فرآیند رنگ زدایی شکر
با استفاده از رزین های تبادل یونی

نویسنده:
سعید عچرش زاده
کارشناس مهندسی شیمی
کشت و صنعت میرزا کوچک خان
Emil: achrsh@yahoo.com

چکیده:
امروزه استفاده از رزین های تبادل یونی بعنوان یکی از عمده ترین روش های رنگ زدایی در صنایع قند بشمار می آید. عمده ترین رزین هایی که در فرآیند رنگ زدایی شکر مورد استفاده قرار می گیرند، رزین های نوع آنیونی باز قوی می باشند. ماتریس رزین را می توان به دو نوع دسته بندی کرد که شامل نوع پلی استایرن دی ونیل بنزن و نوع دوم رزین آکریلیکی می باشد. در این مقاله کاربرد رزین های تبادل یونی و خواص و کارایی آنها در فرآیند رنگ زدایی شکر مورد بررسی قرار گفته و مکانیزم های مختلف تأثیر گذار در طول فرآیند های رنگ زدایی و احیای رزین و همچنین مزایای بکارگیری این نوع سیستم از نظر هزینه، تجهیزات، انرژی و عوامل دیگر بررسی شده است.

واژه های کلیدی: رزین های تبادل یونی، فرآیند رنگ زدایی شکر، احیای رزین

مقدمه:

استفاده از رزین های تبادل یونی بعنوان یکی از عمده ترین روش های رنگ زدایی در صنایع قند از دهه هفتاد میلادی آغاز گردید. در ابتدا از رزین های نوع دانه درشت استفاده می شد و به تدریج با پیشرفت هایی که در عرصه های صنعتی و علمی بوجود آمد در زمینه تولید و بکارگیری رزین ها نیز تغییراتی حاصل شد. رزین های مورد استفاده امروزی از نظر ترکیب، اندازه، خواص رنگبری، تصفیه و دفع پسماند و نیز تجهیزات مورد نیاز در بکارگیری آنها، بسیار مناسب بوده و فرآیندهایی همچون رنگ زدایی و احیای رزین با کیفیت و بازده بالایی انجام می پذیرد در نتیجه باعث شده که بکارگیری این روش بطور گسترده مورد استفاده قرار گیرد.

عمده ترین رزین هایی که در فرآیند رنگ زدایی شکر مورد استفاده قرار می گیرند، رزین های نوع آنیونی باز قوی با ترکیب پیوندهای آمونیوم چهار قطبی که با یون های کلرید بصورت یونی پیوند دارند. ماتریس رزین را می توان به دو نوع دسته بندی کرد که شامل نوع پلی استایرن دی ونیل بنزن و نوع دوم رزین آکریلیکی می باشد که رزین اخیر گرچه دارای برخی از خواص ضد سمی است، ولی ظرفیت رنگ زدایی آن کمتر می باشد.

مقدار درصد دی ونیل بنزن در رزین نشان دهنده درصد پیوندهای جانبی رزین بوده ودر کارایی رزین نقش مهمی ایفا می کند. بالا بودن درجه شاخه های عرضی در رزین باعث پایین آوردن درجه تخلخل و کاهش قابلیت دسترسی مواد رنگی به مراکز تبادل یونی رزین می شود. از سوی دیگر پائین بودن درجه شاخه های عرضی در رزین از نظر مکانیکی باعث شکنندگی رزین می گردد. بطور معمول درصد دی ونیل بنزن مورد استفاده در رررزین های پلی استاینری باز قوی بین۴٪ تا ۶٪ در نظر گرفته می شود.

فرآیند رنگ زدایی

جهت انجام فرآیند معمولاً رزین ها درون ستون های عمودی جاسازی می شوند و جریان شربت بصورت جریان بالا دست و یا پائین دست از روی رزین عبور داده می شود. زمان تماس بین ۲ تا ۳ ساعت بر روی بستر می باشد. فرآیند رنگ زدایی رزین ها در صنایع قند شامل مراحل زیر می باشد:

۱. **رنگ زدایی**: شربت از میان بستر رزین عبور داده می شود.
۲. **عملیات احیای رزین**: این عملیات شامل: شیرین زدایی- شستشو- تراکم زدایی- عبور مواد احیاء کننده از میان رزین- شستشوی نهایی
۳. **توقف فرآیند**.

