

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	349	De Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem 200 jaar.	
Ir. A. W. van Seters, Symposium over ionenuitwisselaars.		Personalia	370
Dr. Ir. G. S. van der Vlies, De ontwikkeling van de technische ionenuitwisselaars en hun toepassingen.		Verenigingsnieuws	371
Ir. J. A. Zeegers, Ionenuitwisseling als unit-operation.		Mededelingen van het Secretariaat. — Secties. — Chemische Kringen.	
Drs. F. Bergsma, Selectieve membranen bestaande uit ionenuitwisselaars.		Mededelingen van verwante verenigingen	372
Ir. M. L. A. Verhaart, De toepassing van ionenuitwisselaars in de suikerindustrie.		Mededelingen van verschillende aard.	372
Uit Wetenschap en Techniek	369	Aangeboden betrekkingen	372
Jubilea: 50-jarig bestaan van de Staatsmijnen, Gedenkboek 1902—1952 van het Staatsmijnbedrijf.		Agenda van vergaderingen	372

661.183.12 : 541.184

Symposium over ionenuitwisselaars

gehouden op 24 Januari 1952 te Breda

door A. W. van Seters

De Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie organiseerde in samenwerking met de Afdeling voor Chemische Techniek van het K.I.v.I. een symposium over Ionenuitwisselaars op 24 Januari 1952 te Breda. De eigenlijke organisatie berustte bij een symposiumcommissie, die als volgt was samengesteld: Ir. A. W. van Seters, Dr. Ir. G. S. van der Vlies en Ir. D. J. van Wijk Jr.

Het Symposium werd geopend door de voorzitter van de Afdeling Dr. *Vlugter*, die er zijn grote vreugde over uitsprak, dat het idee dit Symposium in Breda te houden, was ingeslagen, gezien het grote aantal belangstellenden (ruim 150). Dr. *Vlugter* memoreerde het feit, dat reeds lang behoefte werd gevoeld over het belangrijke gebied der ionenuitwisselaars iets meer te horen. Uit deze behoefte werd dit symposium geboren.

Dr. *Van der Vlies* gaf een algemeen overzicht der theorie en van de toepassing van de ionenuitwisselaars.

Ir. *Zeegers* toonde de weg, waarlangs het mogelijk zal zijn berekeningen uit te voeren aan kolommen.

De Symposiumcommissie heeft gemeend een voor-

dracht over Selectieve membranen in dit symposium te moeten opnemen. Drs. *Bergsma* van het Kunststoffeninstituut T.N.O. vestigde met zijn voordracht de aandacht op dit betrekkelijk nog onontgonnen terrein, waarin zonder twijfel verschillende perspectieven aanwezig zijn.

Als sluitstuk van het Symposium werd door Ir. *Verhaart* de toepassing van ionenwisselaars in de suikerindustrie besproken.

Wij menen wel te mogen zeggen, gezien ook de levendige discussies na de verschillende voordrachten, dat het geheel zeer geslaagd was.

Prof. *Waterman*, de voorzitter van de Sectie had des middags de leiding van de bijeenkomst. Aan het eind van de middag bracht hij de dank der aanwezigen over aan de sprekers, aan diegenen, die aan de discussies deelnamen, aan de Symposiumcommissie en aan Ir. *C. J. Asselbergs*, die een werkzaam aandeel had aan de organisatie te Breda.

Zonder twijfel zullen de samenwerkende instanties over enkele jaren gaarne de gelegenheid aangrijpen hun leden dan wederom in te lichten omtrent nieuwere ontwikkelingen op dit gebied.

De ontwikkeling van de technische ionenuitwisselaars en hun toepassingen

door G. S. van der Vlies.

661.183.12 : 541.184

In het kort zal een overzicht worden gegeven van de ontwikkeling, die de technische ionenuitwisselaars hebben ondergaan, sinds ca. 1850 het verschijnsel van de ionenuitwisseling werd ontdekt aan een bodemonmonster.

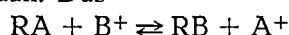
Via de ontwikkeling van de kunstmatige zeolieten, de kationenuitwisselaars op koolbasis en de ionenuitwisselaars op kunstharsbasis heeft de weg geleid naar het uitgebreide palet van kationen- en anionenuitwisselaars, waarover we thans beschikken.

Aansluitend zullen in het kort de verschillende opvattingen, betreffende het mechanisme van de ionenuitwisseling worden belicht.

Vervolgens zal, toegelicht met enige figuren, de techniek van de toepassing der ionenuitwisselaars worden besproken, waarna het toepassingsgebied zal worden aangeduid.

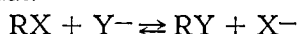
Gedurende de laatste jaren heeft het verschijnsel van de ionenuitwisseling en de toepassing van materialen met ionenuitwisselende eigenschappen vrij veel belangstelling getrokken.

Daardoor is het wel algemeen bekend, dat een kationenuitwisselaar een onoplosbare korrelvormige vaste stof is, die het vermogen bezit om in contact met verdunde zoutoplossingen kationen uit de oplossing op te nemen en er andere kationen voor in de plaats af te staan. Dus



Hierin stellen A^+ en B^+ willekeurige kationen voor en symboliseert R het niet diffunderende anionische gedeelte van de kationenuitwisselaar.

Evenzeer is het bekend, dat een anionenuitwisselaar een dergelijk materiaal is, dat anionen uit een oplossing kan verwijderen en andere anionen aan de oplossing afstaat.



X^- en Y^- stellen hierin willekeurige anionen voor, R het niet diffunderende kationische gedeelte van de anionenuitwisselaar.

Omstreeks 1850 werd het verschijnsel van de ionenuitwisseling ontdekt door Thompson en Way, twee Engelse landbouwtechnici. Thompson¹⁾ ontdekte, dat een bodemonmonster in contact met een oplossing van ammoniumsulfaat ammoniumionen adsorbeerde en calciumionen aan de oplossing afstond. Way²⁾ heeft het verschijnsel daarna systematisch bestudeerd. Hij slaagde erin een aantal fundamentele karakteristieken van de ionenuitwisseling vast te stellen.

Tot aan het begin van de 20ste eeuw is de belangstelling voor het verschijnsel in hoofdzaak beperkt gebleven tot die van de bodemonderzoekers. Gaus³⁾ is de eerste geweest, die technische mogelijkheden in de ionenuitwisseling heeft gezien en ook heeft weten te realiseren. De ontharding van water, die hij uitvoerde met behulp van met Na^+ -ionen beladen natuurlijke of synthetische aluminium silicaten, is nog steeds veruit de belangrijkste toepassing van de kationenuitwisselaars. Merkwaardig is, dat hij reeds toen gedacht heeft aan het gebruik, dat de suikerindustrie van ionenuitwisselaars zou kunnen maken. Zijn onderzoek op dit gebied heeft echter slechts historische betekenis.

De ontwikkeling in de industriële toepassing van de ionenuitwisselaars werd lange tijd geremd door de onvolmaaktheid van de beschikbare ionenuitwisselende materialen. Tot ca. 1935 kende men als

technisch bruikbare kationenuitwisselaars slechts de natuurlijke en de synthetische aluminiumsilicaten. Technisch bruikbare anionenuitwisselaars waren in het geheel niet beschikbaar.

In deze periode ontdekte de N.V. Octrooien Maatschappij „Activit” te Amsterdam⁴⁾ de kationenuitwisselaars op koolbasis. Kort daarna vonden Adams en Holmes⁵⁾ de ionenuitwisselaars op kunstharsbasis.

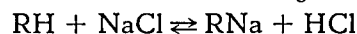
Deze uitvindingen leverden niet alleen betere materialen voor de bestaande toepassingen, doch openden een geheel nieuw terrein van mogelijkheden.

Door de eerste uitvinding verkreeg men een kationenuitwisselaar met belangrijk hogere uitwisselingscapaciteit dan de aluminiumsilicaten. De belangrijkste vooruitgang lag echter in het feit, dat men voor het eerst de beschikking kreeg over een kationenuitwisselaar, die bij lage pH's bestendig was. Hierdoor werd de uitwisseling van metaalionen tegen waterstofionen mogelijk.

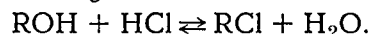
Met de ionenuitwisselaars op kunstharsbasis verkreeg men niet alleen kationenuitwisselaars met een goede capaciteit, die in het gehele gebied bestendig waren, doch voor het eerst ook technisch bruikbare anionenuitwisselaars.

Door deze ontwikkeling werd het mogelijk zouten uit een oplossing te verwijderen.

Met een in de waterstofcyclus werkende kationenuitwisselaar kan men nl. de metaalionen uit de oplossing door waterstofionen vervangen volgens:



Met een met hydroxylionen beladen anionenuitwisselaar vervangt men vervolgens de anionen door hydroxylionen volgens:



Het resultaat is dus een vervanging van zout door water.

De ionenuitwisselaars op kool- en op kunstharsbasis zijn stoffen van geheel andere aard dan de aluminiumsilicaten. Dit brengt met zich mede, dat de attractiecentra, die verantwoordelijk zijn voor de binding van de ionen, ook verschillen.

De technische kationenuitwisselaars op silicaatbasis bezitten een kristalrooster. Dit is opgebouwd uit negatief geladen zuurstofionen en positief geladen silicium-, aluminium- en alkali- of aardkali-ionen. De laatstgenoemde categorie kationen is in het kristalrooster beweeglijk. Hierdoor kan, als andere ionen

in het rooster diffunderen, uitwisseling plaatsvinden. De zuurstofionen treden op als attractie-centra voor de uitwisselbare kationen.

Essentieel voor een goed uitwisselingsvermogen is, dat het kristalrooster gemakkelijk toegankelijk is voor de uit te wisselen ionen.

De ionenuitwisselaars op koolbasis en op kunst-harsbasis bezitten geen kristalrooster. Zij bestaan uit een onoplosbaar organisch skelet, dat de attractiecentra draagt. Deze attractiecentra zijn bij de kationenuitwisselaars zure groepen, zoals sulfonzuur-, carboxyl- of phenolische hydroxylgroepen. Bij de anionenuitwisselaars zijn het basische groepen, zoals primaire en secundaire aminogroepen of quaternaire ammoniumgroepen.

De gehele structuur is doordrongen van water, zodat de zure resp. de basische-groepen zich vrijwel gedragen, alsof zij normaal in water zijn opgelost. Brengt men een dergelijke uitwisselaar in een electrolytoplossing dan verdelen de ionen zich over de vaste en de vloeibare phase. Dit proces laat zich beschrijven met behulp van de theorie van *Donnan*. Deze behandelt de ionenverdeling in de evenwichtstoestand, als men twee electrolytoplossingen scheidt door een membraam en de ene oplossing een ionensoort bevat, die niet door het membraam kan diffunderen. Men kan nl. bij de ionenuitwisselaar het grensvlak tussen de vaste en de vloeibare phase opvatten als een membraam en het skelet van de uitwisselaar met de actieve groepen als de niet diffunderende ionen.

Volgens *Donnan* geldt dan bij evenwicht voor het systeem kationenuitwisselaar-kaliumionen-natriumionen de relatie

$$\frac{(\text{Na}^+)_{\text{I}}}{(\text{K}^+)_{\text{I}}} = \frac{(\text{Na}^+)_{\text{II}}}{(\text{K}^+)_{\text{II}}}$$

Er moet dus uitwisseling van de ionen plaatsvinden, tot de verhouding van de activiteiten van de kationen in de vaste phase gelijk is aan de verhouding van de activiteiten van de kationen in de vloeistofphase.

Voor een rigoureuze toepassing van de *Donnan* theorie moet men dus de activiteiten van de aan de uitwisseling deelnemende ionen kennen, zowel in de vaste fase als in de vloeistofphase. Hier liggen fundamentele moeilijkheden.

In sommige gevallen krijgt men echter een behoorlijke benadering, als men concentraties gebruikt in plaats van activiteiten.

De snelheid, waarmede de ionenuitwisseling verloopt, wordt bepaald door de diffusiesnelheden van de deelnemende ionen ⁶⁾. Hierbij is te onderscheiden een diffusie door de vloeistoffilm, die elk deeltje uitwisselaar omgeeft en een diffusie in het deeltje ionenuitwisselaar zelf. Bij zeer lage concentratie bepaalt de diffusie door de vloeistoffilm de snelheid, bij hogere concentraties de diffusie in het deeltje uitwisselaar.

Na deze zeer beknopte beschouwing over het mechanisme van de ionenuitwisseling zullen we nog even de ontwikkeling vervolgen, die de technische ionenuitwisselaars hebben doorgemaakt na de ontdekking van de ionenuitwisselende harsen.

De eerste kationeuitwisselaars op kunstharsbasis waren condensatieproducten van een phenol en formaldehyde. Hierbij deden de zeer zwak zure hydroxylgroepen dienst als attractiecentra voor de kationen.

Reeds spoedig is men in het phenolformaldehyde skelet sulfonzuurgroepen gaan introduceren. Hierdoor kreeg men kationenuitwisselaars, die actieve groepen met een sterk zuur karakter naast groepen met een zeer zwak zuur karakter bezaten.

Vervolgens heeft men harsen, die door copolymerisatie van styreen en divinylbenzeen zijn ontstaan, als uitgangspunt gekozen. Door sulfonering van deze koolwaterstofharsen verkrijgt men kationen-uitwisselaars met uitsluitend sterk zure functionele groepen en met een zeer hoge capaciteit.

Voor speciale doeleinden zijn naast deze kationen-
uitwisselaars met sterk zuur karakter materialen ont-
wikkeld met de zwak zure carboxylgroepen als
actieve groepen.

De eerste anionenuitwisselaars op kunstharsbasis waren aromatische aminen, zoals 1.3-diaminobenzeen, die met een aldehyde, meestal formaldehyde, gecondenseerd werden tot een hars. Dit type bezat dus als actieve groepen de zwak basische primaire en secundaire aminogroepen.

Bij de ontwikkeling van de anionenuitwisselaars heeft men steeds getracht materialen te vinden met sterk basische eigenschappen. Een eerste poging in deze richting waren de anionenuitwisselaars op basis van guanidine. Deze materialen hadden inderdaad een vrij sterk basisch karakter, doch bezaten slechts een geringe capaciteit. Bovendien waren zij weinig bestendig tegen temperatuursverhoging.

In de polyaethyleenpolyaminen vond men later een grondstof, waaruit anionen-uitwisselaars met matig sterk basische eigenschappen en een hoge capaciteit konden worden vervaardigd.

Naast het laatstgenoemde type beschikt men sinds enige tijd over anionen-uitwisselaars met quaternaire ammoniumgroepen. Deze harsen zijn in staat neutrale zouten in de overeenkomstige base om te zetten.

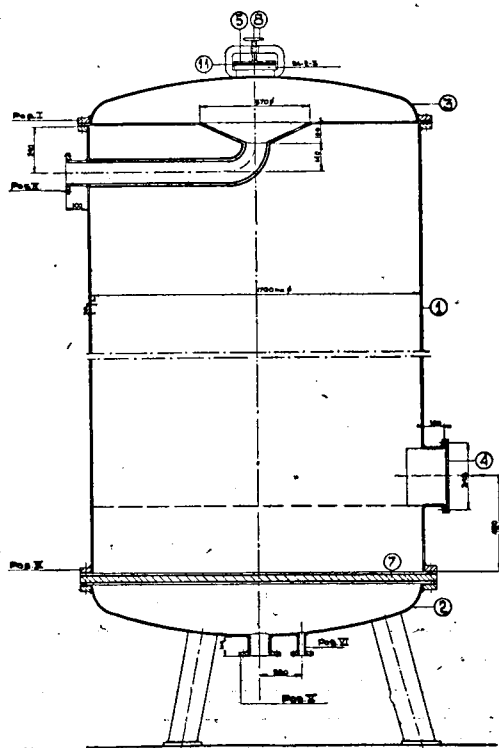


Fig. 1. Inrichting van een filterbed (schematisch).

De toepassingen van de ionenuitwisselaars.

De technische ionenuitwisselaars zijn granulaire materialen, waarvan de korrelgrootte gewoonlijk varieert tussen 0.3 en 2.0 mm. In vrijwel alle technische toepassingen wordt de te behandelen vloeistof door een kolom van het granulaire materiaal, het z.g. filterbed geleid.

Figuur 1 geeft de inrichting van een dergelijk filterbed (schematisch).

De kolom ionenuitwisselaar bevindt zich in een plaatijzeren tank, die zo nodig met een ebonietlaag tegen corrosie beschermd is. De kolom rust op een laag fijn grind, die ondersteund wordt door een eventueel geëboniteerde ijzeren bodem, voorzien van een drainagesysteem.

