

Notatki o węglach odbarwiających.*)

Wobec zainteresowania, jakie wzbudza w sferach cukrowniczych zastosowanie roślinnych węgli odbarwiających, podajemy w notatce niniejszej: 1) rozważania, dotyczące różnych sposobów zastosowania węgli odbarwiających, 2) rozważania, dotyczące oceny wartości technicznej węgli odbarwiających, i 3) wyniki oceny porównawczej wartości dwóch gatunków karborafiny.

I. Sposoby użycia węgli odbarwiających.

Karborafina, jako węgiel adsorpcyjny o wysokiej wartości odbarwiającej i względnie drogi, stosowana jest w ten sposób, że przez warstwę karborafiny, uprzednio wytworzoną na powierzchni tkaniny, np. w cedzidle mechanicznym, przepuszcza się ulep póty, póki otrzymuje się jeszcze stopień odbarwienia, uznany za dostateczny. Oczywiście, stopień odbarwienia pierwszych porcyj ulepu jest bardzo znaczny, poczem stopniowo spada on w miarę, jak węgiel coraz bardziej zbliża się do stanu nasycenia. W celu jeszcze lepszego wyzyskania wartości odbarwiającej karborafiny ulep, przed cedzeniem przez świeżą karborafinę, uprzednio cedzony jest przez karborafinę „starą”, t. j. taką, która przedtem zakończyła swoją robotę ostatecznego cedzenia. Ponieważ karborafina jest węglem bardzo drobnoziarnistym i łatwo ulega zanieczyszczeniu przez mechaniczne zawiesiny i męty, co znacznie osłabia jej zdolność cedzącą (zmniejsza szybkość cedzenia), przeto, w celu zmniejszenia zanieczyszczania się karborafiny, ulep cedzony jest przede wszystkim przez zwykłe cedzidła mechaniczne. Wreszcie, ponieważ drobne cząstki węgla mogą niekiedy trafić do ulepu cedzonego, po ostatecznym cedzeniu przez karborafinę ulep przechodzi jeszcze przez zwykłe cedzidła mechaniczne.

Mamy więc wszystkiego cztery kolejne cedzenia: 1) przez zwykłą tkaninę, 2) przez „starą” karborafinę, 3) przez świeżą karborafinę i 4) przez zwykłą tkaninę¹⁾.

*) Gaz. Cukr. 60, 1927 r., str. 321, 354, 463.

¹⁾ Opisany tu sposób zastosowania karborafiny zakomunikowany mi został przez p. dyrekt. T. Śliwińskiego.

Wobec tego, że karborafina nie bywa regenerowaną (ożywianą), taki sposób zastosowania jej należy uznać za bardziej racjonalny, niż jednorazowe dodanie jej do ulepu, wymieszanie i odczedzenie. We wskazany bowiem sposób zdolność adsorpcyjna karborafiny może być wyczerpana prawie do końca.

Ażeby lepiej zrozumieć korzyści, jakie wypływają z takiego sposobu zastosowania węgla w porównaniu z jednorazowym użyciem, przypomnijmy sobie, jaka zależność istnieje między wielkością adsorpcji i stężeniem adsorbowanego ciała w roztworze. *Wielkością adsorpcji*, którą oznaczmy symbolem a , nazywamy ilość pochłanianej substancji, wyrażoną np. w gramach, adsorbowaną przez jednostkę wagową (np. przez 1 gr) adsorbenta (np. węgla). Jeżeli przez b , oznaczmy ilość gr pochłoniętej przez węgiel substancji, a przez m — ilość użytego adsorbenta (np. karborafiny), to

$$a = \frac{b}{m} \dots \dots \dots (1)$$

Wielkość adsorpcji charakteryzuje najlepiej wartość techniczną węgla. Ilość węgla, którą trzeba użyć na określoną ilość roztworu, ażeby uzyskać pewien efekt adsorpcji (np. odbarwienia), jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości adsorpcji.

Jeżeli przez c oznaczmy stężenie pochłanianego ciała (wyrażoną np. w gr/100 cm³) w roztworze, po dojściu adsorbenta do równowagi z roztworem, to w stałej temperaturze mamy następującą podstawową zależność:

$$a = \frac{b}{m} = \alpha c^n \dots \dots \dots (2)$$

α i n są wielkościami stałymi dla danego adsorbenta i roztworu; α — nosi nazwę wartości adsorpcyjnej, $\frac{1}{n}$ — wykładnika adsorpcyjnego. Spółczynnik α zależy głównie od rodzaju adsorbenta (gatunku węgla), zaś n — od rodzaju ciała pochłanianego i rozpuszczalnika czyli od rodzaju roztworu.

Wzór ten, podany przez H. F r e u n d l i c h'a, jako wzór empiryczny, może znaleźć zastosowanie w dosyć szerokich granicach stężeń. Stosowany być może tylko w tych przypadkach, kiedy adsorbent (węgiel) doszedł do stanu równowagi z roztworem, na co potrzebny jest pewien czas, zależny od szybkości adsorpcji.

Jeżeli ciałem pochłanianym z roztworu jest ciało barwne, wtedy mamy możliwość łatwego oznaczania względnych stężeń tego ciała zapomocą kolorymetru.

Przypuśćmy, że mamy pierwotny roztwór o zabarwieniu B_0 , wyrażonym np. w stopniach Stammer'a, czyli że w 100 cm³ roztworu mamy B_0 jednostek zabarwienia; dalej — żeśmy na A cm³ roztworu użyli m gr węgla odbarwiającego i że osiągnęliśmy zabarwienie odbarwionego roztworu —

B^0 St. Wtedy w pierwotnym roztworze mieliśmy $\frac{B_0 \times A}{100}$ jednostek zabarwienia, po odbarwieniu zaś — $\frac{B \times A}{100}$. Usunęliśmy więc: $b = \frac{(B_0 - B) \times A}{100}$

od niej zależeć będzie ilość węgla odbarwiającego, jaką użyć musi do wytworzenia jednostki produktu, czyli koszty odbarwiania.

1) Rozwiążmy najsamprzód zadanie następujące:

Jak wpłynie na efekt odbarwiania i wielkość adsorpcji użycie zmiennych ilości m węgla na tę samą ilość tego samego ulepu? Mamy więc przy stałym A zmienne m . Jaka będzie zależność między zmienną m , a wielkościami E i a , zmiennymi w zależności od m ?

Mamy (według uproszczonego wzoru):

$$\frac{B_0}{100^2} \cdot \frac{A}{m} \cdot E = \alpha B$$

Ponieważ:

$$\frac{100(B_0 - B)}{B_0} = E$$

więc

$$B = \frac{B_0}{100} (100 - E)$$

Wtedy:

$$\frac{B_0}{100^2} \cdot \frac{A}{m} \cdot E = \alpha \cdot \frac{B_0}{100} (100 - E)$$

i dalej:

$$\frac{1}{100} \cdot \frac{A}{m} E = \alpha (100 - E)$$

a ostatecznie:

$$(7) \quad m = \frac{A}{100 \cdot \alpha} \cdot \frac{E}{(100 - E)} = K \cdot \frac{E}{100 - E}, \text{ przyczem } K = \frac{A}{100 \cdot \alpha};$$

zależność między m i E daje więc równanie krzywej drugiego stopnia.