فرآیند رنگ زدایی با استفاده از رزین های تبادل یونی

رزین های تبادل یونی که در صنایع تولید شکر بعنوان سیستم رنگ زدایی بکار می روند از نوع رزین آنیونی باز قوی همراه با گروه های آمینی چهارتایی وابسته می باشند که بصورت کلریدی عمل می کنند.

ماتریس رزین معمولاً ترکیبی از یکی از دو نوع ماده پلیمری است که شامل : پلیمرهای استاینری و شاخه های عرضی دی ونیل بنزن که باعث بوجود آمدن ماتریس رزینی رطوبت ناپذیر می شوند. نوع دوم پلیمر آکریلیکی با شاخه های عرضی دی ونیل بنزن که باعث بوجود آمدن ماتریس رزینی با خاصیت رطوبت پذیری بالا می شوند.

جهت استفاده از رزین های تبادل یونی در سیستم رنگ زدایی آرایش های مختلفی از بسترهای رزین بکارگرفته می شوند. در برخی از کارخانجات تصفیه شکر فقط از یک نوع رزین آکریلیکی و یا استاینری بعنوان سیستم اصلی رنگ

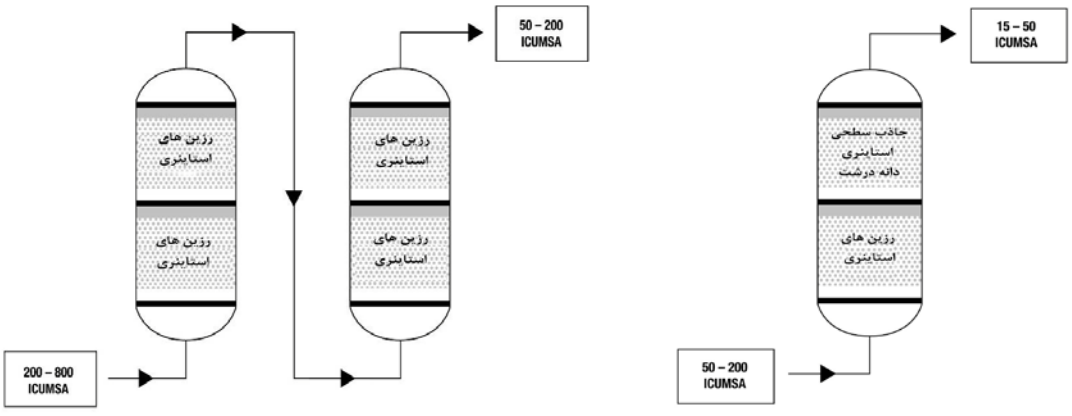
زدایی استفاده می شود. در برخی از کارخانجات نیز پس از بکارگیری یک رزین آکرلیکی از یک بستر رزین استاینری بعنوان جلاء دهنده رزین استفاده می گردد. رزین های نوع آکریلیکی باعث جدا سازی ترکیبات رنگی با وزن مولکولی بالا (عامل آلودگی رزین های استاینری) شده و از جلای رزین بخوبی محافظت می کنند.

رزین های نوع آکریلیکی حالت گزینش پذیری کمی نسبت به مواد رنگی شکر از خود نشان می دهند، اما برخلاف رزین های پلی استاینری می توانند بوسیله محلول های نمکی کلرید سدیم بطور کامل احیاء شوند که این حالت را می توان به علت بالا بودن خاصیت رطوبت پذیری بسترهای رزین آکریلیکی نسبت داد.