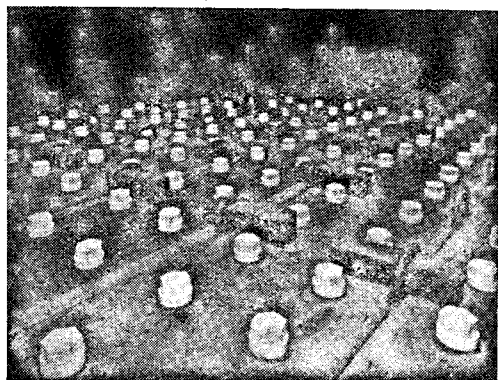


Fig. 2. Geëboniteerde bodem in een gelaste tank.

Figuur 2 laat zien, hoe een dergelijke geëboniteerde bodem in een gelaste tank kan worden uitgevoerd. De bodem bestaat uit met eboniet beklede ijzeren segmenten, waarin porseleinen sproeidoppen zijn aangebracht. De segmenten worden door een mangat in de tank gebracht en met wiggen bevestigd op de in de tank aanwezige ondersteuning.

De kolom ionenuitwisselaar vult niet de gehele tank. Boven het filterbed moet nl. een vrije ruimte blijven, zodat de kolom zich tijdens het spoelen in tegenstroom kan uitzetten.

In deze vrije ruimte bevindt zich een vloeistofverdelers voor de in te leiden vloeistoffen. Op het filter is een leidingsysteem aangesloten, waarmee men naar wens de te behandelen vloeistof, de regeneratievloeistof en water door het filterbed kan leiden.

Met een dergelijke eenheid wordt als volgt gewerkt:

De te behandelen oplossing wordt — meestal van boven naar beneden — door de kolom uitwisselaar geleid. Is het punt bereikt, waarop het effect van de bewerking onvoldoende wordt, dan wordt de oplossing, die zich nog in het filterbed bevindt, met water uitgewassen. Daarna wordt in tegenstroom gespoeld door water van onder naar boven door de kolom te leiden. Hierdoor zet het filterbed uit en eventuele verontreinigingen, die zich tussen de korrels uitwisselaar bevinden, worden weggespoeld. Na dit spoelen bezinken de korrels, zodat de regeneratie met een homogeen filterbed kan worden begonnen.

De regeneratievloeistof wordt in het algemeen van boven naar beneden door het filter geleid met een dusdanige snelheid, dat een contacttijd van ca. 30 minuten wordt verkregen. De overmaat regenerans wordt met water uitgewassen. Dit uitwassen dient

voor de anionenuitwisselaars te geschieden met onthard water om praecipitatie van kalk in het filterbed te vermijden. Nadat de overmaat regenerans is uitgewassen, is het filterbed voor hernieuwd gebruik gereed.

De ontharding van water.

De ontharding van water is de oudste en nog steeds veruit de belangrijkste toepassing van de ionenuitwisselaars. Het te behandelen water wordt van boven naar beneden door een kolom met natriumionen beladen kationenuitwisselaar geleid. Na uitputting wordt het filter geregenereerd met een keukenzoutoplossing.

De belangrijkste factoren, die de efficiency van een onthardingsinstallatie beheersen, zijn:

1. De periodecapaciteit: d.i. de hoeveelheid water, die tussen twee regeneraties kan worden behandeld.
2. De uurcapaciteit: d.w.z. de hoeveelheid water, die per uur kan worden behandeld.
3. De regeneratieefficiency: d.i. de hoeveelheid keukenzout, die bij de regeneratie moet worden gebruikt om een bepaalde capaciteit te bereiken.

De periodecapaciteit hangt in hoofdzaak af van de capaciteit van de uitwisselaar, die met een acceptabel zoutverbruik kan worden bereikt, en van de samenstelling van het te behandelen water.

De uurcapaciteit wordt bepaald door de hoeveelheid kationenuitwisselaar en de lineaire doorstroomsnelheid. Deze wordt op zijn beurt bepaald door de uitwisselingsnelheid en de mechanische sterkte van de uitwisselaar.

De regeneratieefficiency is o.a. afhankelijk van de adsorptie-affiniteit van de uitwisselaar ten opzichte van de bij de regeneratie betrokken ionen, van de concentratie van de keukenzoutoplossing en de doorvoersnelheid.

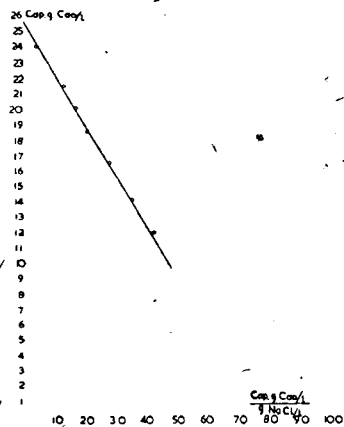


Fig. 3. Verband tussen de capaciteit en de bij de regeneratie gebruikte hoeveelheden zout voor de kationenuitwisselaar op koolbasis.

Figuur 3 geeft voor een kationenuitwisselaar op koolbasis het verband tussen de capaciteit en de bij de regeneratie gebruikte hoeveelheden zout. De zoutconcentratie in de regeneratievloeistof was 6 %. De kromme blijkt een hyperbool te zijn. Zetten we nl. de capaciteit uit tegen het zoutrendement, dat we definiëren als

Capaciteit in g CaO/l uitwisselaar
Hoeveelheid NaCl in g/l uitwisselaar.
dan vinden we een rechte lijn (figuur 4).

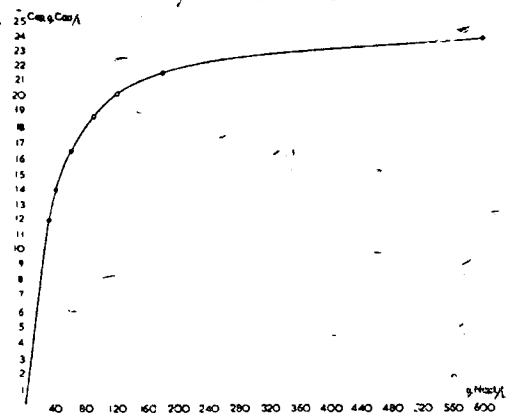


Fig. 4. Capaciteit als functie van het zoutrendement.

De periodecapaciteit en de uurcapaciteit bepalen de afmetingen van de apparatuur. De regeneratie-efficiency bepaalt het chemicaliënverbruik. Al deze factoren zijn nauw verbonden aan de eigenschappen van de kationenuitwisselaar. Behalve de reeds genoemde factoren spelen bij het bepalen van de keuze tussen verschillende uitwisselaars de resistentie tegen slijtage en de prijs een belangrijke rol.

Fig. 5 geeft een beeld van een dergelijke onthardingsinstallatie.

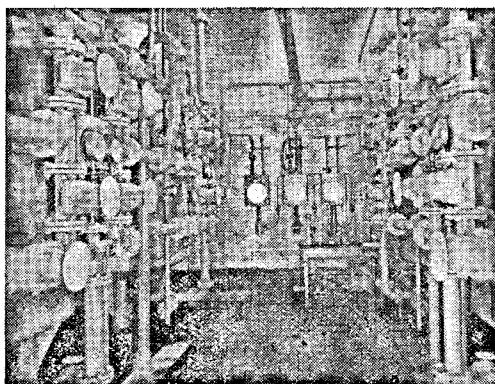


Fig. 5. Onthardingsinstallatie.

Een toepassing, die veel analogie vertoont met de ontharding van water met een in de Na^+ -cyclus werkende kationenuitwisselaar is de verwijdering van kalk uit suikersappen ter vermindering van aankorstingen in de verdamer.

De deïonisatie van water.

Men kan water op een eenvoudige wijze van opgeloste zouten ontdoen door het achtereenvolgens in contact te brengen met een in de H^+ -cyclus werkende kationenuitwisselaar. De kationenuitwisselaar zet de zouten om in de overeenkomstige zuren en de anionenuitwisselaar verwisselt de anionen voor OH^- -ionen.

Een groot deel van de anionen in water bestaat veelal uit bicarbonaationen. Deze worden door de kationenuitwisselaar omgezet in koolzuur. Dit koolzuur kan men eenvoudig door doorleiden van lucht verwijderen, zodat men het niet met de anionenuitwisselaar behoeft te binden.

Op deze wijze kan men bedrijfswater bereiden,

dat aan vele eisen voldoet.

Als voedingswater voor hogedrukketels, die turbines aandrijven, is het water echter nog niet geschikt. Dit water mag nl. slechts zeer weinig kiezelzuur bevatten, daar anders zeer hinderlijke afzettingen op de turbineschoepen ontstaan. Kiezelzuur wordt echter door matig sterk basische anionenuitwisselaars niet of slechts in geringe mate gebonden. Sinds er sterk basische anionenuitwisselaars beschikbaar zijn, die wel in staat zijn kiezelzuur te binden, is het mogelijk om uitsluitend door ionenuitwisseling water te bereiden, dat geschikt is voor hogedrukketels.

Achter een normale deïonisatieeenheid wordt dan, liefst met tussenschakeling van een extra filter met kationenuitwisselaar, een filterbed met een sterk basische anionenuitwisselaar geschakeld.

Het alternatief van de deïonisatie van water is de destillatie van onthard water. Dit is een zeer bedrijfszekere, weinig toezicht, doch veel energie vergende werkwijze.

De deïonisatie vergt voor een zelfde bedrijfszekerheid ongetwijfeld meer controle. Verder speelt het zoutgehalte van het ruwe water een belangrijker rol dan bij de destillatie. Bij niet te hoge zoutgehalten van het ruwe water en een flinke productie is de deïonisatie ongetwijfeld goedkoper dan de destillatie. Waar de grens ligt wordt te zeer bepaald door de omstandigheden, dan dat hierop een direct antwoord mogelijk is.

Deïonisatie van oplossingen van ten opzichte van de ionenuitwisselaars inerte stoffen.

a. Suikerhoudende sappen.

Het is mogelijk de anorganische en ook de organische ionen uit suikerhoudende oplossingen, zoals deze in de suikerindustrie voorkomen, te verwijderen. Hierdoor wordt een hogere suikeropbrengst mogelijk. Ir. Verhaart zal dit onderwerp uitgebreid bespreken.

b. Glycerineoplossingen.

Bij de splitsing van vetten volgens Twitchel of volgens het autoclaafprocédé ontstaat naast het hoofdproduct — de vetzuren — een verdunde glycerine-oplossing. Deze oplossing kan op elegante wijze tot glycerine worden verwerkt door na een behandeling met ionenuitwisselaars in te dampen. Asbestanddelen en kleur worden door de ionenuitwisselaars verregaand verwijderd. Enkele niet-ioniserende bestanddelen worden niet verwijderd. Op deze wijze is het mogelijk glycerine te bereiden, die op de meeste punten voldoet aan de eisen van de pharmacopae.

Het alternatief van deze werkwijze is een tweevoudige vacuumdestillatie, die uiteraard zeer kostbaar is.

De behandeling van onderloogglycerines, die een zeer hoog asgehalte hebben, ligt op de grens van het rendabele.

c. Glucosesappen.

Bij de bereiding van glucosestropen ontstaan ruwe glucoseoplossingen, die met ionenuitwisselaars van hun zouten kunnen worden ontdaan. Een volledige deïonisatie is veelal niet noodzakelijk, een ontkleuring echter wel. Men kan dan volstaan met een vervanging van de voor glucose schadelijke ionen door onschadelijke en een behandeling met een tot kleur-

stoffen adsorberende hars gemodificeerde anionen-uitwisselaar.

De terugwinning van kostbare ionen uit afvalvloeistoffen.

Bij alle bovengenoemde toepassingen was de waarde van de oplossing belangrijk en moesten ongewenste ionen worden verwijderd. In dit geval is de vloeistof waardeloos en zijn de ionen, die eruit moeten worden verwijderd, van waarde. Afhankelijk van het probleem voert men de oplossing door een filterbed met anionenuitwisselaar of één met kationenuitwisselaar. Als het filterbed met de gewenste ionen verzadigd is, regenereert men. Deze regeneratie dient nu zo geleid te worden, dat een zo geconcentreerd mogelijke oplossing ontstaat van het gewenste ion. De werkwijze heeft slechts zin, als men een behoorlijke concentratieverhoging kan bereiken, dus als de concentratie, waarmee het desbetreffende ion in de afvalvloeistof voorkomt, gering is.

Daar naast de gewenste ionensoort meestal nog andere voorkomen, is het wenselijk ionenuitwisselaars te gebruiken, die min of meer selectief zijn voor de gewenste ionensoort. Hier kan men met voordeel gebruikmaken van kationenuitwisselaars met zwak zure groepen. Deze bezitten een aanzienlijk grotere adsorptie-affiniteit voor meerwaardige kationen dan voor eenwaardige.

De scheiding van ionen.

Daar de adsorptieaffiniteit van een ionenuitwisselaar voor verschillende soorten ionen niet gelijk is, kan men met behulp van ionenuitwisselaars scheidingen uitvoeren. Zo is bijvoorbeeld een scheidings-schema voor verschillende zeldzame aarden uitgewerkt. Er wordt hierbij een chromatographische techniek toegepast, waarbij geëluëerd wordt met oplossingen van stoffen, die complexen vormen met één of meer van de zeldzame aarden. Ook voor de scheiding van aminozuren kan een dergelijke chromatographie met ionenuitwisselaars worden uitgevoerd.

Nieuwe mogelijkheden voor de scheiding van ionen liggen in de toepassing van ionenuitwisselende membranen, het onderwerp waarover Drs. Bergsma zal spreken.

De toepassing als katalysator.

Op een geheel ander vlak dan de hiervoor vermelde toepassingen ligt de mogelijkheid ionenuitwisselaars toe te passen als katalysator. Reacties, die door H^+ -ionen worden gekatalyseerd, zoals verzeppen, veresteren, de inversie van saccharose, enz., kunnen dikwijls worden uitgevoerd in contact met een met waterstofionen beladen kationenuitwisselaar. Het voordeel is, dat er geen verontreinigingen in de oplossing worden gebracht.

Bij de bespreking van de deïonisatie heb ik slechts de klassieke werkwijze behandeld. Hierbij wordt de oplossing eerst in contact gebracht met een kationenuitwisselaar met sterke zure groepen en vervolgens met een anionenuitwisselaar met een zwak of matig sterk basisch karakter.

Nu men over anionenuitwisselaars beschikt, die in staat zijn een neutraal zout om te zetten in de overeenkomstige base, kan men de volgorde ook omkeren.

Men leidt de oplossing dan eerst door een filterbed met een sterk basische anionenuitwisselaar en vervol-

gens door een filterbed met een kationenuitwisselaar, die zwak zure groepen heeft. Op deze wijze vermijdt men de sterke pH-daling, die bij de klassieke werkwijze in het filterbed met kationenuitwisselaars optreedt. Een andere recente ontwikkeling in de deïonisatie werkwijze is de technische realisering van de reeds in 1939 door P. Smit aangegeven mogelijkheid de kationen en anionenuitwisselaar gemengd in een filterbed te gebruiken.

Hierdoor kan men pH-schommelingen tijdens de deïonisatie vrijwel geheel voorkomen hetgeen van groot belang is bij de behandeling van oplossingen, die kolloïden bevatten.

Het is duidelijk, dat het uitvoeren van de regeneratie in een dergelijk „mixed bed” de grote moeilijkheid is geweest. Deze moeilijkheid is opgelost door kationenuitwisselaars en anionenuitwisselaars te gebruiken met een dusdanig verschil in soortelijk gewicht, dat zij door spoelen gemakkelijk te scheiden zijn.

Men krijgt dus een laag kationenuitwisselaar en daarboven op een laag anionenuitwisselaar. Deze lagen kan men apart regenereren. Met behulp van een luchtstroom worden de lagen weer gemengd voor de volgende deïonisatieperiode.

In dit uiteraard beknopte overzicht heb ik getracht U een beeld te geven van de ontwikkeling van de ionenuitwisselende materialen en hun toepassingen. Vele interessante facetten heb ik niet kunnen belichten. Ik hoop echter U de indruk te hebben gegeven, dat de „unit operation” ionenuitwisseling een belangrijk hulpmiddel van de Chemische Technologie is geworden, dat op velerlei terrein nog nieuwe mogelijkheden kan bieden. Hierbij moet ik wel wijzen op de beperkingen, die m.i. nog gesteld moeten worden:

1. Men kan slechts oplossingen behandelen met water of eventueel een volledig met water mengbare vloeistof als oplosmiddel.
2. De electrolytconcentratie mag niet hoog zijn.
3. De te behandelen oplossingen mogen in het algemeen niet verontreinigd zijn door colloïdaal materiaal.

Discussies:

Dr. van Krevelen, Staatsmijnen, vraagt:

Heeft men bij het spoelen geen last van segregatie van korrelgrootte?