Zakładając $K = 1$, znajdziemy dla

$$\begin{aligned} m = 1; & \quad E = 50 \frac{0}{0}; \\ m = 2; & \quad E = 66,7 \frac{0}{0}; \\ m = 3; & \quad E = 75 \frac{0}{0}; \\ m = 4; & \quad E = 80 \frac{0}{0}; \\ m = 5; & \quad E = 83,3 \frac{0}{0}. \end{aligned}$$

Zależność ta przedstawiona jest na wykresie *I-szym*. (Rys. 63). Efekt odbarwiania wzrasta znacznie wolniej, niż ilość użytego węgla. Uzyskanie wysokich odbarwień wymaga bardzo znacznego zwiększenia ilości węgla.

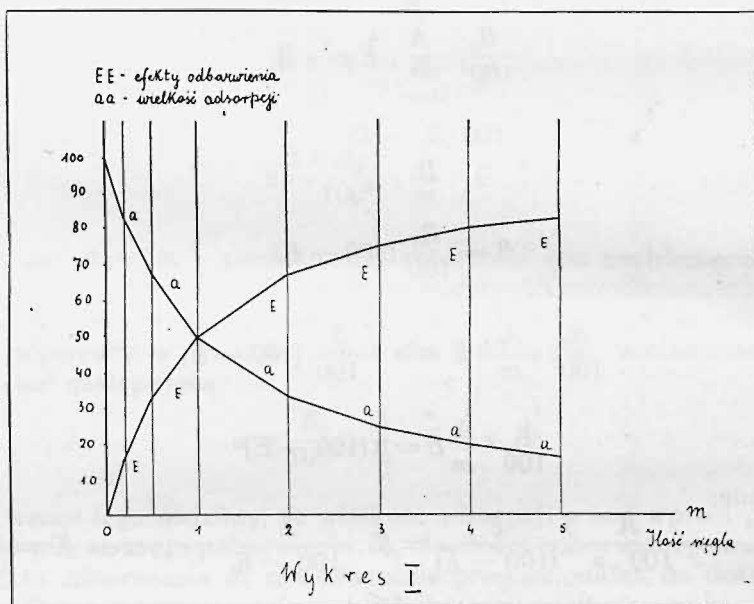
Zależność wielkości adsorpcji a od ilości węgla m znajdziemy jak następuje:

$$a = \frac{B_0}{100^2} \cdot \frac{A}{m} \cdot E = \frac{B_0 \cdot A}{100^2 K} \cdot (100 - E);$$

$$(8) \quad a = KK_1 \cdot \frac{E}{m} = K_1 (100 - E) \text{ przyczem } K_1 = \frac{B_0 A}{100^2 K} = \alpha \cdot \frac{B_0}{100};$$

Dla $m=1$,	mamy $a=50$	K_1
$m=2$	$a=33,3$	K_1
$m=3$	$a=25$	K_1
$m=4$	$a=20$	K_1
$m=5$	$a=16,7$	K_1

Zależność a od m uwidoczniła jest na Rys. 63 (dla $K_1 = 1$). Ze wzrostem ilości węgla, wielkość adsorpcji spada, a więc węgiel wykorzystany jest coraz gorzej.



Rys. 63. Zależność efektu odbarwienia i wielkości adsorpcji od ilości użytego węgla.

2) Rozważmy teraz pytanie: Jak wpływa na E i a zmienne pierwotne zabarwienie B_0 roztworu przy stałych A i m ?

Ze wzoru (7) od razu widzimy, że efekt odbarwienia E nie zależy od pierwotnego zabarwienia B_0 . Ze wzoru zaś (6) widzimy, że wielkość adsorpcji a przy stałym E jest wprost proporcjonalna do pierwotnego zabarwienia B_0 .

W języku praktyki oznaczałoby to, że dodając jednakowe ilości tego samego węgla do jednakowych ilości roztworu o różnym zabarwieniu, osiągniemy ten sam efekt odbarwienia, czyli odbarwienie wyrażone w procentach pierwotnego. Ilość zaś jednostek zabarwienia, pochłoniętych przez węgiel, będzie większa dla ciemniejszych roztworów. Ponieważ jednak istnieje granica, do której węgiel jest w stanie adsorbować te czy inne substancje, a więc i ciała barwne, a kresem tym jest „nasycenie” węgla ciałami barwnymi, więc wskazane dopiero co zależności będą ściśle tylko do pewnych granic.

Uwaga ta dotyczy zresztą także samego podstawowego wzoru dla wielkości adsorpcji (2), który także uważany być może za ścisły tylko w pew-

nych granicach stężeń (np. zabarwień). Pamiętać też należy, że wzór Freundlich'a dotyczy adsorpcji odwracalnej, ciała zaś barwne produktów cukrowniczych, jako koloidy, mogą ulegać zmianom, przez które adsorpcja staje się nieodwracalną. Wreszcie, zamiast jednego ciała adsorbowanego, mamy tu zapewne do czynienia z szeregiem różnych ciał barwnych.

3) Rozważmy teraz następujące zadanie. Jeżeli chcemy użyć pewną ilość węgla m na pewną objętość A roztworu, czy nie będzie lepiej, zamiast użyć go w jednej porcji, podzielić go na kilka części (np. na 3 części, każda po $\frac{m}{3} gr$) i po działaniu pierwszej części i odcedzeniu dodać drugą część i t. d.?

Przy użyciu jednorazowem, np. $m = 3$ węgla, osiągnęlibyśmy:

$$E_1 = 75\% \quad (\text{dla } K = \frac{A}{100 \cdot \alpha} = 1)$$

$$\text{a } a_1 = 25 K_1, \text{ gdzie } K_1 = \frac{B_0 \cdot A}{100^2 \cdot K} = \alpha \cdot \frac{B_0}{100}.$$

Przy użyciu trzykrotnem, za każdym razem po $\frac{m}{3} = 1$, osiągnęlibyśmy:
po I odbarwieniu:

$$E_1 = 50 \\ a_1 = 50 \cdot K_1.$$

Po drugim odbarwieniu osiągnęlibyśmy (względem roztworu po pierwszym zabarwieniu) taki sam efekt odbarwienia, jak poprzednio, t. j. 50%, a więc względem pierwotnego roztworu:

$$E_2 = 50 \cdot \frac{50}{100} = 25\%.$$

a według wzoru (8):

$$a_2 = K_1 \cdot \frac{E_2}{m} = 25 K_1;$$

Po III odbarwieniu:

$$E_3 = 12,5\% \\ a_3 = 12,5 K_1.$$

Ogólny efekt odbarwienia:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = 87,5\%.$$

Przeciętna wielkość adsorpcji:

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3} = 29,2 K_1.$$

Przy jednorazowem zaś użyciu mieliśmy:

$$E_1 = 75\% \text{ i } a_1 = 25 \cdot K_1.$$

Widzimy więc, że użycie tej samej ilości węgla w kilku

porcjach zwiększyłoby zarówno efekt odbarwienia jak wielkość adsorpcji, a więc byłoby korzystniejsz e.