سیال پسماند تیره حاصل از فرآیند احیای رزین های استاینری را می توان بعنوان احیاء کننده رزین های آکرلیکی مورد استفاده قرار داد. در شرایطی که مقدار بار مواد رنگی بالا بوده و میزان رنگ زدایی در سطح پایینی پیش بینی شده باشد، استفاده از رزین های آکریلیکی توجیه پذیر است. همچنین هنگامی که از یک سیستم متشکل از دو بستر رزینی استفاده می شود، سطح فرآیند رنگ زدایی نسبت به هنگامی که فقط از یک بستر رزین استفاده می شود، از پایداری بیشتری برخوردار است.

رزین های استاینری نسبت به رزین های آکریلیکی تمایل بیشتری به آلایش بوسیله ترکیبات آلی را دارند و در برخی مواقع نیاز به فرآیند احیای اسیدی دارند. همچنین ظرفیت رنگ زدایی آنها بالاتر از رزین های آکریلیکی می باشد و در طی فرآیند احیای رزین، جدا سازی مواد رنگی بطور مؤثر انجام نمی پذیرد و در صورت افزایش ظرفیت، مقدار بار به سرعت افت می کند.

رزین های استاینری از قدرت رنگ زدایی بالایی برخوردارند و علت آن را می توان از دو طریق توجیه نمود. ابتدا درگیر کردن مواد رنگی در میان پیوندهای یونی گروه های فعال یونی و دوم از طریق اثر متقابل رطوبت ناپذیری با ماتریس رزین. اثر متقابل رطوبت ناپذیری با میزان غلظت نمک افزایش یافته و دشواری بکارگیری محلول های نمکی جهت از بین بردن مواد رنگی چسبیده به بستر رزین را توجیه می کند. ترکیبی مرکب از رزین های پلی استاینری همراه با یک ماتریس آرماتیک در مقایسه با رزین های آکریلیکی از تمایل بیشتری نسبت به پیوستگی با مواد رنگی اشباع نشده دارند.



شکل ۱: آرایشی از ترتیب قرار گرفتن رزین ها در بستر ستون های یونی

هنگامی که مقدار رنگ شربت ورودی نسبتاً پایین باشد (تا حدود ۸۰۰ICUMSA) معمولاً رزین های نوع استاینری ترجیح داده می شوند ولی در مقادیر بالاتر میزان رنگ، از رزین های آکریلیکی استفاده می شود. امروزه در اکثر کارخانجاتی که از سیستم تبادل یونی استفاده می کنند از یک ترکیب دوتایی از هر دو نوع رزین آکریلیکی و استاینری استفاده می شود و در حالت بکارگیری، استفاده از آرایش ترکیبی از دو نوع میزان نوسانات رنگ ورودی را که در طول بهره برداری بوجود می آید مقرون بصرفه می سازد.

ترکیبات رنگی

ترکیبات رنگی موجود در فرآیند تولید شکر مخلوطی از کمپلکس ترکیبات آلی می باشند که از منابع مختلف در طول، فرآیند بوجود آمده و یا وجود داشته اند. این ترکیبات را می توان به دو نوع عمده دسته بندی نمود که شامل: ترکیبات رنگی طبیعی که منشاء آنها خود گیاه نیشکر می باشد که از این دسته می توان به موادی همچون: فلاون ها، ملانین ها، کلروفیل ها، زانتوفیل ها و کاروتن ها اشاره نمود. دسته بعدی ترکیبات رنگی هستند که در طی انجام فرآیند تولید شکر در مراحل مختلف گسترش می یابند که می توان به موادی مانند: ملانوئیدها (حاصل از واکنش میلارد)، کارمل ها (گلوکز و فروکتوز حاصل از تخریب اسیدی) اشاره نمود. خصوصیت اصلی این نوع ترکیبات رنگی خاصیت رطوبت ناپذیری (غیرقطبی) بودن آنها است و معمولاً دامنه وسیعی از وزن مولکولی را در بر می گیرند. این ترکیبات معمولاً رفتار یونی از خود نشان می دهند.