Antwoord: Inderdaad treedt bij het „opspoelen” segregatie naar korrelgrootte op. Principieel is dat een nadeel. In de praktijk is het verschijnsel meestal niet hinderlijk, daar de spreiding in de korrelgrootten niet zo groot is.

Zeer kleine korrels, die door slijten van het materiaal kunnen ontstaan, en die wel last zouden kunnen geven, worden bij het „opspoelen” weggewassen.

Dr. Tiessens vraagt:

De omkering van de volgorde kation- en anionuitwisselaars doet toch ook de pH veranderen? Dit argument geldt dus niet voor water.

Antwoord: Keert men de volgorde van kation- en anionuitwisselaar om, dan vermijdt men alleen lage pH's. In de anionenuitwisselaar krijgt men wel hoge pH's. De werkwijze heeft dus alleen zin als hoge pH's niet hinderen en lage pH's schadelijk zijn.

Ir. Simon Thomas, Machinefabriek v/h Backer en Rueb, vraagt:

1. Hoever worden Ca en Mg door Na vervangen?
2. Is ontgassing van ketelwater mogelijk?

Antwoord: Tot op practisch 0, niet meer aantoonbaar met zeep. Gasverzameling tussen de korrels is mogelijk. Dit is ongewenst, want de regelmaat der percolatie wordt hierdoor verstoord, zodat men de capaciteit van het filter onvoldoende benut.

Ir. van Tyen, Philips, vraagt:

Voor sommige doeleinden is 0.001 % verontreiniging nog veel. Is een dergelijke zuivering bereikbaar?

Antwoord: Met complexionen niet meer aantoonbaar (Ca).

Dr. van Kreveld vraagt:

1. Zijn sterk basische uitwisselaars al commercieel te krijgen?
2. Waarom dient de weerstand in een filterbed naar beneden toe toe te nemen?

Antwoord: Sterk basische anionenuitwisselaars zijn commercieel beschikbaar. Zij moeten echter uit de Verenigde Staten worden betrokken.

Het lijkt mij gewenst, dat de filterweerstand in het bed naar beneden toeneemt in verband met de mogelijkheid van kanaalvorming. De vloeistofverdeling door de korrels over de horizontale doorsnede van een filter lijkt mij nl. beter als de weerstand in de verticale richting toeneemt.

Ir. Breen, Centrale Suiker Mij, vraagt:

Hoe lang is de levensduur van de anionenuitwisselaars in de glucose-industrie, daar vooral de reducerende suikers een nadelige invloed hierop hebben?

Antwoord: Vele anionenuitwisselaars verliezen inderdaad capaciteit als zij met glucoseoplossingen worden gebruikt. Praktijkervaring met anionenuitwisselaars toegepast op glucoseoplossingen bezit ik niet. Wel met tot ontkleuringshars gemodificeerde anionenuitwisselaar. Deze verliest ook na enkele jaren gebruik zijn ontkleuringscapaciteit niet.

Dr. M. D'Hont vraagt:

Is het aanwenden van hogere druk mogelijk of wenselijk ten einde de percolatiesnelheid op te voeren?

Antwoord: Om de toelaatbare percolatiesnelheid te bereiken is slechts een gering drukverschil noodzakelijk. Het kan wenselijk zijn een hogere druk toe te passen als men achter het filter druk nodig heeft. Men kan dan zonder bezwaar de druk opvoeren daar deze geen invloed heeft op de ionenuitwisseling. Uitteraard zal men de apparatuur in een dergelijk geval zwaarder moeten uitvoeren.

Jean Verbestel vraagt:

1. Wordt glycerine in Nederland op industriële schaal gedemineraliseerd en in welke concentratie?
2. Wij hebben ervaringen met ontgassen (zuurstof) in een ionenuitwisselaar gelaten met koperzouten.

Antwoord:

1. Ja, wat splitsingglycerine betreft concentratie 15 % tot 60 %. Inderdaad wordt de deïonisatie van glycerine op industrieel gebied toegepast. De ruwe glycerineoplossing bevat 15 % glycerine. Het is niet mogelijk de maximale concentratie welke nog kan worden verwerkt aan te geven. Ik schat die op ca. 60 %.
2. de toepassing die U noemt is nieuw voor mij.

Dr. Goedkoop vraagt:

In verband met de filterdruk in het bed wilde ik gaarne weten wanneer de anionenuitwisselaars zwellen, bij belading of bij regeneratie?

Antwoord: In het zure gebied. Bij belading met OH-ionen krimpen ze.

H. W. Krijnen, Centr. Lab. Bloedtransfusiedienst, vraagt:

Treedt bij het gebruik van een gemengd bed voor deïonisering van kolloïdale oplossingen geen plaatselijke pH-verandering op, die resulteert in coagulatie en afscherming van de korrel?

Antwoord: In het inwendige van de korrels heerst een pH, die sterk afwijkt van het milieu buiten de korrels. Hierdoor kunnen complicaties optreden. Tussen de korrels is de pH-variatie gering.

Prof. Leniger vraagt:

Zijn er reeds technische toepassingen van het concentreren van belangrijke ionen uit afvalstoffen?

Antwoord: In de literatuur worden verschillende toepassingsmogelijkheden aangegeven. Of deze inderdaad worden toegepast is mij niet bekend. Wel weet ik, dat in Duitsland een kunstzijdefabriek het koper uit de afvalvloeistof met ionenuitwisselaars terugwint.

Dr. Buurman, A.K.U., vraagt:

Is er iets bekend omtrent de invloed van de grootte van de ionen op de mogelijkheid van diffunderen in de korrel?

Antwoord: Inderdaad is de grootte van de ionen van invloed. De poriëngrootte van een ionenuitwisselaar moet dusdanig zijn, dat diffusie in de korrels kan plaats hebben. Om dezelfde reden moeten de poriën van een ontkleuringshars groter zijn dan die van een ionenuitwisselaar, daar de grote kleurstofmoleculen in de korrel moeten kunnen diffunderen.

Ir. Levison, A.K.U., vraagt:

Waarom werken de wisselaars niet in sterke electrolyconcentratie? Geldt dit ook bij de verwijdering van sporen van 2-waardige ionen uit sterke oplossingen van 1-waardige ionen?

Antwoord: De capaciteit van de ionenuitwisselaars is betrekkelijk gering, zodat bij hoge electrolytconcentraties te vaak moet worden geregenereerd. De maximale concentratie, die toepasbaar is, wordt dus voornamelijk door economische overwegingen bepaald.

Sporen 2-waardige ionen kan men moeilijk uit geconcentreerde oplossingen van 1-waardige ionen verwijderen, daar de selectiviteit van de ionenuitwisselaars afneemt bij stijgende ionensterkte.

Dr. Klinkenberg, B.P.M., vraagt:

Wat is de reden, dat speciaal kationenuitwisselaars met carboxylgroepen selectief zijn voor meerwaardige metalen? Hangt deze samen met het feit, dat de carbonaten van meerwaardige metalen alle in water oplosbaar zijn?

Antwoord: Het is mij niet bekend, dat een dergelijke samenhang bestaat.

Dr. de Wind van het Kunststoffeninstituut vult aan:

Inderdaad zal naar mijn mening een inwendige preprecipitatie in de wisselaars een rol spelen bij het optreden van selectiviteit van carboxylwisselaars voor 2-waardige ionen. Er is bijv. een wisselaar gemaakt, waarin zich de rest van hexa-nitrodiphenylamine bevindt, welke stof met kalium een onoplosbare verbinding geeft. Deze wisselaar vertoont selectiviteit voor K-ionen.

Ir. Clausen, Plaatwellerij, vraagt:

Spreeker zegt, dat men voor de waterreinigers afhankelijk van de omstandigheden een keus zal moeten maken tussen ionenuitwisselaar met een verdampers in serie voor de bereiding van water voor een hogedrukketel gebruikt wordt. Het betreft hier die gevallen, waarin het ruwe water naast kalksteenvormers die verwijderd moeten worden, ook nog keukenzout bevat. Men kan nu de kalksteenvormers verwijderen door een ionenuitwisselaar en het dan ontharde water in een verdampers ontzouten. Op deze wijze bereikt men dan dat de vervuiling van de verdampers voorkomen wordt, of tot een minimum wordt beperkt. Het aangehaalde voorbeeld had betrekking op een ruwwater met een hardheid van 50—55° en een zoutgehalte van 2600—3000 mg/l.

Een moeilijk probleem van waterreiniging wordt aangetroffen op zeeschepen, waar naast ontharding ook de verwijdering van keukenzout vereist is. Is spreker bekend of voor zeeschepen voor de bereiding van ketelvoedingwater en gebruikswater ionenuitwisselaars hetzij alleen, hetzij in combinatie met verdampers toegepast worden?

Antwoord: Voor zeer moeilijke gevallen kunnen dergelijke combinaties van voordeel zijn. De behandeling van zeewater is wel een zeer extreem geval. Het lijkt mij niet mogelijk dat probleem economisch met ionenuitwisselaars op te lossen.

Ir. Bedding merkt op, dat in de oorlog voor vliegers een zeolietcombinatie werd uitgewerkt om zeewater volledig te ontzouten. Dit systeem heeft natuurlijk geen enkele economische basis.

Ir. Oei Hwie Tjwan vraagt:

Kan de ionenuitwisseling resp. kleurabsorptie ook toegepast worden, indien het medium niet uitsluitend uit water bestaat?

Antwoord: In het algemeen kan men slechts werken met oplosmiddelen waarin de zouten behoorlijk ioniseren. Verder zal men zich om complicaties bij de regeneratie te vermijden moeten beperken tot oplosmiddelen, die met water volledig mengen.

¹⁾ Thompson, H. S., Roy, J., Agr. Soc. Engl. 11, 68 (1850).

²⁾ Way, J. T., Roy, J., Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850); 13, 123 (1852).

³⁾ Gans, R., Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt Berlin 26, 179 (1905); 27, 63 (1906); Centr. Mineral Geol. 22, 728 (1913); D.R.P. 197.111 (1906); U.S. 914.405 (1909); U.S. 943.535 (1909); U.S. 1.131.503 (1915).

⁴⁾ N.V. Octrooien Maatschappij „Activit“, Amsterdam, Ned. octrooi 49.741 (1934); U.S. 2.205.635 (1940); U.S. 2.191.063 (1940); Frankrijk 784.348 (1935).

⁵⁾ Adams, B. A. en Holmes, E. L., J. Soc. Chem. Ind. 54, 1—6 T (1935); Brit. 450.308-9 (1936); Brit. 474.361 (1937); Fr. 796.796-7 (1936); U.S. 2.104.501 (1938); U.S. 2.215.883 (1938); U.S. 2.191.853 (1940).

⁶⁾ Boyd, G. E., Adamson, A. W. en Myers, L. S., J. Am. Chem. Soc. 69, 2836 (1947).

⁷⁾ Kunin, R., Myers, R. J., Ion Exchange Resins, J. Wiley, New York (1950).

⁸⁾ Nachod, F. C., Ion Exchange, Academic Press, New York (1949).

Ionenuitwisseling als „unit operation”

door J. A. Zeegers

661.183.12:541.184

(Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen).

Up to the present the mathematical treatment of the problems involved in applying a column with a fixed bed of ion exchanger has not given results providing a rapid survey of the practical possibilities of ion exchanging.

The application of a graphic method closely connected with the McCabe-Thiele rectification diagram proves more successful. Though this graphic description only holds for continuous systems applying a moving bed (and even here only by approximation), it is yet very useful for the exchange of ions, in which process columns with fixed beds are employed.

Among other things it appears that, when the loading is carried out in a very long column, a stationary breakthrough front will be formed invariably, while in the regeneration a broadening of the front will occur.

At the same time it can be shown that a complete regeneration in one stage has to be carried out with an excessive amount of regenerating agent. In order to attain a complete regeneration with an equivalent amount of regenerating agent it will be necessary to carry out an „additional operation”.

Very important for the determination of the position of the operating lines is the knowledge of the equilibrium curve for the distribution of the ions over exchanger and solution.

For the exchange of two ions these equilibria are represented in an equilibrium diagram.

In some cases the position of the equilibrium curve strongly depends on the total concentration in the solution.

This graphic method, which was developed at the Central Laboratory of Staatsmijnen, has appeared to be a very useful expedient in the study of many applications of ion exchange.

“We can therefore expect little further development of column-theory apart from simplifications by neater mathematics or by useful approximations.”

E. Gluckauf, Nature 167, 713 (1951).

Inleiding.

De grote belangstelling, waarin de ionenwisseling zich de laatste jaren mag verheugen, heeft de behoefte naar een diepere kennis, aangaande het gebeuren in een kolom, sterk doen gevoelen. De literatuur geeft dan ook herhaaldelijk blijk van pogingen om langs mathematische weg tot een oplossing te komen van de problemen, welke zich speciaal bij de chromatografische-adsorptie en bij de ionenwisseling voordoen in een kolom met een vast bed.

De benaderingen, welke hierbij zijn toegepast, maken de resultaten vaak onbruikbaar voor toepassingen buiten het laboratorium, terwijl tevens de wiskundige behandeling slechts een deel van de moeilijkheden tot een oplossing heeft gebracht.

Het leek dan ook gewenst naar nieuwe methodes of analogieën te zoeken, welke op overzichtelijke wijze de mogelijkheden van de ionenwisseling zouden weer-geven.

De methode, welke hier ontwikkeld wordt, is verre van exact; toch geeft zij duidelijk aan wat met ionen-wisselaars gedaan kan worden.

Wij willen in het hierna volgende trachten — aan de hand van een korte uiteenzetting van de wiskundige behandeling — duidelijk te maken, waarin de begrenzing van deze methode bestaat, waarna we de grafische methode, welke aansluit bij de bekende theorie uit de rectificatie, zullen verduidelijken.

Mathematische methode.

Wordt door een lange kolom, gevuld met een kationenwisselaar (AR) een oplossing, welke het zout BZ bevat, met een zekere snelheid omhooggeleid, dan zal er in deze kolom een doorbraakfront ontstaan, waarlangs de concentratie van de B-ionen in de richting van de vloeistofstroom afneemt.

In het algemeen zal de toestand op een bepaald tijdstip in de kolom worden weergegeven door de

curven uit fig. 1. Beneden het punt C is alle wisselaar in de B-vorm omgezet en is dus zowel de molfractie $A/A + B$ in de vloeistof (y) als in de wisselaar (x) gelijk aan nul.

De curve r geeft aan de verandering van de molfractie voor wat de wisselaar betreft, de curve s voor wat de oplossing betreft.

Tussen C en D, dus langs het gehele doorbraakfront, heeft de uitwisseling plaats. Boven D wordt zowel de samenstelling van de oplossing (y) als die van de wisselaar (x) weergegeven door de molfractie $x = y = 1$.

De gedaante van deze doorbraakcurve en de verplaatsing ervan in de kolom zijn in de chromatografie onderwerp van diepgaande studie geweest. Vooral Wilson (1940)¹⁾ en Don de Vault (1943)²⁾ hebben zeer grote verdiensten verworven bij het oplossen van de eerste theoretische moeilijkheden.

Hun theorie kan, voor wat de chromatografische adsorptie betreft, aldus worden beschreven.

Beschouw een kolom, waarin een oplossing wordt geleid met een snelheid V cm³/sec. Op een afstand x van het beginpunt is de concentratie van de opgeloste stof in de vloeistof c . Op een afstand $(x + dx)$ is deze concentratie $c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx$.

In een bepaald volume-elementje van de kolom op een afstand x van het beginpunt komt aan opgeloste stof binnen $c \cdot V dt$.

Uit dit volume-elementje treedt een hoeveelheid vloeistof $V dt$ met een concentratie $c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx$.

De verandering in de hoeveelheid stof is dus $-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx V dt$.

Deze verandering in hoeveelheid stof is gelijk aan de verandering veroorzaakt door de adsorptie en die

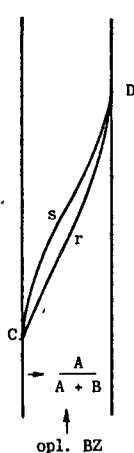


Fig. 1

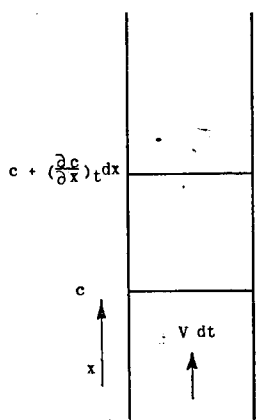


Fig. 2

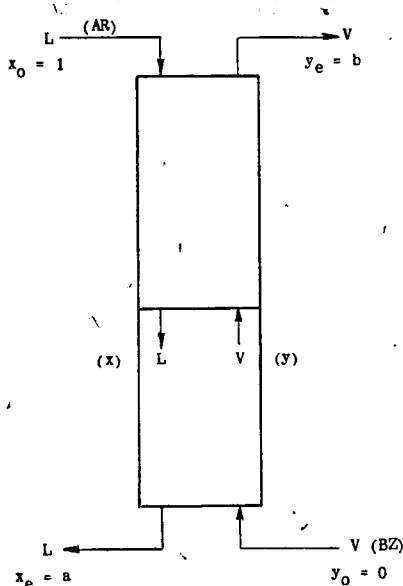


Fig. 3

Fig. 1: Schematische voorstelling van de doorbraakcurven, zoals deze ontstaan bij de reactie van AR met een BZ-oplossing.