Korzyść z zastosowania tego sposobu byłaby tem większa, im większa byłaby liczba porcyj, na które podzielilibyśmy węgiel. Podział na nieskończenie wielką liczbę porcyj, który dawałby najwyższy skutek, odpowiadałby wykonaniu procesu odbarwiania w sposób t. zw. jednostronnie ciągły: przez pozostającą bez ruchu porcję roztworu przesuwają się w sposób ciągły odpowiednią ilość węgla.

Praktyczne wykonanie odbarwienia sposobem, rozstrząsanym w tym punkcie, czy to periodycznym, czy jednostronnie ciągłym, napotyka bardzo znaczne trudności techniczne i zastosowania nie znajduje.

4) Rozważmy teraz pytanie: Jaki efekt odbarwienia i jaką wielkość adsorpcji osiągniemy, jeżeli zamiast użyć pewną ilość węgla, np. $m = 3$, jednorazowo na pewną ilość cieczy, np. A , rozdzielimy roztwór na pewną liczbę porcyj, np. na 3 części, wykonamy najspierw odbarwienie jednej części roztworu całą ilością węgla, po odcedzeniu dodamy do tego samego (już raz użytego) węgla drugą porcję roztworu i t. d.?

Według wzorów (7) i (8) przy jednorazowym użyciu $m = 3$ węgla osiągniemy:

$$E_1 = 75\% \\ a_1 = 25 K_1.$$

Po trzykrotnem odbarwieniu po $\frac{A}{3}$ roztworu osiągniemy:
za pierwszym razem:

$$E_1 = 90\% \\ \text{ i } a_1 = 10 K_1.$$

Przy drugim odbarwianiu będziemy mieli:

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 &= K_1 (100 - E_2) \\ a_1 &= \frac{E_1}{9} K_1; \quad a_2 = \frac{E_2}{9} K_1; \\ a_1 + a_2 &= \frac{K_1}{9} (E_1 + E_2) = K_1 (100 - E_2) \\ E_2 &= \frac{900 - E_1}{10} = 81,0\% \\ a_1 &= \frac{81}{9} K_1 = 9 K_1. \end{aligned}$$

Przy III odbarwianiu:

$$a_1 + a_2 + a_3 = K_1 (100 - E_3),$$

skąd:

$$\begin{aligned} E_3 &= 72,9 \\ a_3 &= 8,1 K_1. \end{aligned}$$

Ogólne (przeciętne) odbarwienie wyniesie:

$$E = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3} = 81,3\%.$$

Ogólna wielkość adsorpcji:

$$a = (10 + 9 + 8,1) K_1 = 27,1 K_1.$$

Jak widzimy, zarówno efekt odbarwienia E jak wielkość adsorpcji wzrosły przy kolejnym odbarwianiu tą samą ilością węgla poszczególnych porcji roztworu zamiast jednorazowego odbarwienia całej ilości roztworu. Wzrost efektu będzie większy, jeżeli podzielimy roztwór na większą liczbę mniejszych porcji, a największy — przy wykonaniu procesu w sposób jednostronnie ciągły, t. j. jeżeli przez pewną porcję węgla, znajdującą się w cedzidle, będziemy stopniowo przepuszczali, cedzili odbarwiany roztwór. Ten właśnie sposób stosowany bywa przy użyciu karborafiny.

5) Przy sposobie użycia węgla, opisanym w punkcie poprzednim, każda następna porcja roztworu daje, jak widzieliśmy, coraz to niższy efekt odbarwiania. Gdybyśmy np. odbarwili jeszcze czwartą porcję $\left(\frac{A}{3}\right)$, to otrzymalibyśmy: $E_4 = 65,6$, a wtedy ogólne odbarwienie: $E = 77,4$; za piątym razem: $E_5 = 59$, a $E = 73,7$. Gdybyśmy chcieli mieć odbarwiony roztwór o przeciętnem E nie niżej 75, musielibyśmy zatrzymać się na 5-tej porcji. Mielibyśmy w ten sposób już znaczną oszczędność węgla, bo użylibyśmy go na jedną porcję roztworu (wynoszącą $\frac{A}{3} \text{ cm}^3$): $\frac{3}{5} = 0,6 \text{ gr}$, zamiast 1 gr.

Węgiel po tych cedzeniach posiadałby jednak jeszcze znaczną zdolność adsorpcyjną, ale mógłby już dawać efekt odbarwienia tylko poniżej 59%, ogólne zaś odbarwienie wypadłoby wtedy poniżej 73,7.

Możemy jednak tę zdolność adsorpcyjną węgla wykorzystać jeszcze dalej, jeżeli taki, raz już użyty, „stary” węgiel użyjemy na pierwsze (wstępne) odbarwienie roztworu, po którym następować będzie ostateczne odbarwienie przez świeży węgiel.

Znajdziemy wtedy następujące efekty odbarwienia:

	Po „starym” węglu.	Po „świeżym” węglu.
1 porcja:	53,1%	95,3%
2 „	47,8%	90,1%
3 „	43,1%	84,6%
4 „	38,7%	78,9%
5 „	34,9%	73,3%
6 „	31,4%	67,8%
7 „	28,2%	62,5%
8 „	25,4%	57,5%

Przeciętny efekt odbarwienia tych 8 porcji roztworu po świeżym węglu wyniesie: 76,2%, co odpowiada pożądanemu stopniowi odbarwienia. Po

odcedzeniu tych 8 porcyj węgiel staje się „starym” i idzie na pierwsze (wstępne) odbarwienie, a odbarwienie drugie (ostateczne) zachodzi przez świeży węgiel.

Przy tym sposobie zastosowania węgla ilość węgla $m = 3$ wystarcza na 8 porcyj roztworu, przy przeciętnym efekcie odbarwienia $= 76\%$, podczas kiedy przy jednorazowym zwykłym użyciu ta sama ilość węgla wystarczałaby przy efekcie 75% na 3 porcje, a przy sposobie kolejnego odbarwiania poszczególnych porcyj przez ten sam węgiel, bez wstępnego odbarwiania przez „stary” węgiel — na 5 porcyj.

Zużycie więc węgla przy kolejnym odbarwianiu bez odbarwiania wstępnego będzie $\frac{5}{3} = 1,7$ razy mniejsze, niż przy pospolitem jednorazowym użyciu, a przy systematycznym odbarwianiu i zastosowaniu odbarwiania wstępnego przez „stary” węgiel — $\frac{8}{3} = 2,7$ razy mniejsze!

