré sme náhodile podľa možnosti sledovali.

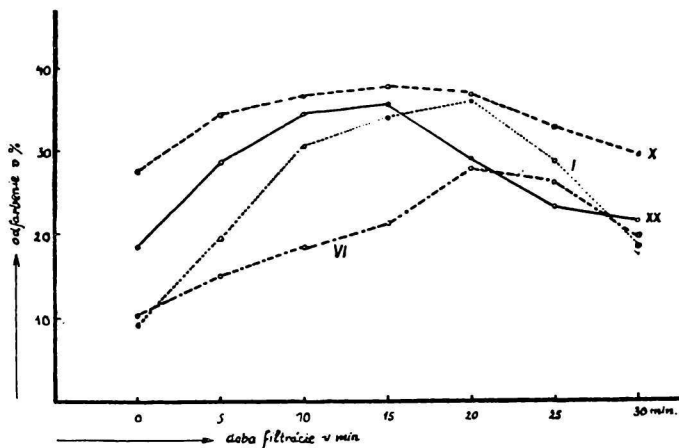
Z tabuľky je zrejmé, že hodnota maximálneho odfarbenia sa značne líši od priemernej hodnoty získanej sčítaním výsledkov jednotlivých vzoriek braných z tej ktorej vsádzky. Z toho vyplýva, že odfarbovaciu schopnosť hliniek nemôžeme posúdiť podľa jednej vzorky, zobraanej náhodile, ale treba porovnávať hodnotu maximálneho odfarbenia s priemerným poklesom ostatných nameraných hodnôt.

Ak si bližšie všimneme efekt odfarbenia, zisťujeme, že sa pri maximálnej hodnote pohybuje okolo 35 % a že priebeh kriviek, graficky znázorňujúcich časovú závislosť tohto efektu (obr. 3 a 4), je oniečo plochejší ako pri zmеси

Tabuľka 8

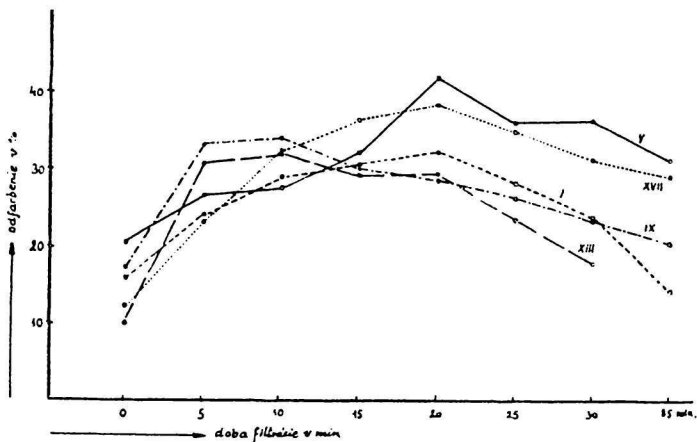
I. cyklus	°St (pô- vod.)	farba jednotlivých podielov v °St/100 Bg								max. odf. %
		0 min.	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.	35 min.	
I. kalolis	3,44	2,86	2,59	2,46	2,35	2,33	2,45	2,64	2,96	32,2
V. kalolis	3,14	2,49	2,32	2,31	2,13	1,84	2,02	1,98	2,15	41,4
IX. kalolis	2,65	2,20	1,79	1,75	1,83	1,87	1,94	2,03	2,10	33,9
XIII. kalolis	2,62	2,36	1,80	1,78	1,87	1,83	2,01	2,13	—	32,0
XVII. kalolis	2,48	2,16	1,88	1,65	1,57	1,54	1,59	1,68	1,75	37,4
II. cyklus										
I. kalolis	3,02	2,74	2,43	2,09	1,99	1,93	2,15	2,46	—	36,1
VI. kalolis	2,71	2,43	2,30	2,21	2,14	1,95	2,00	2,18	—	28,0
X. kalolis	5,11	3,69	3,35	3,23	3,19	3,22	3,44	3,60	—	37,5
XX. kalolis	4,05	3,30	2,89	2,67	2,60	2,87	3,11	3,18	—	35,8

hlinky a uhlia v pomere 3 : 1. Možno to vysvetliť tým, že na ohyb krivky vplýva prítomnosť menšieho množstva hlinky vedľa toho istého množstva uhlia o rovnakom účinku.



Obr. 3.

Pri normálnej noritovej práci za použitia kremeliny trval jeden cyklus priemerne 12—14 hodín, načo sa kalolis vyprázdnil a znova obliekol. Zvoleným pomerom hlinky k uhlíu 2:1 podarilo sa nám túto dobu predĺžiť na 14—16 hodín, pričom v jednom takomto cykle prešlo cez nasadený kalolis priemerne 20 vsádzok.



Obr. 4.

Efekt odfarbenia dosiahnutý týmto spôsobom je asi o 5 % lepší, ako bol efekt dosiahnutý so samým uhlím. Pritom treba uvážiť, že sa vôbec nepoužila kremelina, ktorú pri zvýšenom odfarbení úplne nahradila aktívna hlinka.

Súhrn

Na základe predbežných laboratórnych výsledkov sme vykonali prevádzkový pokus s odfarbovaním cukrovarníckych klérov pomocou aktívnej hlinky z Michaloviec (typ halozitický). Keďže sa v priebehu pokusov ukázali značné nedostatky nejednotne veľkého zrnienia a efekt odfarbenia bol nižší ako s uhlím, volili sme kombinovaný spôsob použitia hlinky s aktívnym uhlím.