Fig. 2: Volume-element in de kolom op een afstand x van het beginpunt.

Fig. 3: Kolom, waaraan continu worden toegevoerd L molen AR per tijdseenheid en V molen BZ in oplossing.

veroorzaakt door de concentratie-verandering van de vloeistof in de vrije ruimte.

Wanneer Q voorstelt de hoeveelheid geadsorbeerde stof per cm kolomlengte, dan is de verandering van Q in het beschouwde volume-element:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_x dt \cdot dx.$$

De stof-verandering in de vrije ruimte bedraagt $\alpha \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x dt \cdot dx$, waarbij α voorstelt de fractie, welke de vrije ruimte inneemt per volume-eenheid.

De differentiaal-vergelijking (stofbalans), welke uit het bovenstaande volgt, heeft de gedaante:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t dx V dt + \alpha \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x dx dt + \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_x dx dt = 0$$

$$\text{of } V \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + \alpha \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_x = 0.$$

Wordt nu een directe evenwichtsinstelling aangenomen tussen adsorbens en oplossing, dan leidt deze vergelijking tot een eenvoudig resultaat.

Immers $Q = Mf(c)$

$$\text{of } V \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + \alpha \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x + Mf'(c) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = 0.$$

$$V \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t + \left\{ \alpha + Mf'(c) \right\} \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = 0.$$

$$\text{Substitueer: } - \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_c \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t$$

dan ontstaat de vergelijking:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c = \frac{V}{\alpha + Mf'(c)}.$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_c \text{ stelt nu voor de snelheid, waarmee een punt}$$

met constante concentratie c zich door de kolom verplaatst. In dit geval levert de snelheidsvergelijking

twee oplossingen, afhankelijk van de aard van het adsorptie-evenwicht.

In het ene geval, waarbij de toeneming van de geadsorbeerde hoeveelheid $dMf(c)/dc$ een continu dalende functie is, ontstaat er een scherp horizontaal doorbraakfront; wordt daarentegen $dMf(c)/dc$ als functie van c groter met toenemende concentratie, dan zal het doorbraakfront steeds langer worden en er zal een *frontverbreiding* optreden.

Voor het geval er geen directe evenwichtsinstelling plaatsvindt, zal het scherpe horizontale front veranderen in een stationnair doorbraakfront, dat zich over een diepte, die onder meer afhankelijk is van de vloeistofsnelheid, in de kolom zal uitstrekken. De frontverbreiding wordt door de niet directe evenwichtsinstelling nog vergroot.

Deze resultaten, vertaald voor de ionenuitwisseling, luiden aldus:

Wordt in een kolom een ionen-wisselaar, welke beladen is met een bepaald soort ionen, in contact gebracht met een stromende oplossing, welke een andere soort ionen bevat, dan zal er een scherp doorbraakfront ontstaan, indien het nieuwe ion sterker wordt geadsorbeerd dan het oude en er zal een steeds langer wordend front ontstaan als het nieuwe ion minder sterk wordt geadsorbeerd dan het oude.

De wiskundige formules, welke een snelle en quantitative oplossing van het probleem mogelijk maken bij een directe evenwichtsinstelling, worden zeer ingewikkeld in die gevallen, waarbij de reactie met een bepaalde snelheid verloopt, een snelheid, waarover bij de ionenwisseling in geconcentreerde oplossingen niet veel bekend is.

Voor die gevallen is dan ook een quantitative uitwerking van de formules niet goed mogelijk en zullen we ons met de kwalitatieve resultaten, te weten het *stationnaire front* en de *frontverbreiding* tevreden moeten stellen.

In vele gevallen zal het echter nodig zijn, meer te weten over de werkelijke gedaante van de doorbraakcurve. Dit is dan ook de reden, waarom we onze toe-

vlucht hebben genomen tot een andere oplossing van het probleem.

Het feit, dat de wiskundige methode de frontverbreiding wel beschrijft, ons echter geen middel aan de hand doet om deze frontverbreiding te niet te doen, vormt een nog belangrijker motief tot het zoeken naar een betere oplossing.

Grafische methode.

De grote gelijkenis, welke het proces der ionenwisseling vertoont met de bekende tegenstroombewerkingen is reeds vroeger opgemerkt. In 1931 vergeleek Austerweil³⁾ de ionenwisseling met een discontinu uitgevoerde extractie en leidde hiervoor eenvoudige wiskundige formules af.

Martin en Synge⁴⁾ hebben een parallel gelegd tussen de verdelingschromatografie en de rectificatie. Door aanneming van een lineaire verdelings-isotherm en door invoering van het begrip „theoretische schotel” berekenen zij wiskundig het aantal theoretische schotels, dat voor een bepaalde scheiding nodig is.

Hoe belangwekkend hun resultaten ook zijn, toch is het hiermee niet mogelijk een in alle opzichten bevredigend beeld te ontwerpen.

Het is ons gebleken, dat een nadere uitwerking van de parallel met de rectificatie, waarbij gebruik wordt gemaakt van diagrammen, waarin evenwichtslijnen en werklijnen kunnen worden aangegeven, van zeer grote waarde is.

Wij willen deze werklijnen-theorie in het kort verduidelijken.

Hiertoe bezien wij eerst de belading van de wisselaar. Onder belading verstaan we de reactie tussen de IW en een oplossing met een ion, dat sterker door de IW gebonden wordt, dan het ion, dat oorspronkelijk op de IW aanwezig was. Onder regeneratie verstaan we juist het tegenovergestelde. In plaats van de doorbraakcurve langs de ionenwisselaar in de kolom te laten voortbewegen, beschouwen we een kolom; waaraan wisselaar (AR) en oplossing (BZ) in tegenstroom worden toegevoerd, zodanig, dat een stationnaire toestand in de kolom is ontstaan. Boven aan de kolom worden per tijdseenheid toegevoegd L molen uitwisselaar. De molfractie hiervan is:

$$x_0 = \frac{A}{A+B} = 1$$

Deze L molen wisselaar verplaatsen zich door de kolom; beneden treden uit de kolom L molen wisselaar met een molfractie $x_0 = a$.

Beneden worden per tijdseenheid aan de kolom toegevoerd V molen BZ (in oplossing)

$$\text{molfractie } y_0 = \frac{A}{A+B} = 0.$$

Boven treden uit de kolom V molen AZ + BZ, molfractie $y_0 = b$.

De materiaalbalans voor de gehele kolom is dus

$$Lx_0 + Vy_0 = La + Vb \quad \text{of}$$

$$L = La + Vb \quad (1)$$

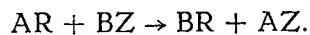
De materiaalbalans voor het bovendeel van de kolom is:

$$Lx_0 + Vy = Lx + Vb \quad \text{of, daar } x_0 = 1$$

$$y = \frac{L}{V}x + \left(b - \frac{L}{V}\right) \quad (2)$$

Deze laatste vergelijking stelt voor de formule van de werklijn en geeft het verband tussen x en y op een bepaalde horizontale doorsnede.

De formules (1) en (2) worden toegepast op de reactie:



Hieruit blijkt, dat het voor een quantitative omzetting gewenst is de grootheden L en V aan elkaar gelijk te doen zijn.

De formule (1) wordt dus

$$1 = a + b$$

en (2) $y = x + (b - 1)$ of $y = x - a$.

In fig. 4 is de evenwichtslijn voor de belading aangegeven. Daar de affiniteit van de IW voor B-ionen groter is dan voor A-ionen zal de fractie A/A + B in de oplossing groter zijn dan in de IW. De evenwichtscurve ligt dus boven de diagonaal.

De werklijn $y = x + (b - 1)$ snijdt voor de waarde $x = 1$ een stuk b af van de zijde van de rechthoek ($0 < b < 1$).

Uit de figuur blijkt, dat wij voor een omzetting, zoals hier is aangegeven, dus bij een productie van een vloeistof met molfractie b en van een IW met molfractie a, met een gering aantal schotels kunnen volstaan.

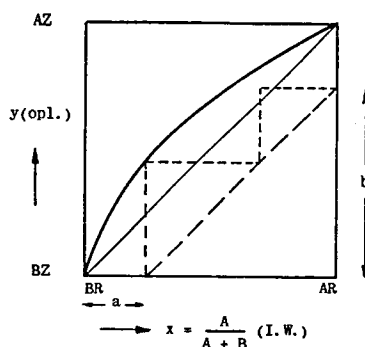


Fig. 4

Fig. 4. Evenwichtscurve voor de belading van AR met BZ-oplossing en werklijn, welke door verschuiving kan samenvallen met de diagonaal.

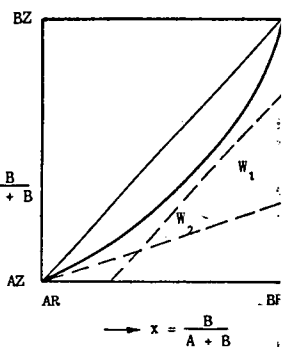


Fig. 5

Fig. 5. Evenwichtscurve voor regeneratie van BR met oplossing. De werklijn W_2 aan de totale regeneratie met overmaat AZ-oplossing

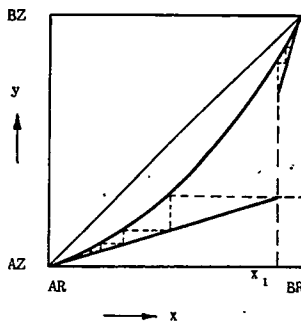


Fig. 6

Fig. 6. Regeneratie uitgevoerd volgens twee werklijnen.

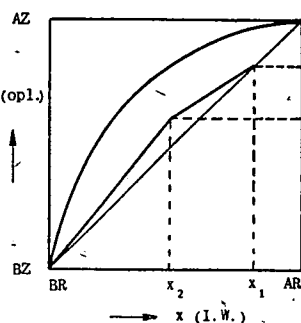


Fig. 7

Fig. 7. Belading uitgevoerd volgens twee werklijnen.

Verschuiven we echter de werklijn, iets wat zonder enig bezwaar kan geschieden, totdat deze de diagonaal zeer dicht benadert, dan is de uittredende vloeistof practisch zuiver AZ ($y_0 = 1$) en de wisselaar, welke beneden uit de kolom komt bijna zuiver BR ($x_0 = 0$).

Uit het diagram blijkt duidelijk, dat we in dit geval meer theoretische schotels nodig hebben, dus een veel langere kolom zullen moeten gebruiken (bij overigens gelijke omstandigheden).

De gehele stationnaire doorbraakcurve wordt in de kolom met *moving-bed in stand* gehouden.

Als bezwaar tegen het bovenstaande mag aangevoerd worden, dat de hoeveelheid ($AZ + BZ$), welke in de kolom omhoog stijgt, niet overal gelijk is, daar de wisselaar een gel is en dus een niet te verwaarlozen hoeveelheid AZ en BZ zal adsorberen. De wisselaar, die beneden uit de kolen wordt afgevoerd, bevat dan ook een hoeveelheid BZ .

Dit bezwaar kan echter worden ondervangen door kromme werklijnen te construeren of door gebruik te maken van een andere grafische methode. Is er sprake van een wisseling van 2-waardige tegen 1-waardige ionen, dan moet, in plaats van met molfracties, met aequivalentfracties worden gewerkt. Dit biedt echter geen principiële moeilijkheden.

Deze beschouwingswijze mogen wij overdragen op het fixed-bed met dit verschil, dat wij beneden in de kolom nu zoveel méér BZ -oplossing moeten toevoegen als nodig is voor het opvullen van de vrije ruimte in het gedeelte, waar alle wisselaar in de B -vorm is omgezet.

In een oneindig lange kolom krijgen we dus steeds bij de belading een stationnaire doorbraakcurve.

Ook de regeneratie, waaronder we verstaan de reactie van de wisselaar met een oplossing, welke een ion bevat, dat minder sterk door de IW wordt gebonden dan het ion, dat oorspronkelijk op de IW aanwezig was, kan op soortgelijke wijze worden behandeld. Bij de regeneratie in *moving-bed* van BR met een AZ -oplossing ontstaat het volgende diagram, waarin de evenwichtscurve beneden de diagonaal ligt.

De werklijn $y = \frac{L}{V}x + (b - \frac{L}{V})$ zal voor het geval

$L = V$ op de wijze, zoals in fig. 5 is aangegeven (W_1) het stuk b van de as $x = 1$ afsnijden.

Daar de werklijn in een stationnair geval de evenwichtscurve niet kan snijden, kunnen we de werklijn door verschuiving niet laten samenvallen met de diagonaal. Maken we echter gebruik van een overmaat regeneratiemiddel ($V > L$), dan is het mogelijk te werken volgens een werklijn W_2 , welke gaat door het punt $x = 0$ en $y = 0$. Hierbij ontstaat dus volledig geregenereerde IW , terwijl de uitlopende vloeistof zowel AZ als BZ bevat.

Tevens blijkt uit fig. 5, dat een regeneratie met een ondermaat regeneratiemiddel mogelijk is ($V < L$), waarbij de werklijn gaat door het punt $x = 1$ en $y = 1$. Hierbij ontstaat een vloeistof, welke alleen BZ bevat, terwijl de wisselaar slechts partiël geregenereerd is.

Samenvattend kan er bij de regeneratie van BR met AZ volgens één werklijn ontstaan:

1. een mengsel van AZ en BZ in oplossing, naast zuiver AR (werklijn door $x = 0$, $y = 0$)
2. een mengsel van AR en BR , naast BZ in oplossing (werklijn door $x = 1$, $y = 1$)
3. een mengsel van AZ en BZ in oplossing, naast een mengsel van AR en BR .

We zien dus, dat het bij de regeneratie niet

mogelijk is om alle BR om te zetten in AR en tegelijk alle AZ in BZ . Ook in dit geval is het mogelijk om van het continue *moving-bed* over te stappen op de bewerking in kolommen met *fixed-bed*; op de nadere uitwerking hiervan zal niet dieper worden ingegaan.

Hoewel in deze werklijn-theorie voor de ionenwisseling nieuwe inzichten zijn verwerkt, biedt deze theorie in zijn eenvoudige vorm geen of weinig nieuwe resultaten.

De vroeger reeds voorgestelde bewerkingen geschieden in feite op een wijze, waarbij zowel de belading als de regeneratie met behulp van één werklijn beschreven zouden kunnen worden. De hier ontwikkelde beschouwingen bieden ons echter de mogelijkheid een continu uitgevoerde wisseling met aequivalente hoeveelheden te doen geschieden.

Dit nu is ons gelukt door de regeneratie uit te voeren volgens twee werklijnen. Dit kan aldus worden verduidelijkt.

Het eerste deel van de regeneratie geschiedt in een kolom, waaraan per tijdseenheid worden toegevoegd L aeq. wisselaar met een samenstelling x_1 en V_1 aeq. oplossing ($y = 0$).

De stofbalans voor de kolom is:

$$Lx_1 + V_1y = Lx + V_1y_1 \quad \text{of} \\ Lx_1 = V_1y_1$$

De uit deze kolom komende vloeistof (V_1 aeq. met samenstelling y_1) wordt door een extra bewerking ontdaan van een deel van de opgeloste stof, waardoor de samenstelling van deze oplossing een waarde y_2 krijgt.

De aldus verkregen oplossing (V_2 aeq. samenstelling y_2) wordt in een 2e kolom in tegenstroom in contact gebracht met L aeq. wisselaar ($x = 1$).

De stofbalans voor deze kolom is:

$$L + V_2y_2 = V_2 + Lx_1.$$

Eenvoudige formules geven het verband aan tussen de hoeveelheid, welke tussen de twee bewerkingen met wisselaar moet worden verwijderd en de richtingscoëfficiënt van de beide werklijnen.

Naast een regeneratie volgens twee werklijnen kan ook het volgende procédé met hetzelfde doel worden gebruikt.

Een partiële regeneratie kan gevolgd worden door een belading volgens twee werklijnen.