مکانیزم جداسازی ترکیبات رنگی

مواد رنگی تثبیت شده درون رزین های تبادل یونی بوسیله دو نوع مکانیزم عمده درگیر می باشند که شامل: پیوندهای یونی بین مواد رنگی آنیونی و بارهای الکتریکی تثبیت شده رزین و مکانیزم بعدی اثر متقابل رطوبت ناپذیری بین بخش های غیرقطبی مواد رنگی و ماتریس رزین استاینر دی ونیل بنزن می باشد.

با توجه به اینکه اغلب ترکیبات رنگی موجود در شکر طبیعت آنیونی دارند، بصورت منفی بار دار شده و در نتیجه رزین های آنیونی باز قوی خواص رنگبری مؤثری خواهند داشت. به هر حال هر دو مکانیزم می توانند بر روی مولکول رنگی تقویت شده در اتصال یونی تأثیر یکسانی داشته باشند. اسیدهای کربوکسیل و فنل ها بعلت پایین بودن وزن مولکولی، بوسیله واکنش شیمیایی و اثر متقابل مولکولی بر روی رزین ها تثبیت می شوند. اسیدهای آلی دارای وزن مولکولی بالا می توانند به تشکیل پیوندهای شیمیایی و بوسیله اثر متقابل، در محل های مختلف رزین تثبیت شده، و با تقویت و افزایش اتصال یونی، باعث می شوند که جداسازی آنها از رزین دشوار گردد.

در طول فرآیند احیاء مواد رنگی تثبیت شده بر روی رزین می توانند از یک مکانیزم به مکانیز بعدی جابجا شوند. چنین خاصیتی را شاید بتوان برای مواردی همچون، کارایی بالای رزین های استاینری تازه و تمیز بعنوان مواد رنگ زدای شکر، و نیز دشواری از بین بردن مواد رنگی در طول فرآیند احیای رزین و کاهش سریع کارایی آنها در هنگام بکارگیری توجیه کرد.

در حدود ۱۰٪ از ظرفیت تبادل یونی رزین بطور فعال در سطح بستر رزین در فرآیند رنگ زدایی شرکت می کند. همچنین اشاره شده که قسمت عمده فرآیند رنگ زدایی رزین های پلی استاینری باز قوی (بجز در شرایط pH بالا) درون ساختار خود رزین و نه در گروه های وابسته به آن اتفاق می افتد. ترکیبات آروماتیکی نیز به علت دانسیته

الکتریکی نسبتاً بالای موجود درساختار خود، جذب گونه های غیرقطبی و الکترون پذیر می شوند. در مقادیر بالای pH ، مکانیزم های تبادل یونی، برتری می یابند

عوامل موثر بر میزان جذب ترکیبات رنگی شکر بوسیله رزین های تبادل یونی:

- نوع بار الکتریکی (بسیار یونی، یونی ضعیف، آمفوتریک، کاتیونی ضعیف).
- وزن مولکولی ترکیبات رنگی.
- شدت یونی محیط فعالیت.
- درجه رطوبت پذیری.
- بار الکتریکی.
- pH.

مکانیزم های مورد ملاحظه شامل موارد زیر می باشد:

تأثیر شکل فضایی محیط: بدلیل تنوع وزن مولکولی ترکیبات رنگی، میزان تخلخل محیط فرآیند رنگ زدایی عامل کلیدی می باشد. میزان وزن مولکولی ترکیبات رنگی شکر بسیار متغیر بوده و از ۳۰kDa تا ۱۰۰۰kDa برای نیشکر متغییر است. (هر kDa معادل ۱۰۰۰ دالتون یا عدد اتمی می باشد). از سویی جهت دست یابی به سنتیک رنگ زدایی خوب، توجه به نسبت اندازه خلل و فرج از نظر کوچکی و درشتی از پارمترهای مهم به حساب می آید. چنین حالتی تداوم نسبی فرآیند رنگ زدایی شربت نیشکر در شرایط پایین بودن شدت جریان نشان می دهد.