Výsledky tohto prevádzkového pokusu možno zhrnúť takto:

1. Aktívna hlinka určená pre použitie v cukrovarníctve musí byť jednotnej zrnitosti, a to takej, pri ktorej by bol zaistený vedľa výbornej filtrovateľnosti aj dobrý odfarbovací efekt.

2. Vzhľadom na overenú reverzibilitu adsorpcie, t. j. na nebezpečenstvo desorpcie farbív nie je vhodné použiť hlinky pri kalosisoch rámových, kde v dôsledku nahromadenia hlinky vo filtračnom priestore kalosisu dochádza k uvoľňovaniu farbív z adsorbenta a výsledky sú ťažko kontrolovateľné.

3. Dokázalo sa, že za použitia vhodného strojového zariadenia (napr. rotačných filtrov) bude možné prakticky využiť odfarbovaciu schopnosť hliniek i v cukrovarníctve a nahradiť celkom alebo čiastočne drahé aktívne uhlie.

4. Ďalej sa zistilo, že hlinky tohto druhu pri svojej relatívne značnej odfarbovacej schopnosti majú dobré filtračné vlastnosti a môžu úplne nahradiť v cukrovarníctve používanú a často dovážanú kremelinu.

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЗАВОДСКИХ ОПЫТАХ УПОТРЕБЛЕНИЯ МИХАЛОВСКОГО ГАЛОИЗИТА В САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ЮРАЙ РАЦИК

Отделение неограниченной химии Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

В ы в о д ы

На основании предварительных лабораторных результатов мы провели опыт в заводском масштабе с обесцвечиванием сахарных клерсов при помощи активных почвенных пород из Михаловца (тип галоизита). Вследствии того, что при проведении опытов выяснились значительные недостатки а то недостаточная величина зерен а также меньший эффект обесцвечивания чем у угля, мы выбрали комбинированный способ употребления почвенных пород и активного угля.

Результаты этого заводского опыта можно резюмировать так:

1. Активные почвенные породы, предназначенные для употребления в сахарном производстве должны быть одинаковой величины зерен а то такой, при которой бы был обеспечен кроме отличной фильтрации и хороший эффект обесцвечивания.

2. Имея в виду доказанную реверзibilitätность адсорбции т. е. десорбцию красящих веществ, нельзя употребить почвенные породы при рамовых калолисах, где вследствие нагромождения почвенных пород в фильтрационном пространстве калолиса, наступает освобождение красящих веществ с адсорбента и результаты являются тяжело контролируемыми.

3. Было показано, что при употреблении соответствующего механического оборудования (напр. вращающихся фильтров) будет практически возможно использовать обесцвечивающие свойства и в сахарном производстве и заменить целиком или же частично дорогие активные угли.

4. Далее было выяснено, что почвенные породы, несмотря на свою относительно значительную обесцвечивающую способность, имеют хорошую фильтрационную способность и могут вполне заменить в сахарном производстве употребляемый и часто импортированный диатомит.

Поступило в редакцию 30. IV. 1955

EINIGE ERKENNTNISSE AUS BETRIEBSVERSUCHEN DER VERWENDUNG VON HALOYZIT AUS MICHALOVCE IN DER ZUCKERINDUSTRIE

JURAJ RÁCIK

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Auf der Grundlage vorläufiger Laboratoriumsversuche führte der Autor einen Betriebsversuch durch, welcher die Entfärbung von Zuckerfabriksklären mittels aktiver Tonerde aus Michalovce (haloizitischer Typ) zum Ziel hatte.

Die Ergebnisse dieses Betriebsversuches können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Aktive Tonerde, welche zur Verwendung in der Zuckerindustrie bestimmt ist, muss von einheitlicher Körnung sein, die so beschaffen sein muss, dass sie ausser einer ausgezeichneten Filtrierbarkeit einen guten Entfärbungseffekt gewährleistet.

2. Mit Rücksicht auf die nachgewiesene Reversibilität der Adsorption, d. i. die Desorption der Farbstoffe, ist die Verwendung von Tonerden bei Rahmenfilterpressen nicht geeignet, wo es zufolge der Ansammlung von Tonerde im Filtrierraume der Filterpresse zur allmählichen Lockerung der Farbstoffe aus dem Adsorbenten kommt. Damit werden die Ergebnisse schwer kontrollierbar.

3. Es konnte nachgewiesen werden, dass es bei Verwendung einer geeigneten Maschineneinrichtung (z. B. Rotationsfiltern) durchaus möglich sein wird, die Entfärbungsfähigkeit der Tonerden auch in der Zuckerindustrie auszunützen und damit entweder zur Gänze oder teilweise die teure Aktivkohle zu ersetzen.

4. Weiters wurde festgestellt, dass Tonerden dieser Art trotz der relativ beträchtlichen Entfärbungsfähigkeit gute Filtrierfähigkeiten aufweisen und die in der Zuckerindustrie verwendete und teilweise aus dem Ausland eingeführte Kieselgur vollkommen ersetzen.

In die Redaktion eingelangt den 30. IV. 1955

LITERATÚRA

1. Sázavský V., *Listy cukrovar.* 45, 77 (1926—1927). 2. Urban K., *Listy cukrovar.* 63, 81—89 (1946). 3. Šandera K., Brabec J., *Listy cukrovar.* 93 (1933—1934). 4. Erdheim E., *Przem. chem.* 19, 156 (1935). 5. Garrin H., Regé A., *Chem. Abstr.* 23, 5345 (1929). 6. Rácik J. *Dizertácia*, Bratislava 1951. 7. Šaña J., *Listy cukrovar.* 466 (1930—1931); 107—111 (1931—1932). 8. Vašátko J., *Listy cukrovar.* 45, 499 (1926—1927).

Došlo do redakcie 30. IV. 1955