In de eerste kolom wordt de wisselaar met een samenstelling x_1 in contact gebracht met een vloeistof, welke de samenstelling y_2 heeft. Hierbij ontstaat een wisselaar met de samenstelling x_2 en een oplossing met samenstelling y_1 . De wisselaar (x_2) wordt in een tweede kolom in contact gebracht met een zuivere BZ -oplossing, waarbij een volledig beladen wisselaar BR ontstaat en een oplossing met samenstelling y_2 . Bij dit procédé zal een extra bewerking na de tweede werklijn nodig zijn.

Als extra bewerking voor de verandering van de samenstelling van de oplossing komt bijv. in aanmerking een destillatie, extractie of kristallisatie.

Het uitwassen van de ionenwisselaar.

Daar de wisselaar een gel is, zal deze steeds een zekere hoeveelheid van de opgeloste stof in zich opnemen. Deze hoeveelheid stof moet na de belading en de regeneratie uit de gel worden gewassen, alvorens de volgende bewerking kan plaatsvinden.

De veelal gehuldigde zienswijze, dat dit uitwassen grote hoeveelheden water vergt, kunnen we niet geheel onderschrijven; dit zal zeer summier worden toegelicht, waarbij we ook weer van het prettige hulpmiddel de werklijn gebruik zullen maken.

Wordt het wassen continu uitgevoerd in moving-bed, dan kan dit grafisch worden voorgesteld (fig. 8).

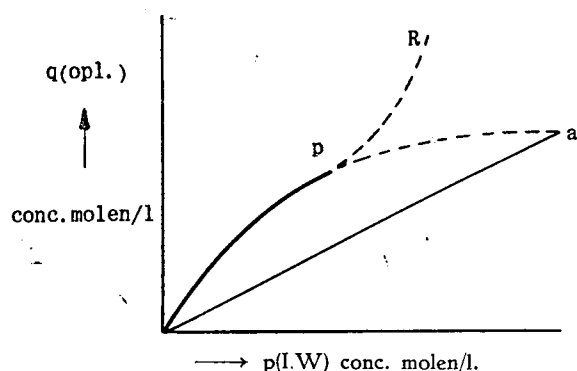


Fig. 8. Evenwichten tussen de wisselaars-gel en de omringende vloeistof, welke één opgeloste stof bevat.

Een voor de hand liggende gedaante van de evenwichtscurve is die, waarbij de concentratie in de oplossing (voor kleine waarden) groter is dan in de gelfase.

Over de afbuiging PQ of PR valt echter niets te zeggen. Het is nu gebleken, dat in de door ons onderzochte systemen de afbuiging van de evenwichtscurve steeds volgens PQ plaatsvindt, wat impliceert, dat bij wassing een oplossing kan worden verkregen, welke de oorspronkelijke concentratie bezit. Ook in dit geval dus zal er in een lange kolom een stationnair front ontstaan, waarlangs de concentratie van de opgeloste stof toeneemt in de richting van de vloeistofstroom.

Evenwichten.

Uit het voorafgaande zal duidelijk geworden zijn, dat het voor het bestuderen van een bepaald probleem steeds nodig is de evenwichten te kennen tussen de wisselaar en de oplossing.

De grote belangstelling, die dit onderdeel der ionenwisseling de laatste jaren geniet, uit zich in een lawine van publicaties, bijv. ⁵⁾ t/m ⁸⁾.

We menen hierdoor ontslagen te zijn van de taak U hiervan uitvoerig te vertellen.

Voor enkele punten willen we echter nog even Uw aandacht vragen.

Bij een uni-divalente-wisseling is de ligging van de evenwichtscurve vaak sterk afhankelijk van de concentratie in de oplossing. Door concentratie-verandering is het zelfs mogelijk, dat de evenwichtscurve door de diagonaal wordt heengedrukt. Deze omkering van de affiniteit kan ons in vele gevallen nuttig zijn.

Nog een andere omkering der affiniteit, nu niet veroorzaakt door verandering der totale concentratie, maar door verandering van de aequivalentfractie in de oplossing kan optreden bij de z.g. adsorptie-azeotropen.

Voor een bepaalde scheiding kunnen vele ionen-wisselaars worden gebruikt. De kennis van de evenwichtscurve zal echter in vele gevallen een goede keuze mogelijk maken.

Besluit.

We hopen in het voorafgaande duidelijk te hebben gemaakt, dat de theorie der werklijnen van zeer veel nut kan zijn bij de bestudering van de problemen, welke zich voordoen bij de ionen-wisseling. Evenals de wiskundige behandeling toont ook de werklijn-constructie duidelijk aan, dat bij de belading in een oneindig lange kolom een stationnair front ontstaat, terwijl bij de regeneratie geen stationnair front, doch een frontverbreding zal optreden. Bij de volledige regeneratie kan echter een continue toestand worden verkregen door winning van een vloeistof, waaruit het regeneratie-middel slechts gedeeltelijk is gebruikt.

Van zeer grote waarde bleek het gebruik van twee werklijnen bij de regeneratie of bij de belading. Hierdoor is het mogelijk geworden de reactie met behulp van ionen-wisselaars met aequivalente hoeveelheden te doen verlopen.

In vele gevallen zal de ionen-wisseling als zodanig geen volledige oplossing van het probleem opleveren; een andere extra bewerking, de „additional operation“, zal noodzakelijk zijn.

Aan het einde van deze voordracht mag ik niet nalaten dank te brengen aan de researchleiding van het Centraal Laboratorium, aan Dr. Ir. M. H. R. J. Plusjé, Drs. J. Buiten, W. Hasselder, J. W. M. H. Vossen en aan mijn assistenten W. H. van Bergen en W. M. J. Mannens voor hun voortdurende belangstelling en medewerking.

Discussie:

Dr. de Jong, Staatsmijnen, vraagt:

Waarom is up-flow regeneratie beter dan down-flow regeneratie?

Antwoord: Daar het erg onvoordelig is een filter met ionen-wisselaar volledig te regenereren wordt bij demineralisatie meestal een partiële regeneratie toegepast. Het is echter voor de verwijdering van sommige ionen beslist noodzakelijk, dat het filter in die lagen, welke door het water het laatst worden doorlopen, practisch volledig vrij is van het ion, dat verwijderd moet worden. Dit is bijv. nodig bij de verwijdering van N-ionen en in nog sterkere mate bij de verwijdering van SiO_2 .

Uit het evenwichtsdiagram voor $NaCl-HCl$ op een SO_3-H -wisselaar blijkt, dat de verhouding Na/H op de wisselaar ongeveer gelijk is aan de Na/H -verhouding in de vloeistof. Is er dus in deze lagen Na op de wisselaar, dan zal er ook Na in de oplossing aanwezig zijn. Dit impliceert, dat ook bij partiële regeneratie van de wisselaar de onderste lagen (water stroomt donw-flow) Na -vrij moeten zijn.

De zeer gemakkelijke regenereerbaarheid van een met Na beladen wisselaar veroorzaakt in dit geval geen moeilijkheden. In principe is echter een tegenstroom-regeneratie de meest juiste werkwijze.

Bij de SiO_2 -verwijdering moet het filter in de lagen, welke door het water het laatst worden doorlopen vrij zijn van SiO_2 , omdat de verbinding $R-SiO_2$, welke te beschouwen is als een zout van een sterke base en een zeer zwak zuur, zal hydrolyseren. Reeds bij aanwezigheid van een klein deel SiO_2 op de wisselaar zal het te produceren water 0.1 mg SiO_2 per liter bevatten. In vele gevallen zal dan ook een tegenstroom regeneratie gewenst zijn.

Bij een gelijkstroomregeneratie zou de hoeveelheid SiO_2 in die lagen van het filter, welke door het water (in down-flow) het laatst worden doorlopen, sterk verminderd kunnen worden door na de regeneratie het wisselaarsbed te mengen.

Dr. Klinkenberg, B.P.M., vraagt:

Wanneer men de werking van een apparaat op grond van de bekende evenwichtslijn wil voorspellen, is het nodig, dat men het aantal ideale trappen kent waarmee het apparaat in zijn werking overeenkomt. Wat heeft men voor gegevens hierover?

Antwoord: De gegevens hierover zijn in de literatuur zeer beperkt. Alleen voor sommige chromatografische scheidingen heeft men het begrip H.E.T.P. gebruikt. F. R. Tompkins en S. W. Mayer (J. Am. Chem. Soc. 69, 2859 (1947) bestudeerden de scheiding van zeldzame aarden, waarbij werd aangenomen,

dat de verdelingscoëfficiënt over de gehele kolomlengte constant zou zijn. De hieruit afgeleide elutie-curven komen goed overeen met de experimentele gegevens.

Prof. Kramers vraagt:

Is het niet zo, dat de behandeling à la McCabe-Thiele in ideale evenwichtstrappen wel inzicht geeft in de wijze waarop de gewenste resultaten kunnen worden bereikt, maar dat toch uiteindelijk de berekening van kolommen voor ionenuitwisseling gebaseerd moet zijn op het eigenlijke evenwichtsmechanisme?

Antwoord: Zeer zeker zal een uitvoerige kennis van de overdracht het mogelijk maken een differentiaalvergelijking op te stellen voor het front, dat in de kolom ontstaat. Omdat dit mechanisme echter zeer ingewikkeld is, is het nog problematisch of het ooit mogelijk zal zijn deze differentiaalvergelijking te

integreren. In elk geval is hierop de eerste jaren geen uitzicht. Daarom lijkt de methode, waarbij van werklijnen gebruik gemaakt wordt, ons voorlopig althans prettiger. Het bezwaar van een trapsgewijze benadering is bij een groot aantal theoretische platen niet ernstig.

Dr. van Kreveld vraagt:

Wordt de benodigde hoogte van een kolom niet in sterke mate bepaald door de breedte van de kolom. Hierover zijn echter tot op heden geen gegevens bekend.

Antwoord:

Evenals bij de chromatografie zal de benodigde kolomlengte afhankelijk zijn van de breedte van de kolom. Hierover zijn echter tot op heden geen gegevens bekend.

¹⁾ Wilson, J. N., J. Am. Chem. Soc. 62, 1583 (1940).

²⁾ Vault, D. de, J. Am. Chem. Soc. 65, 532 (1943).

³⁾ Austerweil, M. G., Compt. rend. 193, 1013 (1931).

⁴⁾ Martin, A. J. P. en Synge, R. L. M., Biochem. J. 35, 1358 (1941).

⁵⁾ Bauman, W. C., Eichhorn, J., J. Am. Chem. Soc. 69, 2830 (1947).

⁶⁾ Wheaton, R. M., Bauman, W. C., Ind. Eng. Chem. 43, 1088 (1951).

⁷⁾ Högfeldt, E., c.s., Act. Chem. Scand. 4, 1471 (1950).

⁸⁾ Gregor, H. P., J. Am. Chem. Soc. 73, 642 (1951).

Selectieve membranen bestaande uit ionen-uitwisselaars

door F. Bergsma

661.183.12:541.184

Kunststoffeninstituut T.N.O.

De werking van een selectief membraan wordt besproken. Daarna worden de selectieve membranen bestaande uit ionen-uitwisselaars behandeld. Verschillende grootheden, die van belang zijn voor de karakterisering van de membranen, worden aangegeven. Tenslotte worden de mogelijke toepassingen van deze membranen besproken, waarbij voornamelijk de eventuele technische toepassingen uitvoeriger behandeld worden.

I. Inleiding.

Een bijzondere toepassing van ionen-uitwisselaars vormen de selectieve membranen ¹⁾ ²⁾.

Een membraan is in het algemeen een afscheiding tussen twee fasen, waarbij door deze afscheiding nog uitwisseling van stof mogelijk is. Een praktisch voorbeeld van een membraan is een collodium-zakje gevuld met kolloïd en zoutoplossing geplaatst in een vat met gedistilleerd water. Zoutionen en het water kunnen het membraan passeren, het kolloïd echter nagenoeg niet. In bovengenoemd voorbeeld hebben wij te maken met dialyse. Bij *electro-dialyse* worden in het spoelwater twee elektroden geplaatst. Door het elektrische veld worden nu de ionen uit de oplossing getrokken.

Plaatsen wij een membraan in een zoutoplossing en brengen wij een elektrisch veld aan, dan zullen ook de ionen in het membraan gaan bewegen en elektrische lading gaan transporteren. Wij kunnen nu bepalen, welk deel van de stroom door het membraan door de positieve ionen wordt meegenomen en welk deel door de negatieve; wij vinden dan de zogenaamde transportgevalen t_+ en t_- .

Men noemt een membraan selectief, wanneer de transportgetallen in het membraan een andere waarde hebben dan die in de vrije vloeistof.

Is t_+ in het membraan groter dan in de vrije vloeistof dan spreekt men van een kation permeabel of negatief membraan. Is t_+ kleiner, van een anion permeabel of positief membraan.

De werking van een selectief membraan is als volgt te begrijpen. Stel dat wij een kation-uitwisselaar hebben in de vorm van een vlakke plaat. Deze uitwisselaar is in de vorm van een homogene gel en bevat een vrij groot percentage water (ca. 50 %). In dit water treedt dissociatie op, waarbij de negatieve ionen

vast aan het macro-moleculaire netwerk zijn gebonden, terwijl de positieve ionen ($M^+ = H^+$ of Na^+ ionen) als tegen-ionen in de vloeistof aanwezig zijn. Deze laatste ionen kunnen zich in de vloeistof bewegen. Wordt er nu een elektrisch veld aangebracht loodrecht op de membraan wand, dan treedt ladings-transport op. De transportgevalen voor de positieve en negatieve ionen worden bepaald door:

- 1e. het aantal positieve, respectievelijk negatieve ionen, dat per cm^3 aanwezig is;
- 2e. de bewegelijkheid van de positieve, respectievelijk negatieve ionen;
- 3e. de lading van de positieve, respectievelijk negatieve ionen.

Bij het bovengenoemde membraan, bestaande uit kation-uitwisselaar, wordt daarom bijna de gehele lading getransporteerd door de positieve ionen. Bij een membraan bestaande uit een anion-uitwisselaar wordt de lading voornamelijk door de negatieve ionen getransporteerd.

II. Karakterisering van membranen.

In het Kunststoffeninstituut T.N.O. zijn veel types selectieve membranen onderzocht, o.a. ook de boven beschreven uitwisselaars-types. Deze werden of door ons zelf gemaakt of uit het buitenland betrokken.

Een belangrijke vraag is, hoe wij deze membranen kunnen karakteriseren ³⁾.

Tot dusver zijn drie belangrijke grootheden bepaald.

- 1e. De elektrische weerstand.
- 2e. De dialyse potentiaal.
- 3e. De transportgetallen.

ad 1e. Het is van zeer groot praktisch belang dat de elektrische weerstand van de membranen zo

laag mogelijk is. Door het grote aantal dissoceerbare groepen is de weerstand van dit type membranen gering. Fig. 1 geeft een idee van de grootte van de weerstand bij dergelijke membranen.

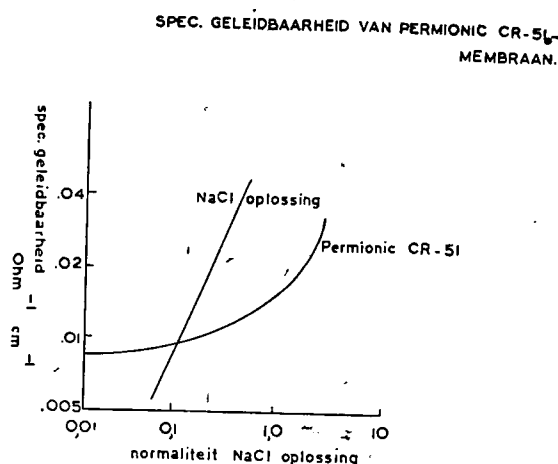


Fig. 1. Specifieke geleidbaarheid van een Permionic CR-51 membraan geplaatst in een NaCl oplossing. De normaliteit van de NaCl oplossing is op de abscis aangegeven. Ter vergelijking is de specifieke geleidbaarheid van een NaCl oplossing aangegeven. (Overgenomen uit de Ionics brochure: Permionic membranes).
Beneden 0.1 N oplossing heeft het membraan een grotere specifieke geleidbaarheid dan de NaCl oplossing.

ad 2e. Bij het bepalen van de dialyse potentiaal hebben wij de opstelling, aangegeven in Fig. 2.