Z rozważań naszych wyraźnie widać, że ilość węgla, użytego na jednostkę roztworu, zależy w wysokim stopniu nie tylko od wartości odbarwiającej węgla, lecz również od sposobu użycia węgla.

Jak widzimy, najmniejszą ilość węgla dla osiągnięcia pożądanego efektu odbarwiania wypadnie użyć przy metodzie ciągłego cedzenia roztworu przez węgiel z zastosowaniem wstępnego cedzenia przez „stary” węgiel. Gdybyśmy węgiel użyty na wstępne cedzenie zastosowali raz jeszcze na „przedwstępne” cedzenie, czyli gdybyśmy cedzili 3 razy: pierwszy raz — świeży roztwór przez „najstarszy” węgiel, drugi raz — roztwór, odcedzony przez najstarszy węgiel, przecedzili przez „stary” węgiel, wreszcie trzeci raz — przez „świeży” węgiel, — otrzymalibyśmy jeszcze mniejsze użycie węgla. Najlepszym rozwiązaniem, do którego w miarę możliwości należy się zbliżyć, byłoby wykonanie odbarwienia w sposób ciągły w przeciwną stronę między węglem i roztworem. Metoda taka w praktycznym wykonaniu napotyka tak znaczne trudności, że zastosowania nie znajduje. Również metoda systematycznego (baterijnego) zastosowania węgla napotykać może trudności przy powiększaniu liczby „elementów” (cedzeń) ponad dwa lub trzy. Trudności te wynikają głównie z następujących okoliczności. Metoda ta wymaga węgla posiadającego znaczną szybkość odbarwienia, ażeby roztwór, stykający się z węglem przez krótki czas przechodzenia przez warstwę węgla w cedzidle, zdążył się odbarwić dostatecznie, t. j. zbliżyć się do stanu równowagi z węglem (której odpowiada podstawowy wzór 2). Dla osiągnięcia tego celu węgiel powinien być silnie rozdrobniony. Wtedy jednak szybkość cedzenia zmniejsza się. W miarę zaś nagromadzenia się na powierzchni cząstek węgla zaadsorbowanych cząstek koloidalnych (a także t. zw. mętłów) szybkość cedzenia spada bardzo znacznie, wreszcie cedzenie prawie ustaje.

Wogóle przy wyborze sposobu użycia węgla musimy się liczyć z jego indywidualnymi cechami. Oprócz wspomnianych już cech: szybkości odbarwiania i szybkości cedzenia, ważną cechą jest też mniejsza lub większa zdolność użytego węgla do regeneracji (ożywiania), oraz koszty ożywiania, wreszcie (a raczej przede-

wszystkiem) c e n a w ę g ł a. Wybór więc ostateczny sposobu użycia najodpowiedniejszego dla danego rodzaju węgla należy do praktyki.

W celu pogodzenia między sobą sprzecznych czynników (efekt odbarwienia, ilość użytego węgla, szybkość odbarwiania, szybkość cedzenia, liczba cedzideł i t. p.) świadomie czy nieświadomie zastosuje praktyka zasadę „umiaru technologicznego”, prowadzącą do najniższych kosztów produkcji.

II. Ocena wartości technicznej węgla odbarwiających.

Całkowita i ścisła metoda oceny wartości technicznej węgla odbarwiających wymagałaby:

1) przedewszystkiem *oznaczenia wielkości współczynników α i n* we wzorze adsorpcyjnym. Przy użyciu węgla do określonego celu, np. do odbarwiania ulepu rafinerskiego, oznacza się zwykle *efekt odbarwiania*, wtedy współczynnik n można przyjąć jako stały, a wartość odbarwiająca węgla, proporcjonalną do wielkości adsorpcji, jako proporcjonalną do współczynnika α . Przy wiadomem n oznaczenie współczynnika α wymaga jednego doświadczenia, w którym pewna ilość m gr węgla, użyta na pewną ilość A cm³ ulepu, da pewien efekt odbarwienia E . Wtedy (ze wzoru 7), dla $n = 1$

$$\alpha = \frac{A}{m} \cdot \frac{E}{100(100 - E)} \quad (9)$$

Jeżeli n nie jest znane, wtedy trzeba wykonać cały szereg doświadczeń, o zmiennej ilości m węgla, i z otrzymanych wielkości E , drogą rachunkową lub graficzną, oznaczyć wielkości α i n . Zresztą dla oceny porównawczej, o którą nam zwykle chodzi, wystarczy z szeregu doświadczeń, znaleźć: jaką ilość danego węgla m , trzeba użyć, ażeby otrzymać ten sam efekt odbarwienia (np. $E = 50\%$), który daje m_2 gr węgla standartowego. Wtedy wartość odbarwiająca danego węgla α_1 w porównaniu z wartością odbarwiającą α_2 węgla standartowego wyniesie:

$$\alpha_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot \alpha_2,$$

czyli dany węgiel będzie posiadał $\frac{m_2}{m_1}$ wartości węgla standartowego.

2) Adsorpcji przez węgiel odbarwiający ulegają nietylko ciała barwne, lecz i inne (bezbarwne) substancje zawarte w roztworze. Dotyczy to przedewszystkiem koloidów organicznych. Usunięcie tych koloidów z ulepu jest również wysoce pożyteczne dla sprawy otrzymania dobrego kryształu czy rafinady, jak odbarwienie. Względna *wartość adsorpcyjna* danego węgla względem tych koloidów, w porównaniu z innym gatunkiem węgla, może być uważana w grubym przybliżeniu za proporcjonalną do wartości odbarwiającej węgla.

Bezwzględne oznaczenie ilości pochłoniętych z ulepu koloidów jest bardzo trudne, choćby z tego względu, że nie wiemy z jakimi mianowicie koloidami mamy tu do czynienia. Mamy jednak możność porównywania zdolności adsorpcyjnej węgla względem koloidów organicznych, zawartych w ulepie, na innej jeszcze drodze, oprócz oznaczenia efektu odbarwienia.

Możemy oznaczać napięcie powierzchniowe ulepów przed działaniem węgla i po jego działaniu. Koloidy organiczne ulepów należą do grupy ciał powierzchniowo czynnych, zmniejszających napięcie powierzchniowe roztworu. Usunięcie tych ciał z roztworu powinno wywołać zwiększenie napięcia powierzchniowego. Im większa ilość koloidów zostanie zaadsorbowana przez węgiel, tem wzrost napięcia powierzchniowego będzie większy, tem zdolność adsorpcyjna węgla będzie większa. Przypominamy tylko, że między stężeniem koloïdu i napięciem powierzchniowym roztworu niema prostej proporcjonalności. Przy małych stężeniach napięcie powierzchniowe spada bardzo szybko ze wzrostem stężenia, przy większych — coraz to wolniej.