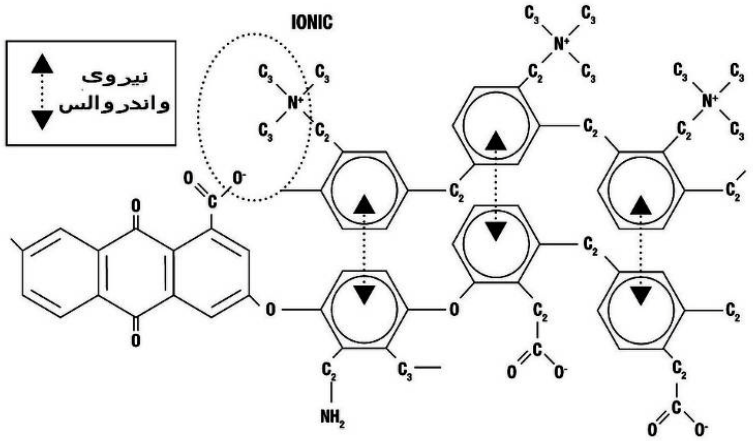
تأثیر رطوبت پذیری: کربن فعال بطور واقعی دارای سطحی غیرقطبی است در حالیکه جاذب های پلیمری دارای خواص تک قطبی می باشند(ماتریس رزین رنگ زدای آکریلیکی نسبت به نوع استاینری خاصیت رطوبت پذیری بیشتری دارد). ترکیبات رنگی بطورذاتی رطوبت ناپذیر بوده (حلالیت بالایی در آب ندارند) و تمایل جذب شدن روی بخش رطوبت ناپذیر واسطه جذب سطحی را دارند. به احتمال خیلی زیاد چنین حالتی مکانیزم اصلی از بین بردن مواد رنگی است. پلیمرهای جاذب سطحی خالص بعلت دارا بودن خاصیت رطوبت ناپذیری بالا و سطح تماس فراوان، کارایی بالایی در جداسازی گونه های مختلف ترکیبات رنگی دارند. عاملی جهت نشان دادن توانایی عملکرد این مواد در محیط های شور(آب نمک) وجود ندارد. خاصیت پایداری اسمزی این مواد باعث افزایش و طولانی شدن عمر مفید و مقاومت آنها در شرایط سخت گردیده(دما، pH ، غلظت و واسطه های اکسید کننده). در مراحل تمیزکاری و جلاء دادن بسیار مؤثر عملکرده و می توانند بعنوان یک ماده افزودنی در ترکیب پودر کربن فعال مورد استفاده قرار بگیرند.

تأثیر نیروهای واندروالس: نیروهای واندروالس نیروهای کششی بین گروه های شیمیایی متصل به هم که حاصل یک آرایش دو قطبی موقت می باشند. پیوند نیروهای واندروالس مکانیزم اصلی جذب سطحی بوده که در سطح کربن فعال رخ می دهد.

تبادل یونی: ترکیبات رنگی در معرض واکنش، در محیط pH قلیایی اغلب دارای رفتار آنیونی بوده، در نتیجه می توانند جایگزین یون های کلرید شوند و باعث ایجاد یک پیوند یونی(کشش الکتروستاتیکی) بین گروه یونی رزین های دارای بار مثبت و قسمت بار منفی ترکیبات رنگی شوند. گرچه این مکانیزم در حذف ترکیبات رنگی، مکانیزم غالب بشمار نمی آید.

پیوندهای هیدروژنی: جاذبه الکتروستاتیکی که بین مولکول هایی که در آنها هیدروژن دارای پیوند کوالانسی با عنصری با خاصیت الکترونگاتیوی بالا(اکسیژن یانیتروژن) پیوند دارد، بوجود می آید. مکانیزم اصلی جذب سطحی کربن فعال دانه دانه، نیروی پیوند واندروالس می باشد.

فرآیند رنگ زدایی رزین های تبادل یونی ترکیبی است از چندین پدیده (شکل ۱) که شامل: تبادل یونی، پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالس می باشد.