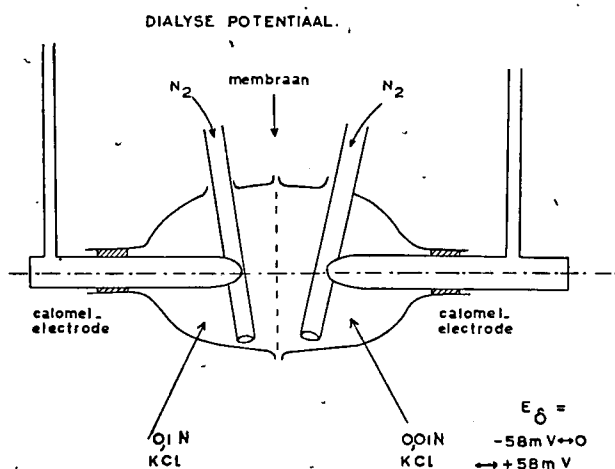


Fig. 2. Opstelling voor het bepalen van de dialyse potentiaal.

De formule van de membraan potentiaal luidt:

$$E_{\delta} = \sum_i \int_I^{II} \frac{t_i}{z_i} d\mu_i$$

Sommeren over de geladen deeltjes.

$$E_{\delta} = RT \sum_i \int_I^{II} \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

$$\bar{t}_i = \frac{\int_I^{II} t_i d \ln a}{\int_I^{II} d \ln a}$$

$$E_{\delta} = RT \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{a_{iII}}{a_{iI}}$$

E_{δ} varieert van: $-58\text{mV} \leftrightarrow 0 \leftrightarrow +58\text{mV}$

Wij vinden dus een gemiddeld transportgetal uit deze metingen.

ad 3e. Een transportgetal-meting geschiedt als volgt (zie Fig. 3).

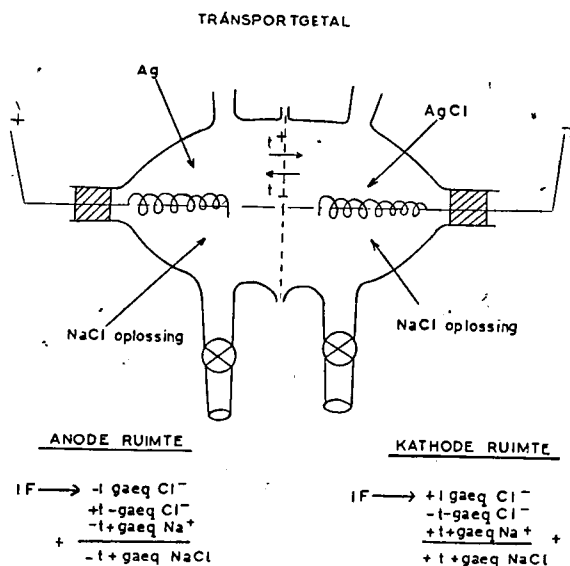


Fig. 3. Bepaling van het transportgetal.

De transportgetal-metingen moeten zeer nauwkeurig geschieden en kosten meer tijd dan de dialyse potentiaal-meting.

Voor het Permionic CR-51 membraan is het transportgetal voor Na^+ in Fig. 4 uitgezet tegen de concentratie van de buitenvloeistof (NaCl oplossing).

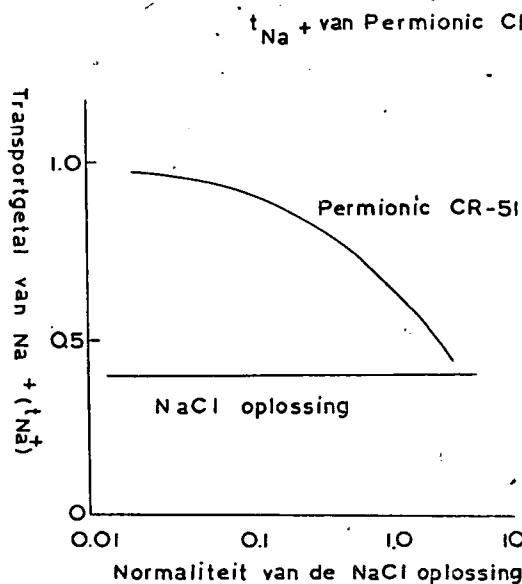


Fig. 4. t_{Na^+} van het Permionic CR-51 membraan. (Overgenomen uit de Ionics brochure: Permionic membranes).

Dat de selectiviteit bij hogere zout-concentratie afneemt is als volgt te verklaren. Wanneer men een membraan plaatst in een zoutoplossing, zullen er een aantal ionen in het membraan binnendringen (volgens

sommige onderzoekers ontstaat er een Donnan evenwicht). Bij hogere zout-concentratie zal dit aantal groter worden. Ook de negatieve ionen komen dan in grotere mate in het membraan voor en zullen dus ook een belangrijk aandeel in het ladingstransport gaan nemen.

III. Toepassing van selectieve membranen.

In het laboratorium kunnen selectieve membranen worden toegepast voor de theoretische studie van de Donnan-diffusie, voor het bepalen van de snelheid van ionen-uitwisseling en uitwisseling-evenwichten, voor het bestuderen van activiteiten van zoutoplossingen en het meten van potentialen van oplossingen.

Een andere toepassing op laboratorium schaal is het gebruik in model opstellingen voor het bestuderen van biologische processen. Selectieve membranen komen namelijk ook in de natuur zeer veel voor.

Wellicht zullen selectieve membranen, bestaande uit ionen-uitwisselaars ook technische toepassing vinden. De eerste publicaties over deze membranen dateren van 1950. De tijd is dus nog te kort geweest om technisch gebruik te verwezenlijken. Reeds zeer lang poogt men selectieve membranen te maken. Bij de electrodialyse met niet-selectieve membranen daalt namelijk in het algemeen de pH van de middencel. Kolloïden kunnen daardoor uitvlokken. Door met selectieve membranen te werken is deze pH daling tegen te gaan. Vooral het positieve membraan bleek moeilijk te verkrijgen. Gebruikt is hiervoor bijvoorbeeld een wollen weefsel geïmpregneerd met gelatine, een collodium-membraan met haemoglobine behandeld, of membranen geverfd met bepaalde kleurstoffen. De keuze van negatieve membranen is groter, bijvoorbeeld: porselein, asbest, gesinterd glas, collodium of cellophaan al of niet geoxydeerd.

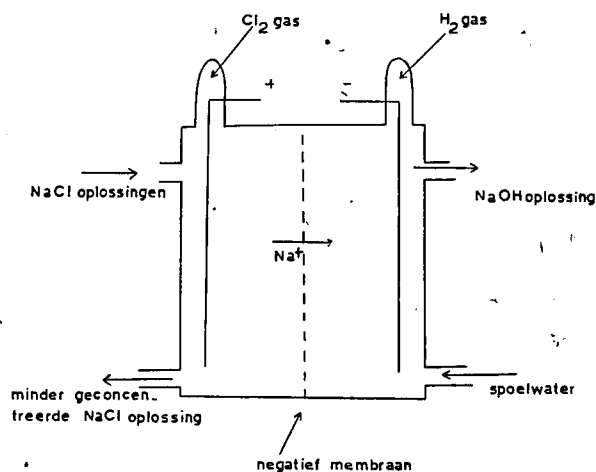


Fig. 5. Electrolyse-cel met selectief (kationpermeabel) membraan. Er wordt NaOH gevormd met een hoog Coulombrendement; aan de linkerszijde wordt de oplossing ontzout.

Al deze membranen hebben een of meer slechte eigenschappen zoals: geringe selectiviteit, geringe mechanische en/of chemische bestendigheid, hoge elektrische weerstand.

Het boven beschreven membraan van kation-uitwisselaar is echter in alle opzichten goed.

De mechanische sterkte is ook behoorlijk doordat een ondersteuning van sarangaas is aangebracht.

Tot dusver is er van het overeenkomstige positieve membraan — bestaande uit een anion-uitwisselaar — nog weinig bekend. Het lijkt mij echter mogelijk om ook dit membraan op soortgelijke wijze als het negatieve membraan te maken.

In de literatuur worden op het ogenblik twee suggesties gedaan voor technische toepassing van het nieuwe membraan⁴⁾. Zie Fig. 5 en 6.

Fig. 5 toont een electrolyse-cel met een selectief (kationpermeabel) membraan. Dit laat vrijwel alleen Na^+ ionen door. Er wordt in de kathodecel NaOH gevormd met een zeer hoog Coulombrendement. Uit de anodevloeistof wordt NaCl verwijderd. Als bijproducten worden Cl_2 en H_2 gevormd.

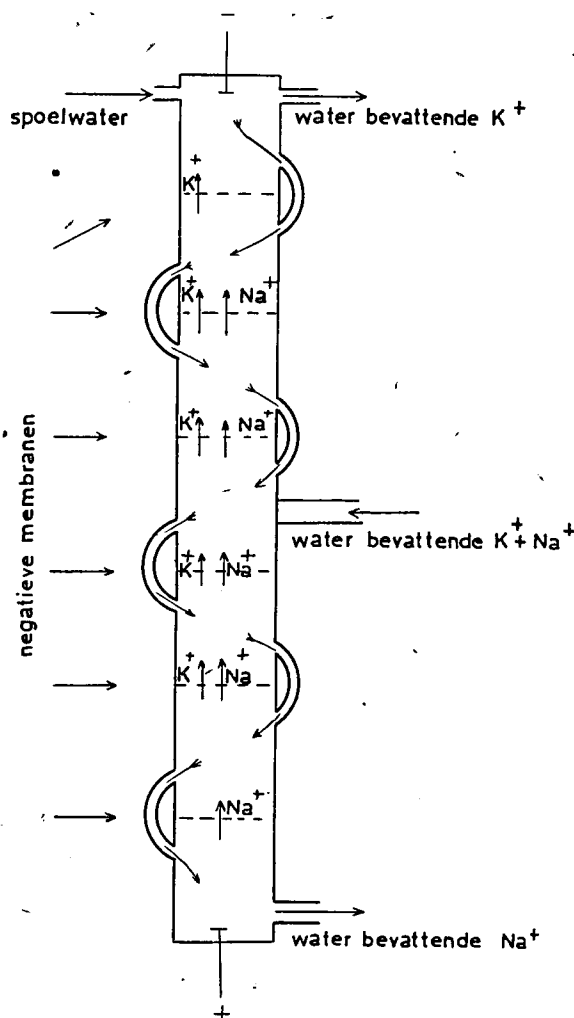
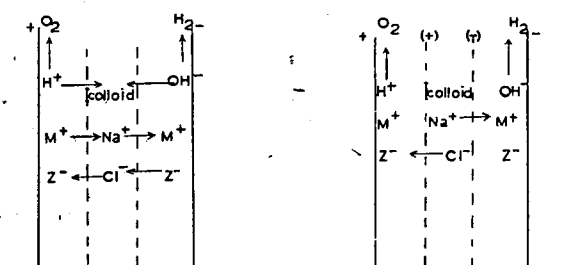


Fig. 6. K^+ en Na^+ scheiding d.m.v. een meercellige apparatuur met negatieve membranen. De K^+ ionen bereiken de kathoderuimte tegen de stroom spoelwater in; de Na^+ ionen worden teruggespoeld.

Fig. 6 toont een meercellige apparatuur met een aantal voor kationen permeabele membranen. Door deze membranen passeren in hoofdzaak Na^+ en K^+ ionen. De beweeglijkheid van K^+ is groter dan die van Na^+ . Door de juiste keuze van de snelheid van de spoelvloeistof is te bereiken dat de K^+ naar de kathode bewegen, terwijl de Na^+ ionen teruggespoeld worden.

Voor de $\text{K}^+ \sim \text{Na}^+$ scheiding lijkt mij deze methode niet zo belangrijk. Het is echter mogelijk dat voor andere ionen deze methode wel technisch toepasbaar is. Een waarschijnlijk veel belangrijker toepassing ligt op het gebied der electrodialyse⁵⁾.

Het eerste schema van Fig. 7 toont aan de gewone electro-dialyse met niet selectieve membranen, het tweede schema geeft de opstelling met selectieve membranen aan. Door de aangelegde spanning wor-



Electrodialyse met niet selectieve membranen
1° Gering Coulomb rendement
2° pH verandering in middencel

Electrodialyse met selectieve membranen
1° Hoog Coulomb rendement
2° Geen pH verandering in de middencel

Fig. 7. Vergelijking van de electro-dialyse met niet selectieve membranen met de electro-dialyse met selectieve membranen.

den in het tweede geval alleen de ionen uit de middencel v e r w i j d e r d, terwijl geen ongewenste ionen uit de electrode cellen de middencel binnen gaan. De voordelen van de tweede opstelling zijn dus zeer belangrijk.

Resumerend kunnen wij zeggen, dat een selectief membraan, gemaakt van ionen-uitwisselaars, veel beter is dan de tot dusver bekende selectieve membranen en zeker ook technisch van betekenis zal worden.

Discussie:

Dr. Ir. Wiechers, T.N.O., vraagt:

In tegenstelling met de inleider meent de vrager, dat Graf Schwerin circa 1900 reeds pos. en neg. selectieve membranen heeft toegepast, willens en wetens om de pH te regelen en een goed Coulombrendement te realiseren. Hij gebruikte wel geen ionenwisselaars-membranen, maar dit is slechts een kwestie van naamgeving. Zijn membranen hadden ook geen ionenwisselende eigenschappen. Historisch gezien heeft men na circa 1900 het principe van pos. en neg. membranen verlaten omdat de vervaardiging van deze membranen zo moeilijk was. Daarom heeft de Algemene Technische Afdeling T.N.O. een electro-dialyse ontwikkeld zonder pos. en neg. membranen met een betrouwbare pH regeling in het dialysaat. Voorts heeft men bij pos. en neg. membranen evenzo last van neutralisatieverstoringen in tegenstelling met wat de inleider mededeelde. Ook dit is al bekend uit de publicatie van Bethe en Toropoff, circa 1900.

Antwoord:

Spreeker heeft niet willen beweren dat selectieve membranen voor de electro-dialyse niet reeds lang zijn toegepast. De nadruk viel bij het gebruik echter steeds op regeling van de pH in de middencel. Pas in 1939 heeft E. Manegold, Kolloid-Z. 86, 313 (1939) duidelijk het verband aangegeven tussen Coulombrendement en selectieve membranen.

Wat het tweede deel van de vraag betreft: inderdaad kunnen door het zgn. Bethe-Toropoff-effect ook bij volledig selectieve membranen kleine pH veranderingen optreden door het (zeer kleine) aandeel, dat de H⁺ en OH⁻ ionen hebben in het stroomtransport in neutrale oplossing. Deze zeer kleine pH-verschillen zijn echter niet te vergelijken met die, welke kunnen optreden bij het gebruik van niet-selectieve membranen.

Prof. Waterman vraagt:

In hoeverre zou een laag van een ionen-uitwisselaar, bijv. van ionen-uitwisselaar in een technische apparatuur in een bepaalde

vorm gebracht aan het begrip van een selectief werkende membraan voldoen? Zo niet, wat zou men hieraan moeten toevoegen of veranderen om deze laag in een selectief werkend membraan te veranderen?

De vraagsteller acht het van belang een en ander scherp af te bakenen en hij zou het op prijs stellen indien de spreker nog eens zijn aandacht hieraan zou willen besteden.

Antwoord:

Een laag ionen-uitwisselaar, mits niet te los gepakt, heeft dezelfde selectieve eigenschappen als de besproken selectieve membranen. Door de uitwisselaar in een aaneengesloten vorm te brengen verkrijgt men echter een kleinere laagdikte en een betere hanteerbaarheid. Principieel verschil is er echter niet.

Dr. Klinkenberg, B.P.M., merkt op:

1. Uit oudere literatuur blijkt duidelijk, dat men bij de electro-dialyse bij voorkeur met twee verschillende membranen werkt; dit wijst er z.i. sterk op, dat men hierbij reeds gebruik gemaakt heeft van verschil in transportgetal.

2. Sterke selectiviteit voor het doorlaten van kationen treft men ook aan bij sterk gecomprimeerde kleilagen (leisteenen). Het transportgetal voor kationen ligt daar dicht bij 1.

Antwoord:

1. Inderdaad blijkt uit oudere literatuur, dat men wel gebruik heeft gemaakt van verschil in transportgetal bij de electro-dialyse; pH regeling was het hoofddoel. Slechts zelden wordt het verschil in transportgetal in verband gebracht met het Coulombrendement.

2. Een leisteenaag werkt inderdaad als negatief membraan. Marshall (zie o.a. J. Am. Chem. Soc. 63, 191 (1941); J. Phys. Chem. 46, 52 (1942); J. Am. Chem. Soc. 64, 1814 (1942); J. Phys. Chem. 48, 67 (1944); J. Am. Chem. Soc. 70, 1297 (1948)) kiste leisteenen met een kunsthars en verkreeg zo een negatief membraan.

Willie en Patnode (J. Phys. Colloid Chem. 54, 204 (1950)) verving de leisteenen door een kationuitwisselaar. De methylmethacrylaathars maakte echter de weerstand hoog. T. R. E. Kressman (Nature 165, 568 (1950)) wist de uitwisselaar in een aaneengesloten vorm te maken.