3) Ważną cechą, charakteryzującą wartość techniczną węgla, jest *szybkość cedzenia* ulepu przez warstwę węgla. Dla porównania szybkości należy, oczywiście, cedić ten sam roztwór, w tej samej temperaturze, przez warstwę węgla o tej samej powierzchni i grubości, przyczem ciśnienie, pod którem zachodzi cedzenie, powinno być jednakowe. Zamiast jednakowej grubości warstwy węgla, wielkości trudno poddającej się wymierzeniu i regulowaniu, można stosować warstwę węgla, utworzoną na jednakowej powierzchni z jednakowej ilości wagowej węgla. Oznaczając czas, w przeciągu którego odcodzi się w tych warunkach pewna objętość, np. 1 Lt ulepu można obliczyć względną szybkość cedzenia dla porównywanych gatunków węgla. Dla lepszej charakterystyki zdolności cedzącej węgla dobrze jest zbadać *spadek szybkości cedzenia* w miarę cedzenia dalszych porcyj ulepu, odnotowując czas cedzenia kolejno następujących po sobie porcyj, np. 1 Lt-owych.

4) Przy dokładnych ocenach powinno się prócz tego badać *całkowitą zdolność chłonną węgla*, t. j. maksymalną wielkość adsorpcji, do jakiej węgiel jest dojdź zdolny w stanie nasycenia. Metodyka tego rodzaju badań nie jest ustalona. Dla porównawczej oceny mogą wystarczyć oznaczenia efektu odbarwienia tym samym węglem szeregu kolejnych porcyj pierwotnego ulepu. Odbarwienia mogą być wykonane albo w sposób perjodyczny albo ciągle (cedzenie kolejnych porcyj ulepu przez ten sam węgiel), zależnie od gatunku węgla i sposobu zastosowania.

5) Ważną cechą węgla jest *szybkość odbarwiania*, która może być poznana przez oznaczanie efektu odbarwiania po upływie różnych okresów czasu. Metodyka badań ściślej ustalona nie jest.

6) Dla węgli, które po użyciu mogą lub mają być regenerowane, należałoby oznaczyć *zdolność do regeneracji*. Metodyka tego rodzaju badań nie jest ustalona, i z natury rzeczy ustaleniu z trudnością tylko poddać się może.

III. Ocena porównawczej wartości dwóch gatunków karborafiny.

(Wspólnie z p. inż. J. Zaleskim).

Badaniu poddano dwie próbki karborafiny, nadesłane przez Dyрекcję jednej z cukrowni polskich. Oznaczmy je jako: karborafina Nr. I i Nr. II.

Ocena wartości wykonana została według skróconego programu, chodziło bowiem tylko o ocenę porównawczą. Przytem metodyka całkowitej oceny jest, jak widzieliśmy, zbyt trudna lub nieustalona.

1) *Wartość odbarwiająca węgla przy jednorazowym użyciu.* Do wszystkich doświadczeń użyto tego samego roztworu cukru surowego o stężeniu $\approx 50\%$ i zabarwieniu $B_0 = 13,3^\circ \text{ St.}$; napięcie powierzchniowe roztworu wynosiło $\sigma \approx 79,0$ (względem wody ≈ 100).

Do 500 cm^3 roztworu dodawano po $1,25 \text{ gr}$ karborafiny i ogrzewano w 80° przez pół godziny.

Znaleziono po odbarwieniu:

	Zabarwienie	Efekt odbarwienia	Napięcie pow.
Karborafina Nr. I.	$6,5^\circ \text{ St.}$	$51,1\%$	99,1
Karborafina Nr. II.	$3,27^\circ \text{ St.}$	$75,2\%$	101,8

W drugiej serji doświadczeń, z roztworem innego cukru surowego o pierwotnem zabarwieniu $13,6^\circ \text{ St.}$ znaleziono:

	gr karboraf. na 500 cm^3 roztworu:		
	$1,25 \text{ gr}$	$2,50 \text{ gr}$	5 gr
Karborafina Nr. I. Efekt odbarw.	$48,6\%$	$65,5\%$	84%
Karborafina Nr. II. Efekt odbarw.	$77,2\%$	86%	—

Karborafina Nr. II posiada wartość odbarwiającą znacznie wyższą, niż Nr. I, w przybliżeniu 2—3 razy większą. Ścisłejsze wyrażenie wartości odbarwiającej Nr. II w porównaniu z Nr. I jest niemożliwe z podanych wyników; wymagałoby ono dłuższego szeregu doświadczeń z rozmaitemi ilościami węgla w celu znalezienia, jakie ilości każdego z węgla dają ten sam efekt odbarwienia.

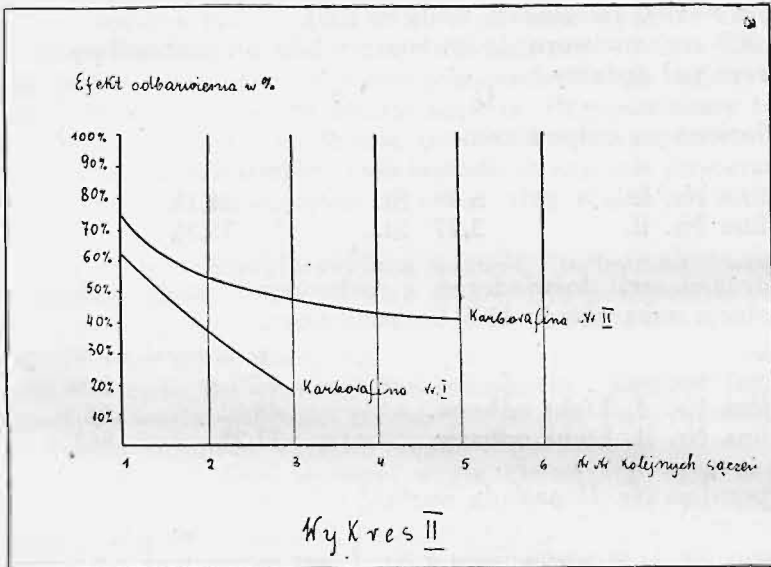
2) *Wartość odbarwiająca przy ciągłym cedzeniu.* $\frac{1}{2}$ litrowe porcje roztworu cukru surowego, zagrzanego do 80° , cedzono pod próżnią w lejku Büchnera przez warstwę z 5 gr karborafiny. Porcję karborafiny dokładnie rozrabiano wodą i cedzono przez płótno ułożone w lejku.