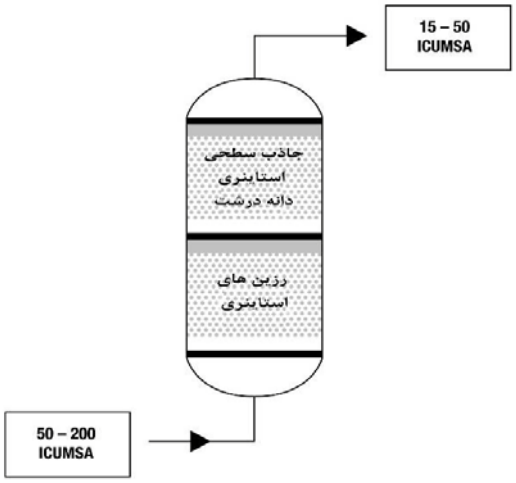
شکل ۲: مکانیزم جذب سطحی رزین های تبادل یونی را نشان می دهد.

مزایای فرآیند رنگ زدایی رزین های تبادل یونی

- **هزینه:** یکی از مزایای بکارگیری رزین های تبادل یونی در فرآیند رنگ زدایی شکر، صرفه جویی اقتصادی آن است. هزینه هایی که در استفاده از رزین های تبادل یونی نسبت به روش های متداول دیگر همچون کربن فعال و یا بون چار صرف می گردد، در حدود نصف هزینه می باشد که شامل: هزینه رزین، انرژی، نیروی کار، تعمیر و نگهداری تجهیزات، اتلاف مواد قندی و هزینه های حاصل از باقی ماندن مقادیر بالای خاکستر در محصول تولیدی می باشد. مقدار آب مصرفی در طول فرآیند تا حدود ۳۰٪ تا۵۰٪ نسبت به شکر تولیدی کاهش می یابد. صرفه جویی انرژی در این روش ناشی از استفاده کمتر از آب گرم مورد نیاز در فرآیند و نیز مقادیر کم آب شیرین تولیدی، حاصل می گردد. مقادیر پایین انرژی مورد استفاده، بیشتر جهت گرم کردن و تغلیظ مورد نیاز است. بدلیل ارزان بودن آب شور، هزینه احیای رزین پائین می باشد.
- **اندازه تجهیزات:** شدت جریان در طی انجام فرآیند رنگ زدایی نسبت به مواد مشتق شده حاصل از فرآیند، بسیار بیشتر است در نتیجه تجهیزات مورد نیاز جهت جریان شربت در سیستم، از حجم کمتری برخوردار است. همچنین بعلت کاهش زمان ماند در طول انجام فرآیند، میزان اتلاف و تخریب ساکاروز کاهش می یابد. با توجه به انجام عملیات احیاء درون خود ستون های رزین، سیستم خاص و یا تجهیزات اضافی دیگر جهت انجام عملیات احیای رزین مورد نیاز نمی باشد.
- **اتوماسیون:** فرآیند بکارگیری رزین از نظر اتوماسیون ساده بوده و جریان شربت و مواد جاذب بطور مداوم درون یک مسیر بسته در جریان بوده، در نتیجه فرآیند مذکور بسیار تمیز تر و از نظر بهداشتی در شرایط بهتری نسبت به روش های دیگر انجام می شود.

حذف بو و مزه

رزین های کاتیونی بدلیل قابلیت احیاء بوسیله نمک احیاء کننده NaCl که بمنظور احیای آنیون مورد استفاده قرار می گیرد، بصورت پیوسته با رزین های آنیونی رنگ زدا بکار برده می شوند و جهت احیای آنها از همان محلول نمک استفاده می شود و نیازی به استفاده از آب نمک بیشتر وجود ندارد. جهت کاهش اثر شکل گیری و تشکیل رسوبات در بدنه های تبخیرکننده و کریستالیزورها که مقدار جریان انتقال حرارت پائین تر است، از رزین های کاتیونی در امتداد رزین های آنیونی استفاده می شود. همچنین از رزین های کاتیونی جهت از بین بردن بوی مواد آمینی حاصل از استفاده از NaOH در فرآیند احیای رزین های آنیونی استفاده می شود. در این واکنش رزین های کاتیونی به آسانی با یون +Na مواد آمینی جایگزین می شود.