Ir. Zeegers, Staatsmijnen, vraagt:

Zijn de membranen van Sollner niet reeds te zien als selectieve wisselaars-membranen?

Antwoord:

De geoxydeerde collodium membranen van K. Sollner kunnen ook als ionen-uitwisselaars beschouwd worden.

Mevr. Y. Boer-Nievelt vraagt:

Zijn er, hetzij kwantitatief, hetzij alleen kwalitatief, gevallen bekend waarbij experimenteel bewezen is, dat het Coulombrendement inderdaad vergroot wordt door bijv. selectieve membranen?

Antwoord:

In de literatuur treft men slechts zeer weinig cijfers aan over het verband tussen Coulombrendement en selectieve membranen.

Voorbeelden zijn:

- R. Bradfield, The rôle of the membranes in electro-dialysis. J. Phys. Chem. 33, 1724 (1929).
- A. H. W. Aten, Chem. Weekblad 25, 211 (1928).
- I. I. Zhukov, Application of electro-dialysis to the purification of the Neva-water. J. Appl. Chem. U.S.S.R. 19, (1946).

De hoogste waarde, die voor het Coulombrendement volgens de literatuur proefondervindelijk bepaald is, bedraagt ongeveer 40°

Uit eigen onderzoeken op het Kunststoffeninstituut is gebleken, dat met de boven besproken membranen Coulombrendementen te bereiken zijn, die zeer dicht bij de theoretische waarde van 100% liggen.

1) a. Juda, W. en Mc Rae; J. Am. Chem. Soc. 72, 1044 (1950).
b. Brochure Ionics, Permionic membranes.
2) Kressman, T. R. E., Nature 165, 568 (1950).
3) Stave, A. J., Chem. Weekblad 48, 334 (1952); Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).

4) Fortune, Juli 1951, blz. 107.
5) Manegold, E., Kolloid-Z. 86, 313 (1939).

De toepassing van ionenuitwisselaars in de suikerindustrie

door M. L. A. Verhaart.

661.183.12 : 664.1.039

Men kan ionenuitwisselaars gebruiken voor de volledige ontzouting van de suikersappen. Het gevolg is een aanzienlijk zuiverder sap dan met de klassieke reinigingsmethodes bereikt kan worden. De opbrengst aan suiker wordt groter, terwijl een mogelijkheid bestaat van het terugwinnen van bijproducten.

Een overzicht wordt gegeven van de mogelijkheden en de moeilijkheden bij deze vorm van toepassing. Aandacht wordt geschonken aan de gunstige kolloïdale eigenschappen, die het ruwsap, verkregen bij lage temperatuur, bezit. Deze gunstige eigenschappen komen tot uiting zowel bij de zuivering met ionenuitwisselaars als bij de zuivering met kalk.

Een verdere mogelijkheid van toepassing ligt in de ontkalking van het dunsap met een kationenuitwisselaar.

Een derde toepassing is het ontkleuren van suikersappen met behulp van ionenuitwisselaars.

De toepassing van ionenuitwisselaars bij de zuivering van suikersappen is de eerste fundamentele verandering in de sapzuivering, sinds het invoeren van de kalkreiniging.

Het uit de suikerbieten verkregen suikersap, het ruwsap, bevat een aantal niet-suikers, waarvan sommige de kristallisatie van de saccharose beletten. Vooral de in het ruwsap aanwezige kolloïden zoals eiwitten en pectine, belemmeren de kristallisatie ten zeerste. Voordat het ruwsap ingedampt kan worden, moeten deze kolloïden dus verwijderd worden. Dit gebeurt momenteel door ze neer te slaan met kalk. Bij een pH van 10.8 coaguleren de eiwitten en pectine voor het grootste deel en kunnen dan afgefilterd worden. Een enkelvoudige kalking tot pH 10.8 geeft echter een slijmerig, slecht af te filteren neerslag. Om de filtratie van deze kolloïden mogelijk te maken, voegt men meer kalk toe dan vereist is voor de coagulatie van de kolloïden. Door inleiden van CO_2 in de overmaat kalk tot pH 10.8, de z.g. 1e carbonatatie, ontstaat CaCO_3 . Bij deze zuurgraad van 10.8 is het mengsel CaCO_3 -neergeslagen kolloïd goed af te filteren. De Ca^{++} ionen worden in het filtraat nog verder verwijderd door een 2e carbonatatie tot pH 9.2. Gaat men bij de 2e carbonatatie beneden pH 9.2 dan wordt oplosbaar calciumbicarbonaat gevormd. Als het bij de tweede carbonatatie gevormde CaCO_3 afgefilterd is, is het suikersap genoeg gezuiverd om na indampen de saccharose tot kristallisatie te brengen.

Deze sapzuivering met behulp van kalk is niet erg effectief. Een van de belangrijkste resultaten van de kalkreiniging is dat er eiwitten verwijderd worden. Toch wordt uit het ruwsap maar circa 15 % van de totale stikstof verwijderd. Verder worden slechts die zuurgroepen in het ruwsap verwijderd, die onoplosbare Ca-zouten geven. Door de overmaat CaO worden de invertsuiker en verschillende kleurstoffen gedestrueerd. Dit is een positieve zijde van het toevoegen van een overmaat kalk bij de kalkzuivering. Aan de andere kant treedt juist door deze overmaat CaO peptisatie op van de eiwitten; grote moleculen zullen in kleinere gebroken worden, waardoor ze bij de zuivering niet meer vastgehouden worden. In het algemeen zal het voor een normaal sap onvoordelig zijn, het sap aan een dergelijke straffe behandeling bloot te stellen.

De reinheid, d.w.z. het percentage saccharose van de vaste stof, stijgt van 89 à 90 in het ruwsap tot 92 à 93 in het dunsap.

De nietsuikers in het dunsap bestaan voor het grootste deel uit anorganische en organische zouten, peptiden, amiden en aminozuren. Dit zijn dus alle

geïoniseerde verbindingen. Op het eind van het proces verzamelen zich al deze nietsuikers en tevens de tijdens het proces ontstane verbindingen in de uiteindelijke moederloog: de melasse, waaruit door indampen geen saccharose meer te verkrijgen is. De melasse heeft een suikergehalte van ongeveer 55 %. De rest bestaat uit circa 25 % anorg. zouten, peptiden, aminozuren enz. en 15 % water. Globaal wordt dus door één deel nietsuiker de kristallisatie van 2 delen suiker verhindert.

We kunnen in het bovenbesproken schema op drieërlei manier van ionenuitwisselaars gebruik maken:

- 1e. Een kationenuitwisselaar en een anionenuitwisselaar. Hierbij krijgt men verwijdering van het grootste deel der nietsuikers.
- 2e. Ontkalking van het met kalk gereinigde sap met een kationenuitwisselaar in de Na-cyclus.
- 3e. Ontkleuring van de suikersappen door middel van een anionenuitwisselaar.

Ontzouting van de suikersappen.

Van deze drie toepassingsmogelijkheden is de eerste methode, dus de volledige ontzouting van het suikersap de meest ingrijpende en de interessantste toepassing. De nietsuikers bevinden zich voor het grootste deel in geïoniseerde toestand en kunnen door ionenuitwisselaars opgenomen worden. Een veel zuiverder sap wordt dus ingedampt en tot kristallisatie gebracht. Het directe gevolg is dan ook een grotere suikeropbrengst. In plaats van een gedeelte van de suiker in melasse komt er gekristalliseerde suiker. Het prijsverschil tussen wit-suiker en de suiker in de melasse zal dus de inschakeling van de ionenuitwisselaar mogelijk moeten maken.

De sapzuivering met behulp van een kationen- en anionenuitwisselaar is zeer effectief. Reinheden van 98 tot 99 zijn goed te bereiken. Ieder, die de waterheldere kleurloze suikeroplossing, die uit de ionenuitwisselaar komt, gezien heeft, zal zich de aantrekkingskracht van een dergelijke proces kunnen voorstellen. Waarschijnlijk heeft men te veel gekeken naar deze werkelijk fenomenale reinigende werking van de ionenuitwisselaars zonder zich de optredende moeilijkheden voldoende te realiseren.

Hoe het ook zij, men is in de Verenigde Staten te snel overgegaan tot het installeren van een ionenuitwisselaarsstation in de fabriek zonder dat men de vele problemen kon beoordelen. Er blijkt weer uit, dat de development voor een nieuw proces, hoewel duur en moeizaam, toch strikt noodzakelijk is, wil men een rendabel proces verkrijgen.

De Holly Cy is een van de firma's, die de volledige ontzouting omstreeks 1945 in het proces heeft opgenomen. De ionenuitwisselaars worden voor het dunsap gebruikt na een reiniging volgens de dubbele carbonatatiemethode. Periodiek zijn in verschillende tijdschriften publicaties over het verloop van het proces verschenen¹⁾. Deze artikelen geven aan, welke moeilijkheden zich steeds voordeden, maar waren vrij optimistisch. In Jan. 1951 is voor het eerst door de Holly Cy de economie van de toepassing van de ionenuitwisselaar gepubliceerd aan de hand van de bedrijfsresultaten over één campagne (tabel I).

Deze cijfers geven aan, dat een vermeerdering van de suikeropbrengst met 1 % op biet, voldoende is om de regeneratiekosten te bestrijden. Voor de afschrijving blijft niet veel over; dus m.a.w. het proces, zoals het nu wordt toegepast is niet rendabel.

Tabel I.

De economie van de toepassing van de ionenuitwisselaar in de bietsuikerindustrie (Sugar Jan. 1951).

Opbrengst per ton bieten	Kosten per ton bieten
vermeerdering suikeropbrengst \$ 1.508	regeneratie zuur (H_2SO_4) \$ 0.451
	regeneratie loog (NH_4OH) \$ 0.415
	grotere verbruik aan zakken \$ 0.028
	arbeidslonen \$ 0.053
	extra kolen \$ 0.031
	licentierechten \$ 0.020
	verminderde melasseopbr. \$ 0.176
	belasting en verzekering \$ 0.08
	onderhoud \$ 0.05
	afschrijving \$ 0.204
\$ 1.508	\$ 1.508

Verder geven ze aan, dat er geen verlies aan ionenuitwisselaars optreedt. Dit is wel merkwaardig, want vooral de anionenuitwisselaar is meestal nog niet zo goed, dat de capaciteit door het gebruik niet zal achteruitgaan. De kationenuitwisselaar is wat dat betreft veel beter; de capaciteit daarvan zal evenwel ook niet onbeperkt goed blijven. Merkwaardig is nog de grote hoeveelheid melasse, die gevormd wordt.

Het proces zonder uitwisselaars geeft volgens de Holly Cy een opbrengst 4.6 % malasse op biet; het proces met ionenuitwisselaars vormt nog 2.4 % melasse op biet. Waarschijnlijk is het kookstation niet volledig aangepast aan het verwerken van sap van een dergelijke reinheid.

De grote verdunning die zich uit in een groter verbruik aan kolen, is waarschijnlijk ook niet nodig. Een sapbeweging van onder naar boven in het uitwisselaarsbed zal dit wel verbeteren.

De vergelijkingscijfers hebben betrekking op een proces, dat geen terugwinning van de suiker uit de melasse heeft volgens het Steffenproces.

De Holly Cy geeft zelf de volgende redenen voor het mislukken:

- 1e. De grote regeneratiekosten. Deze worden o.a. veroorzaakt door het hoge zoutgehalte van het uitwaswater. Hierdoor wordt de capaciteit van het kationenuitwisselaar al gedeeltelijk in beslag genomen.
- 2e. De melasse, die verkregen wordt is even veel waard als de melasse, verkregen bij het gebruik van de kalkreiniging.

Als aanbevelingen voor het rendabel maken worden aangegeven: het vereenvoudigen van de sapzuivering,

voordat het sap over de ionenuitwisselaars komt, dus geen volledige dubbele carbonatatie. Verder het terugwinnen van bijproducten, die met de regeneratie vrij komen; het rendabel maken van de regeneratievloeistoffen e.d.

Uit de bovenstaande beschouwing blijkt dus wel, dat het onderzoek naar de rendabele toepassing van de ionenuitwisselaars voor de ontzouting nog volop aan de gang is.

Voor de toepassing van de ionenuitwisselaars voor volledige ontzouting heeft men de keus de ionenuitwisselaars op een van de volgende plaatsen in het proces in te schakelen:

- 1e. direct op het ruwsap
- 2e. na een voorafgaande verwijdering van de kolloïden uit het ruwsap
- 3e. op de melasse.

Ook op het laboratorium voor Chemische Technologie van de Technische Hogeschool zijn deze mogelijkheden onderzocht.

Als eerste mogelijkheid krijgt men de ontzouting van het ruwsap.

In het ruwsap bevinden zich eiwitten. Het iso-eletrisch punt van deze eiwitten ligt tussen pH 3 en 4. Bij het leiden van ruwsap over de kationenuitwisselaar zullen de eiwitten uitvlokken. Deze uitgevlokte kolloïden belemmeren vervolgens de ionenuitwisseling. De capaciteit van de ionenuitwisselaar gaat dus sterk achteruit. Daar komt nog bij, dat de neergeslagen kolloïden soms niet meer van de ionenuitwisselaars verwijderd kunnen worden. Zelfs een omgekeerde regeneratie van de kationenuitwisselaar is niet in staat de oorspronkelijke capaciteit te herstellen. Langzamerhand neemt de capaciteit tijdens de opeenvolgende cycli steeds meer af.

Het ruwsap wordt wel gereinigd. Men bereikt reinheden van 98. De bovengenoemde bezwaren n.l. het achteruitgaan van de kationenuitwisselaar maakt het proces echter onbruikbaar. Het percolaat is niet helder. Men heeft nu op verschillende manieren getracht de kolloïden in het ruwsap op de een of andere manier neer te slaan en af te scheiden, hetzij door centrifuges of zandfilters of door een reiniging uit te voeren met weinig kalk. Dit zijn alle mogelijkheden, die het niet verder gebracht hebben dan octrooien. Als enige consequentie blijft dus over het reinigen van het dunsap met ionenuitwisselaars.

Men kan ook uitgaan van de gedachtegang, dat men een ruwsap van betere kwaliteit moet produceren.

Nu is er een door *Waterman* en *van Vlodrop* aangegeven proces bekend²⁾, dat de diffusie van het suikerbietsnijdsel mogelijk maakt bij lage temperatuur. Als toxisch agens voor de bietencel wordt SO_2 aangegeven. Gezien het algemene principe, dat men levend materiaal wegens destructiegevaar niet aan hoge temperatuur mag blootstellen, is te verwachten, dat een diffusie bij lage temperatuur een ruwsap zal geven, dat een hogere reinheid bezit dan ruwsap verkregen bij hoge temperatuur.

In een serie proeven, uitgevoerd op semi-technische schaal in continu bedrijf, is uit de directe percolatie over ionenuitwisselaars gebleken, dat het SO_2 ruwsap inderdaad betere eigenschappen bezit dan het bij hoge temperatuur verkregen ruwsap³⁾. De capaciteit van het kationenuitwisselaarfilterbed gaat bij percolatie van SO_2 ruwsap lang niet zo snel achteruit als

bij het percoleren van normaal ruwsap. Fig. 1, waarin het pH-verloop van het percolaat is aangegeven, nadat enige percolaties uitgevoerd zijn, laat dit duidelijk zien.

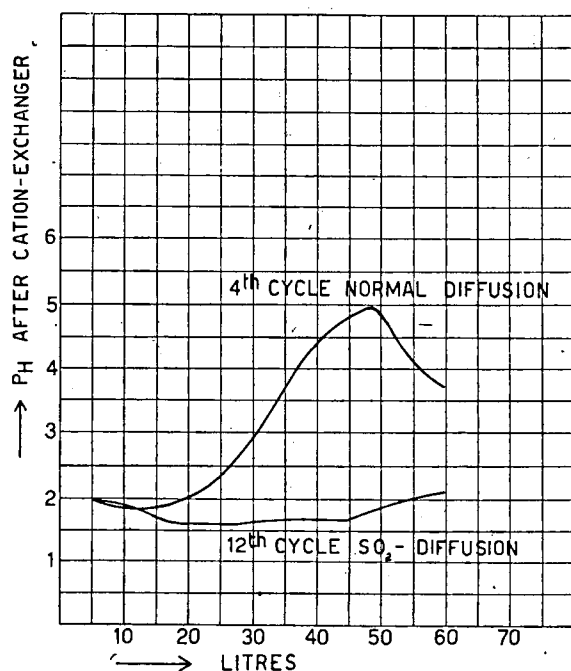


Fig. 1. De pH van het percolaat als functie van de hoeveelheid percolaat.