Znaleziono po odbarwieniu:

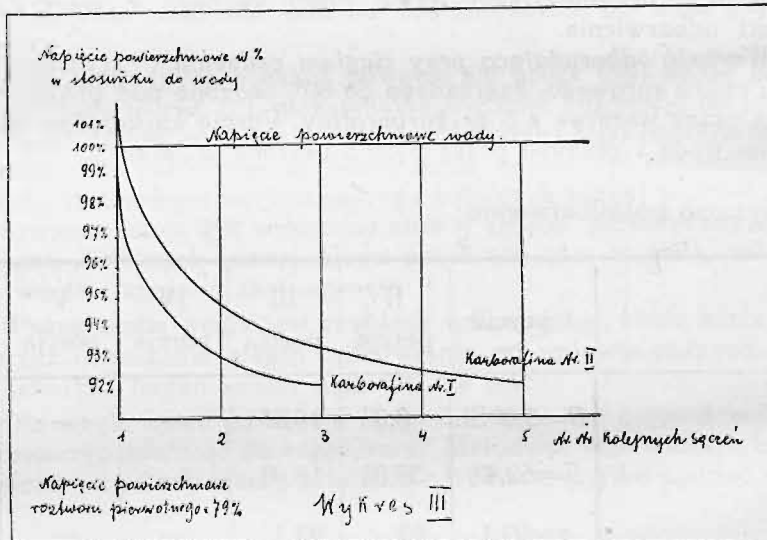
	I porcja	II porcja	III porcja	IV porcja	V porcja	Prze- cięcie
Karborafina I. . .	$B=5,0^\circ \text{ St.}$	$8,3^\circ$	$10,9^\circ$	—	—	
	$E=62,4\%$	$38,0\%$	$18,0\%$	—	—	$39,5\%$
	$\sigma=99,1$	93	92,1	—	—	
Karborafina II . .	$B=3,33^\circ$	$6,25^\circ$	$7,00^\circ$	$7,7^\circ$	$8,0^\circ$	
	$E=75,1\%$	$53,0\%$	$47,4\%$	$42,1\%$	$40,6\%$	$51,6\%$
	$\sigma=100,9$	94,7	93,4	92,5	92,0	

Rysunek 64 daje krzywe efektów odbarwienia. Rysunek 65 — krzywe napięć powierzchniowych odbarwionych roztworów.

Jak widzimy, i przy tym sposobie użycia karborafina Nr. II posiada znacznie wyższą wartość odbarwiajączą, niż Nr. I.



Rys. 64. Krzywe efektów odbarwienia.



Rys. 65. Krzywe napięć powierzchniowych odbarwionych roztworów.

Użycie karborafiny sposobem ciągłego cedzenia dało gorsze wyniki niż sposobem jednorazowego wymieszania. Z karborafiną Nr. I osiągnięto przy ciągłej metodzie $E = 39,5\%$ przy użyciu $1,67 \text{ gr}$ węgla na 500 cm^3 roztworu, podczas kiedy przy jednorazowym użyciu otrzymano $E = \text{ok. } 50\%$ przy $1,25 \text{ gr}$ na 500 cm^3 . Z karborafiną Nr. II — przy ciągłej metodzie $E = 51,6\%$ przy użyciu 1 gr na 500 cm^3 , a przy jednorazowym użyciu $E = \text{ok. } 75\%$ przy użyciu $1,25 \text{ gr}$.

Wyniki takie nie świadczą bynajmniej o niezgodności „praktyki” z „teorią”. Dowodzą one tylko, że wybrana przez nas szybkość cedzenia była zbyt wielka, znacznie przewyższająca szybkość odbarwiania roztworu przez węgiel (patrz dalej!). Przy ciągłym cedzeniu węgiel nie mógł zdążyć dojść do stanu równowagi z roztworem w przeciągu b. krótkiego czasu zetknięcia z nim. Przy jednorazowym zaś użyciu węgiel w czasie $\frac{1}{2}$ godzinnego zetknięcia z roztworem ma aż nadto czasu na dojście do równowagi z roztworem, na wykonanie maksymalnej pracy, na jaką go w danych warunkach stać.

3) Oznaczenie szybkości cedzenia połączone było z opisanymi wyżej doświadczeniami nad odbarwianiem przy cedzeniu w sposób ciągły. Cedzono przez warstwę karborafiny z 5 gr węgla, umieszczonego na powierzchni 80 cm^2 płótna. Grubość warstwy wynosiła w przybliżeniu (licząc, że 1 Lt. karborafiny waży 250 gr) ok. 2,5 mm. Mierzono czas w przeciągu którego, pod próżnią, jaka się przy cedzeniu ustalała (wynosiła ona 20—40 cm rtęci, czyli cedzenie zachodziło pod ciśnieniem 2,5—5,0 m słupa wody), przechodziły przez węgiel kolejne $\frac{1}{2}$ litrowe porcje roztworu.

Oto znalezione wyniki:

	I porcja	II porcja	III porcja	IV porcja	V porcja
Karborafina Nr. I.					
Czas cedzenia porcji w minutach. .	9'	18'	43'	—	—
Przez 1 m^2 powierzchni cedzącej przeszło hl roztworu przez godzinę . .	4 hl	2 hl	0,9 hl		
Karborafina Nr. II.					
Czas cedzenia w minutach	5'	10'	22'	36'	78'
hl/ m^2 , godz.	7 hl	3,5 hl	1,7 hl	1 hl	0,5 hl

Rysunek 66 obrazuje szybkość cedzenia. Jak widzimy, karborafina Nr. II znacznie przewyższa Nr. I co do szybkości cedzenia. Pierwsze trzy porcje roztworu cedziły się przez karborafinę Nr. I z przeciętną szybkością $20\text{ cm}^3/\text{min.}$, przez karborafinę Nr. II — z szybkością $70\text{ cm}^3/\text{min.}$ Ciekawa jest zależność czasu cedzenia kolejnych porcji od ilości odcedzonej cieczy: czas cedzenia każdej następnej porcji jest dwa razy większy od poprzedniej.

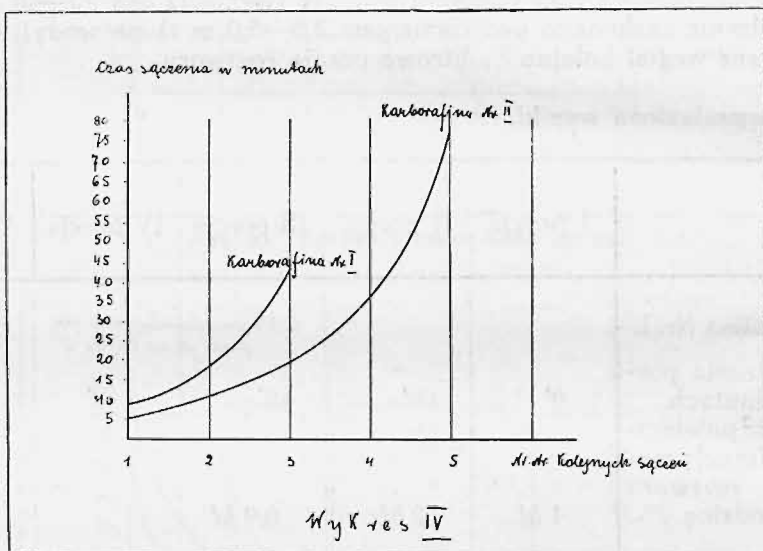
Osiągnięte szybkości cedzenia, w rodzaju 4—7 hl/ m^2 godz., należy uważać za bardzo wysokie; szybkości które stosuje się w praktyce są zapewne znacznie mniejsze (ok. 0,5 hl/ m^2 godz.?). Przy szybkości 4 hl czas zetknięcia roztworu z karborafiną wynosił zaledwie ok. 20 sekund. W przeciągu

tak krótkiego czasu węgiel nie mógł dojść do równowagi z roztworem i tem się tłumaczy zbyt niski efekt odbarwienia.