شکل۳: آرایش بستر ستون رزینی تبادل یونی جهت حذف بو و مزه

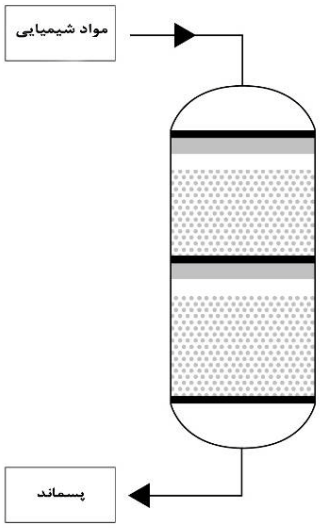
بمنظور رسیدن به بالاترین درجه رنگ زدایی و کیفیت محصول، می توان از رزین های استایرنی درشت دانه بعنوان یک حذف کننده نهایی جهت حذف مواد رنگی، مزه و بو استفاده کرد. جاذب های سطحی دانه درشت بدلیل دانسیته بالاتر، می توانند بر روی سطح بالای رزین آنیونی یک لایه بوجود آورند، بنابراین می توان از آنها در مقادیر حجمی کم بعنوان جایگزین برخی از رزین های رنگ زدا استفاده نمود. در این حالت نیازی به نصب مسیرهای جداکننده وجود نخواهد داشت. آب شور قلیایی حاصل از احیای رزین های رنگ زدا را می توان جهت احیای رزین دانه درشت مورد استفاده قرار داد.

عملیات احیای رزین

هدف از انجام فرآیند احیاء حذف هرچه بیشتر تا حد امکان ترکیبات رنگی که درون رزین جای گرفته اند و برگرداندن رزین به حالت نزدیک به ظرفیت اولیه می باشد. چنین فرآیند حذف مواد رنگی بوسیله تبادل آنیون های رنگی با یون های کلریدی احیاء کننده انجام می پذیرد. معادله واکنش رنگ زدایی و احیای رزین بصورت زیر می باشد:

$$(\text{رزین})^{+}\ Cl^{-} + (\text{مواد رنگی})^{-} \quad <====> \quad (\text{رزین})^{+}\ Cl^{-} + (\text{مواد رنگی})^{-}$$

جهت جداسازی پسماند مواد و ترکیبات رنگی از رزین های آنیونی باز قوی از محلول ۱۰٪ نمک NaCl (برای رزین های آنیونی باز قوی آکریلیکی) و یا مخلوط مرکبی از ۱۰٪ نمک NaCl و ۰/۵٪ NaOH (برای رزین های آنیونی باز قوی استاینری) بکار برده می شود. محلول نمکی NaCl باعث آبگیری رزین تعویض شده و جداسازی و خروج پسماند مواد و ترکیبات رنگی می شود. فرآیند احیاء یک فرآیند مقیاسی نبوده و به غلظت بستگی دارد. این فرآیند نیازمند شرایطی است که میزان غلظت نمک در درون بستر رزین بیش از ۴٪ نمک NaCl باشد. چنین شرایطی معمولاً در حضور NaCl ۱۰٪ فراهم می گردد. همچنین وجود نمک NaOH باعث فراهم شدن انرژی جداسازی اضافه می گردد.



شکل ۴: آرایش بستر احیای رزین

مراجع:

- Cane Sugar Handbook, Ed. J.P.C. Chen, C.C. Chou,
- Cane Sugar Engineering – Peter Rrin – Berlin 2007
- Organic and Inorganic compounds influence on the sugar colourant - ion exchange Bento L.S.M., 1992
- Sugar decolourization by ion-echange resins with regenerant recovery Bento L.S.M., 1992
- www.purolite.com
- www.environmentalthinking.com
- www.Sucropedia - Entries - Refining Process.htm