W praktyce fabrycznej czas zetknięcia ulepu z węglem, przy szybkości cedzenia np. $0,6 \text{ hl/m}^2 \text{ god.}$ i grubości warstwy węgla ok. $15\text{--}20 \text{ m/m}$ (w naszym doświadczeniu zaledwie $2,5 \text{ m/m}$), wynosi ok. 750 sek. (12,5 min.), czyli jest 35 razy większy, niż ten, który mieliśmy przy cedzeniu pierwszych porcyj roztworu. Czas zetknięcia ok. 10—12 min. wystarcza, ażeby węgiel wywarł odpowiedni efekt odbarwienia.

Z całości badania widzimy, że karborafina Nr. II znacznie przewyższa Nr. I zarówno co do wartości odbarwiającej i wogóle adsorpcyjnej, jako też co do zdolności cedzącej.

Notatki niniejsze ogłaszamy jedynie jako *materiały* do spraw w nich poruszonych. Nie mają one żadnej pretensji do rozwiązania którejkolwiek z tych spraw.



Rys. 66. Szybkość cedzenia.

IV. Węgiel z odklejonej mączki kostnej, jako węgiel odbarwiający. (wspólnie z p. inż. W. Reicherm).

Zwykły węgiel kostny (spodjum), stosowany do odbarwiania ulepów w rafinerjach, otrzymywany jest, jak wiadomo, przez suchą destylację kości. Ażeby otrzymać dobry węgiel odbarwiający, należy wypalać kości świeże i twarde, po uprzednim rozdrobnieniu i odtłuszczeniu (np. przez ekstrakcję benzyną). Klej, zawarty w tkankach kostnych w ilości do 25%, przy wyrobie węgla kostnego zostaje zmarnowany. Przy całkowitym chemicznym przerobieniu kości, zostają one po odtłuszczeniu poddane wyciąganiu z nich kleju zwykle przez gotowanie z wodą pod ciśnieniem, po uprzednim siarkowaniu. Jako „odpadek” fabrykacji otrzymuje się wtedy, przez wysuszenie i zmielenie pozostającej kości, t. zw. „mączkę kostną odklejoną”, używaną jako sztuczny nawóz fosforowy, bezpośrednio lub po prze-

robie na superfosfat. Mączka taka jest produktem względnie tanim. Cena obecna wynosi za 100 kg loco fabryka ok. 10 frank. szwajcarskich czyli 18 zł. polskich.

W patencie niemieckim Nr. 389—697 z r. 1922, wydanym na imię F. Natanson'a, znaleźliśmy twierdzenie, że kości odtłuszczone i odklejone już bez uprzedniego zwęglenia posiadają własność znacznego odbarwiania roztworów cukru i in. Autor proponuje stosować takie kości po rozdrobnieniu, np. do wielkości orzecha, w zwykły sposób w filtrach kostnych lub też „wstrząsać lub mieszać odbarwiane płyny z kawałkami kości, a po odstaniu się kości ściągać z nich płyn”. Kości, zanieczyszczone przez użycie do odbarwiania, radzi ożywiać przez ogrzewanie, ażeby rozłożyć pobrane przez nie organiczne związki, przyczem (jakoby) niema potrzeby posuwać ogrzewanie tak dalece, ażeby organiczne substancje uległy aż zwęgleniu.

Zainteresowani treścią tego patentu wykonaliśmy kilka doświadczeń, ażeby sprawdzić słuszność podanych w nim faktów oraz celowość podanych sposobów użycia kości.

Potrzebne do doświadczeń próbki kości odklejonej w kawałkach oraz mączki kostnej otrzymaliśmy od Towarzystwa „Strem”.

Badanie własności mechanicznych kawałków kości odklejonej przekonało nas, że zastosowanie tej kości w ten sposób, w jaki stosujemy węgiel kostny, t. j. w filtrach kostnych, byłoby niepraktyczne. Kość odklejona jest tak krucha, że już przez słabe naciśnięcie palcem lub ściśnięcie między palcami ulega przeważnie zgnieceniu i rozsypuje się na proszek. Bardziej celowem wydaje się więc stosowanie kości zmielonej (mączki kostnej) w ten sposób, w jaki stosujemy roślinne węgle odbarwiające (karborafina, noryt).

Nietrafnem też wydało się nam zalecanie stosowania do odbarwiania kości niezwęglonej. Ani odtłuszczenie ani odklejanie kości, z natury rzeczy, nie może być w fabryce doprowadzone do końca i kość odklejona posiada jeszcze pewną zawartość tłuszczu i kleju. Analiza kości odklejonej T-wa „Strem”, wykonana w naszej pracowni przez p. inż. J. Zaleskiego, wykazała w ilości tej:

zawartość	tłuszczu	1,52%
„	ciał białkowych (kleju)	5,90%

Gdybyśmy taką kością bezpośrednio traktowali ulepy rafinerskie, część kleju, ewent. i tłuszczu, przeszłaby do roztworu, zanieczyszczając ulepy.

Ażeby się upewnić, że nie mylimy się w tem rozumowaniu, wykonaliśmy bezpośrednie doświadczenie, w którym 2 gr mączki kostnej ogrzewaliśmy ze 100 cm³ wody we wrzącej łaźni wodnej przez 2 godziny, poczem odsączyliśmy i w przesączu przez odparowanie oznaczyliśmy rozpuszczoną suchą substancję. Znaleźliśmy, iż 1,85% na wagę kości przeszło do roztworu. Na zasadzie tego doświadczenia należy odradzać stosowanie w cukrowniach mączki kostnej niezwęglonej.

Zwęglanie mączki kostnej wykonaliśmy w tyglu porcelanowym z pokrywą, ogrzewając w elektrycznym piecu muflowym w temperaturze ok. 500°. Ze 100 cz. mączki surowej otrzymaliśmy 88 cz. węgla. „Węgiel ten przedstawiał się w postaci drobnego, ale niezbyt subtelного prosz-

ku, barwy ciemno brunatnej raczej niż czarnej. Zawartość rzeczywistego węgla jest w nim oczywiście bardzo nieznaczna, składa się on prawie całkowicie z fosforanu wapnia i zawiera ok. 35% P_2O_5 .

Próby odbarwiania wykonaliśmy zarówno z surową niezwęgloną mączką kostną, jako też z węglem z niej otrzymanym. Odbarwialiśmy roztwór cukru surowego o 50° Bx. i 12,3° Stammer'a. Do 100 cm³ roztworu dodawano 2 gr mączki lub węgla z niej, i ogrzewano przez 1 godzinę na łaźni wodnej w 80°, często mieszając. Po odsączeniu oznaczano zabarwienie. Dla porównania odbarwiano ten sam roztwór cukru surowego: karborafiną Nr. 1 w ilości 1 gr na 100 cm³, i węglem kostnym sproszkowanym, 1gr na 100 cm³. Osiągnięte rezultaty podaje poniższa tablica.

Odbarwianie roztworu cukru surowego o 12,3° St.

Nr.	Nazwa użytego środka odbarwiającego	Ile gr na 100 cm ³ roztworu	Zabarwienie po odbarwieniu	Efekt odbarwienia %
1.	Mączka kostna odklejona .	2 gr	5,4° St.	56%
2.	Węgiel z tej mączki . . .	2 gr	3,6°	71%
3.	Karborafina Nr. 1	1 gr	2,0°	84%
4.	Węgiel kostny w proszku .	1 gr	2,8°	77%

Z doświadczeń tych wolno wyprowadzić następujące wnioski:

1) Mączka kostna odklejona, nawet surowa (niezwęglona), posiada dość znaczną siłę odbarwiającą. Jednakże ze względów wyżej wskazanych zastosowania w cukrownictwie znaleźć nie może.

2) Węgiel z mączki kostnej posiada znacznie wyższą zdolność odbarwiającą niż mączka surowa i może znaleźć zastosowanie praktyczne w cukrowniach.

3) Węgiel z mączki kostnej znacznie ustępuje karborafinie, posiadając siłę odbarwiania ok. 3 razy mniejszą.

4) Godnym uwagi jest fakt, że proszek z węgla kostnego prawie dorównywa co do zdolności odbarwiającej karborafinie Nr. 1.

Wykrycie w węglu z odklejonej mączki kostnej znacznej zdolności odbarwiającej posiada, zdaniem naszym, doniosłe znaczenie praktyczne dla cukrownictwa wobec niskiej ceny, po jakiej cukrownie mogłyby węgiel ten produkować, ewentualnie nabywać.

Przy cenie surowej mączki kostnej 20 złot. za 100 kg cena wyprodukowanego z niej węgla nie powinna przewyższać 30—35 złot. za 100 kg. Ponieważ zużyty węgiel zachowałby całą swą pierwotną wartość, jako nawóz fosforowy, t. j. 20 zł. za 100 kg, więc koszt użytego węgla nie przekroczyłby 15 złot. za 100 kg. Dla porównania przytaczamy ceny innych węgli:

karborafina ok. 500 zł. za 100 kg, noryt — ok. 250 złot., zwykły węgiel kostny — ok. 80 zł.

Zwęglaniu należałoby, zdaniem naszym, poddawać kość odklejoną w kawałkach, poczem dopiero otrzymany węgiel poddawać mieleniu; mielenie winno dawać subtelny proszek (młyn kulowy!).

Nie dotykając sprawy zastosowania omawianego węgla w rafinerjach cukru (sprawa ta wymagać będzie specjalnych doświadczeń i prób), ośmielamy się przepowiadać węglowi z mączki kostnej (lub innemu równie tanemu i dobremu węglowi, gdyby się znalazł) świetną przyszłość w cukrowniach, produkujących dobre gatunki białego kryształu.

Pierwszem zastosowaniem, jakie on tam znaleźć winien, będzie użycie go do oczyszczenia t. zw. „klarówek”, czyli roztworów żółtej mączki ostatniego rzutu, do którego dodaje się niekiedy lepszy odciek od I cukrzyicy. Nie jest już dziś dla nikogo tajemnicą, że te to właśnie klarówki głównie psują nam I cukrzycę i otrzymywany z nich cukier biały. Pomimo znacznie wyższej czystości są one produktem gorszym, niż cukrzyca zgotowana z samego soku buraczanego. Znaczna zawartość adsorbowanych przez kryształy żółtej mączki koloidów, a przede wszystkim ciał barwnych i subtelnych mętów, ujemnie wpływa na jakość otrzymywanego z klarówek cukru białego, który ma skłonność do nabywania żółtawego lub szarawego odcienia, do utraty przezroczystości i prawidłowości kryształu. Oddawna cukrownie szukają sposobu taniego a skutecznego oczyszczania tych klarówek, ale bez dostatecznego powodzenia. Sądzimy, że zastosowanie węgla z mączki kostnej do oczyszczania i odbarwiania klarówek sprawę tę nareszcie rozwiąże lub przynajmniej znacznie posunie naprzód. Przy zastosowaniu 1% takiego węgla na 100 części gotowej klarówki (o 50° Bx.) osiągnie się: efekt odbarwienia ok. 50%, całkowite usunięcie mętów i oczyszczenie od głównej masy pozostałych koloidów. Cukier biały, otrzymywany przy użyciu tak oczyszczonych klarówek, dużo zyska na piękności wyglądu, zbliżając się wyglądem do kryształu rafinowanego. Wyższa jakość kryształu pozwoli nam otrzymać za niego lepszą cenę i skuteczniej konkurować zagranicą z cukrami białymi innych państw. Koszty oczyszczania klarówek tym węglem wyniosą, przy ilości klarówki o 50° Bx. ok. 8—10% na wagę buraków i wydajności cukru białego z buraków 14%, ok. 20 groszy na 100 kg cukru białego. Zużycie węgla na 1000 q cukru ok. 700 kg. Koszt taki niewątpliwie okupiony zostanie z dobrym naddatkiem przez lepszą jakość cukru.

Niniejszem zwracamy się do pp. dyrektorów cukrowni, tych szczególnie, którym zależy na otrzymywaniu cukru białego wyższej jakości, z gorącą radą, ażeby już w czasie najbliższej kampanji zechcieli wykonać próby oczyszczania klarówek węglem z kości odklejonej. Centralne Laboratorium Cukrownicze chętnie będzie im służyło dalszemi wyjaśnieniami i pomocą.

Centralne Laboratorium Cukrownicze.

Luty i Marzec, 1927 r.

STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej autor podaje rozważania, dotyczące różnych sposobów zastosowania węgla odbarwiających, oraz rozważania, dotyczące oceny technicznej tych węgla. Z punktu widzenia rozważań tych wykonano ocenę porównawczą wartości dwóch gatunków karborafiny. Następnie po-

dany jest sposób otrzymywania węgla odbarwiającego z odklejonej mączki kostnej i opis doświadczeń, mających na celu ocenę węgla tego, jako środka odbarwiającego.

Prof. K. SMOLENSKI.

Remarques sur les charbons décolorants.

Résumé.

L'auteur discute les différents modes d'emploi des charbons décolorants en sucrerie et l'appréciation technique de ces charbons. En se basant sur les principes de ces raisonnements on effectua une appréciation comparative de deux qualités de carboraffine. On décrit ensuite un procédé de fabrication de charbon décolorant à partir de poudre d'os dégelatiné et les essais effectués dans le but de reconnaître l'action décolorante de ce charbon.