De asverwijdering uit het SO_2 ruwsap blijft gedurende de achtereenvolgende cycli gelijk, terwijl de asverwijdering uit het normaal ruwsap na enige cycli steeds minder wordt.

De gemiddelde reinheid na percolatie van het SO_2 sap is 98, na percolatie van het normaal ruwsap 96.

Toch is het percolaat, dat met dit ruwsap verkregen wordt, niet helder. Zelfs bij kleine percolatiesnelheid blijft het troebel.

Een enigszins acceptabele verwijdering van het in het zure gebied neergeslagen kolloïd is niet gelukt.

Een tweede mogelijkheid voor de combinatie kationen- en anionenuitwisselaar is de ontzouting van het dunsap. We hebben reeds gezien, dat de percolatie van het dunsap technisch uitvoerbaar is. Het proces is echter niet rendabel. Een van de manieren om het rendabel te maken is om de kalkreiniging eenvoudiger en goedkoper te doen verlopen. Het probleem is dan dus verlegd naar een goedkopere manier van kalkreiniging. Deze gewijzigde CaO -zuivering zal dan wellicht ook kunnen dienen voor het proces zonder ionenuitwisselaars.

Ontelbaar zijn de onderzoeken die verricht zijn met het doel de kalkreiniging eenvoudiger, beter en goedkoper te maken. Voor de verwijdering van de kolloïden uit het ruwsap is een kalkdosering van 0.2 % CaO tot pH 10.8 voldoende. De overmaat kalk is noodzakelijk voor een goede filtratie.

Een van de succesvolle methodes, die ook technisch toegepast wordt om bij gelijkblijvende filtratiesnelheid toch met een kleinere overmaat kalk te kunnen volstaan, is de z.g. voorkalking. Men voegt dan de kalk in twee gedeelten toe. Het eerste deel brengt het ruwsap op pH 10.8, na even wachten wordt dan de hoofdmassa van de kalk toegevoegd.

Men kan dan met kalkhoeveelheden van 1.0 tot 1.2 % CaO toekomen. Het is ook op het terrein van de kalkzuivering dat de diffusie bij lage temperatuur met behulp van SO_2 grote voordelen biedt. Het is gelukt met 0.35 % CaO , d.i. de hoeveelheid kalk, die nodig is om het SO_2 -ruwsap op pH 10.8 te brengen, een filtratiesnelheid te bereiken, die bij de apparatuur in Delft bij normaal ruwsap, uit dezelfde bieten verkregen, geëvenaard wordt met 1.2 % CaO -toevoeging met voorreiniging.

Deze z.g. voorreinigingsfiltratie bij het SO_2 -sap geschiedt zonder carbonatatie. Wordt er enige overmaat kalk toegevoegd, bijv. totaal 0.8 %, dan is de filtratiesnelheid na de carbonatatie groter dan we tot nu toe met de apparatuur in Delft met de normale diffusie door een enkelvoudige kalktoevoeging hebben kunnen bereiken, ongeacht de hoeveelheid CaO , die we toevoegen. De filterkoek, die gevormd wordt bij 0.35 % CaO -toevoeging, is niet slijmerig, maar laat van de filterdoeken los.

Het ruwsap van de SO_2 -diffusie blijkt dus heel andere kolloïdale eigenschappen te bezitten. Het totale N-gehalte in het SO_2 -ruwsap is ongeveer even groot als dat in het dunsap van de normale diffusie. Kennelijk zijn dus voor het grootste deel de eiwitten uit het SO_2 -ruwsap verdwenen, die anders door de kalk er uit verwijderd moeten worden. Aan de andere kant bevat de pulp verkregen met de lage temperatuurdiffusie meer stikstof dan die van de normale diffusie.

De verdeling van de stikstof over ruwsap en pulp

Tabel II.

Stikstof- en droge stof balans.
(Chimie et Industrie 66, 471 (1951)).

N-balans			
Invoer	Normale diffusie		Uitvoer
90 kg snijdsel met 179.7 mg N/100 g	161.7 g	100 l ruwsap met 81.4 mg N/100 ml	81.4 g
		82.05 kg pulp met 96.1 mg N/100 g	78.9 g
		verschil	1.4
	161.7 g		161.7 g
Invoer	SO_2 -diffusie		Uitvoer
90 kg snijdsel met 175.6 N/100 g	158.0 g	100 l ruwsap met 66.6 mg N/100 ml	66.6 g
verschil	1.8 g	82.6 kg pulp met 112.8 mg N/100 g	93.2 g
	159.8 g		159.8 g
Droge stof balans			
Invoer	Normale diffusie		Uitvoer
90 kg snijdsel met 22.5 %	20.25 kg	100 l ruwsap met 14.67 %	14.67 kg
		82.05 kg pulp met 6.3 %	5.17 kg
		verschil	0.41
	20.25 kg		20.25 kg
Invoer	SO_2 -diffusie		Uitvoer
90 kg snijdsel met 22.1 %	19.89 kg	100 l ruwsap met 13.90 %	13.90 kg
		82.6 kg pulp met 6.9 %	5.70 kg
		verschil	0.29 kg
	19.89 kg		19.89 kg

wordt aangegeven door de N-balans van de diffusie. Deze N-balans is voor beide diffusiemethodes opgesteld. Hetzelfde is gedaan voor de droge stof (tabel II).

Hieruit blijkt dat de pulp van de SO_2 -diffusie 15 % meer stikstof bevat en 10 % meer droge stof. De voedingswaarde van de pulp, verkregen bij lage temperatuur is door het hogere eiwitgehalte groter. De opbrengst aan pulp bij de SO_2 -diffusie is dus al onmiddellijk 10 % groter.

Het SO_2 -ruwsap biedt ons dus de mogelijkheid met een goedkopere kalkreiniging te volstaan. En dit geeft de ionenuitwisselaars weer een kans.

Een derde mogelijkheid voor de ontzouting met ionen-uitwisselaars is de winning van de suiker uit de melasse. Dit is uitstekend uitvoerbaar. De afloop is een as- en vrijwel stikstofvrije suikeroplossing.

Het is reeds in het groot toegepast in Amerika⁴⁾. Maar ook hier is het proces evenals bij de dunsap-ontzouting, door onvoldoende kennis een mislukking geworden. Er werd gewerkt met rietsuikermelasse, die tot een brix van 33 verdund was. Nadat er 4 000 000 l verdunde melasse in 223 cycli over de kationenuitwisselaar (Catex) geleid was, was de capaciteit van de kationenuitwisselaar 11 % achteruitgegaan. De anionenuitwisselaar (De-acidite) had een capaciteitsvermindering van 8 % na percolatie van 2 000 000 l in 123 cycli.

Het waren vooral de z.g. gommen, die de capaciteit achteruit deden gaan.

Nadat de installatie een half jaar gewerkt had, moest men er mee stoppen wegens de hoge kosten.

Ook bij deze melasseontsuikering wordt voor het economisch maken van het proces het winnen van bijproducten aangegeven. Deze bijproducten moeten dan tijdens het regenereren vrijkomen. In Delft is dit probleem bestudeerd aan de hand van melasse. Melasse is een goed product om mee te experimenteren, men heeft het tenminste het hele jaar door ter beschikking. De problemen, die zich bij de melasse voordoen, wat de winning van de bijproducten betreft, zullen niet zoveel afwijken van die van de andere suikersappen. De verbinding, die de belangrijkste economische waarde heeft op het ogenblik is het glutaminezuur. Zoals wel bekend zal zijn heeft het Na-zout van deze verbinding veel sterkere smaakverbeterende eigenschappen dan keukenzout. Vooral in Amerika met zijn reusachtige conservenindustrie bestaat er veel belangstelling voor dit product. Het wordt daar op grote schaal gemaakt uit de afvalvloeistof, die overblijft, wanneer de melasse volgens het Steffen-procédé ontsuikerd is. Het is een ingewikkelde bereidingsmethode, die veel moeilijkheden oplevert. Wat dat betreft is de corrosie niet één van de eenvoudigst op te lossen problemen.

Het is mogelijk om het glutaminezuur met behulp van ionenuitwisselaars te isoleren. Een van de grootste hinderpalen bij de bestudering van dit probleem is wel het ontbreken van een ook maar enigszins nauwkeurige glutaminezuurbepaling.

Jammer genoeg is het glutaminezuur niet helemaal als zodanig aanwezig in de suikersappen. In het ruwsap is het voor het grootste deel als glutamine aanwezig, dus in de amidevorm. In het verdere proces wordt door de reiniging met kalk en door het indampen en koken NH_3 en water afgesplitst, waardoor het glutaminezuur in de melasse voor het

grootste deel als pyrrolidoncarbonzuur aanwezig is, dus als anhydride vorm van het glutaminezuur.

Het glutaminezuur kan door een voldoende sterke kationenuitwisselaar opgenomen en met behulp van NH_4OH vrij selectief van de kationenuitwisselaar verwijderd worden.

Het pyrrolidoncarbonzuur wordt door de anionen-uitwisselaar opgenomen. Met de regeneratie van de anionen-uitwisselaar komt het mee. Maar dan komen ook de andere zuurresten en vooral kleurstoffen vrij. We hebben als het ware weer melasse gekregen zonder de suiker erin. Door hydrolyse en uitkristallisatie kan het glutaminezuur gewonnen worden.

Een probleem dat altijd terugkomt bij de ionen-uitwisseling zijn de regeneratiekosten. De combinatie van de zwavelzure regeneratie en de ammoniakale regeneratie voor bemestingsdoeleinden is voorgesteld maar nog niet verwezenlijkt. De moderne, sterke basische anionenuitwisselaars zijn trouwens alleen maar met NaOH te regenereren.

Het probleem van de invertvorming tijdens het percoleren over de kationenuitwisselaar is een ander universeel probleem bij de ontzouting van suikersappen. Dit zal opgelost moeten worden door het ontwikkelen van een dusdanig sterke basische anionenuitwisselaar, dat hierover onmiddellijk een zoutoplossing geleid kan worden. Geheel opgelost zal de kwestie dan nog niet zijn, maar wel voor het grootste deel.

De invertvorming heeft verder als groot nadeel, dat de suikersappen tot beneden 20°C afgekoeld moeten worden.

Ontkalking van het dunsap.

We komen nu aan een toepassing van ionenuitwisseling, die zijn weg al gevonden heeft in verschillende suikerfabrieken in West-Europa, nl. de ontkalking van het dunsap met een kationenuitwisselaar. De moeilijkheden zijn hier heel wat minder groot dan bij de ontzouting. Er bestaan voor de ontkalking goede bestendige kationenuitwisselaars. Men heeft geen kostbare anionuitwisselaars nodig; de regeneratie met NaCl is goedkoop.

De voordelen daarentegen zijn veel geringer. Men krijgt een stoombesparing, omdat er geen kalkafzetting op de verdamplichamen plaats vindt. Het zou interessant zijn om na te gaan, welke invloed de ontkalking van het dunsap heeft op de kristallisatie van de suiker en vooral op de melassevorming. Alle problemen, die belangrijk zijn, doch waarover niets exacts bekend is.

Het schijnt wel, dat de ontkalking van het dunsap tengevolge heeft, dat de suiker beter afgecentrifugeerd kan worden.

In elk geval heeft met de ontkalking de ionen-uitwisselaar zijn intrede gedaan in de suikerfabriek. Men leert ze daardoor kennen en daarom is de ontkalking een goed voorspel voor het ideaal: de volledige demineralisatie.

Ontkleuring van het suikersap.

Een derde gebied, waarop de ionenuitwisselaar een grote kans heeft in de suikerindustrie is het ontkleuren van de suikersappen met ontkleuringsharsen. Dit zijn meestal zwakke anionenuitwisselaars. De binding met de grote, meestal niet geïoniseerde kleurstofmoleculen zal tot stand gebracht moeten worden door van der Waalskrachten.

Deze ontkleuringsharsen bieden grote voordelen boven actieve kool en beenderkool wegens hun goede regenererebaarheid. Ze kunnen bij wijze van spreken ongelimiteerd geregenereerd worden zonder dat hun capaciteit achteruitgaat.

Reactivering van actieve kool door gloeien is mogelijk, maar moeilijk uit te voeren.

De werkwijze van beenderkool is analoog aan die van de ontkleuringsharsen. De capaciteit van de beenderkool is echter geringer, zodat een grote installatie nodig is. De contacttijd is groot. De regeneratie moet buiten de eigenlijke ontcleurings-apparaatuuur geschieden.

Voor de toepassing van een ontcleuringshars geldt echter weer, dat de te percoleren oplossing vrij van kolloïden moet zijn.

De voordelen, zijn dus:

- a: goede regeneratie mogelijk in de ontcleurings-apparaatuuur zelf;
- b: door de grote percolatiesnelheid is de plaats-ruimte, die de installatie inneemt heel wat kleiner dan die met beenderkool.

Nadelen zijn:

- a: vrij grote investeringskosten;
- b: verbruik aan regeneratiechemicaliën en water.

De ontcleuringsharsen worden al gebruikt in de glucose-industrie. Maar ook bij de ontcleuring zijn de eisen, die het suikersap aan de harsen stelt zeer groot. Toch is de ontcleuring heel goed mogelijk. Bij percoleren van 1 op 4 verdunde melassé over een kationen- en anionenuitwisselaar, dus geen speciaal ontcleuringshars, is het percolaat lichtgeel gekleurd. Als U tracht een dergelijke melasseoplossing met actieve kool te ontcleuren, zult U opmerken, wat de ionenuitwisselaars hier gepresteerd hebben.

We zijn nu aan het eind gekomen van het overzicht van de mogelijkheden van toepassing der ionenuitwisselaars in de suikerindustrie.

Tot mijn spijt is het mij niet mogelijk geweest U met mooie plaatjes een installatie te tonen, die U onmiddellijk kunt gebruiken. Dit zal binnen afzienbare tijd wel het geval zijn.

Toch is de invloed van het gebruik van ionenuitwisselaars nu reeds groot. Het dwingt ons, en het biedt ons tegelijkertijd ook de mogelijkheid, ons

nader te bezinnen over de aard en samenstelling van de verschillende suikersappen. De toepassing van de ionenuitwisselaars tonen weer eens aan hoe bitter weinig wij momenteel nog van het wezenlijke van de verschillende processen in de suikerindustrie afweten.

Discussies:

Ir. Jansen, Puttershoek, vraagt:

Na ontcalken van dunsap (vervangen van Ca door Na) is gebleken, dat vrij sterke corrosie opgetreden was in de verdamperslichamen.

1. Weet U daar de juiste oorzaak van?
2. Weet U welke maatregelen daartegen genomen moeten worden?

Antwoord: Hierover is spreker niets bekend, waarschijnlijk zijn bicarbonaten de oorzaak.

Ir. van Krevelen, Sas van Gent, vraagt:

1. Welke corrosie treedt op in de diffusieapparaatuuur tengevolge van het SO₂-proces?
2. Zoekt men niet naar dusdanig goedkope ionenuitwisselaars, dat regeneratie niet meer nodig is? Men denkt bijv. aan het zgn. collactivit uit zaagsel en zwavelzuur.

Antwoord: Men denkt aan het gebruik van speciale staal-soorten, bijv. staal 316. Goedkope is een bekleding bijv. met eboniet. Bij een continuït diffusie heeft men minder appendages nodig.

2. Tot nu toe is regenereren inhaerent aan iedere ionenuitwisselaar.

Ir. Zeegers, Staatsmijnen, vraagt:

Het ideaal van de spreker: de volledige demineralisatie van sap met behulp van wisselaars lijkt me twijfelachtig daar er steeds organische zuren of basen aanwezig zijn, die door regeneratie niet of nauwelijks te verwijderen zijn.

Antwoord: Volledige demineralisatie is inderdaad niet mogelijk. Inderdaad worden de ionenuitwisselaars voor een gedeelte inactief gemaakt door bepaalde verbindingen, o.a. invertsuiker. Regeneratie lukt dan niet meer.

Dr. Klinkenberg, B.P.M., vraagt:

Uit de geciteerde Amerikaanse gegevens ziet men, dat de rentabiliteit van ionenuitwisselaars in de suikerindustrie veel kleiner was, dan men gedacht had. Ligt dit niet voor een belangrijk deel aan de gestegen prijzen van zwavelzuur en loog?

Antwoord: De gegeven cijfers zijn de bedrijfsresultaten over campagne 1947, dus vóór Korea. Op het ogenblik zijn de regeneratiekosten dus nog hoger.

Ir. Bedding vraagt:

Is het enigermate bekend waaraan de degeneratieve werking van reducerende suikers op ionenuitwisselaars is toe te schrijven?

Antwoord: Men denkt aan de vorming van basen volgens Schiff.

¹) Sugar 1947, no. 5 p. 24; International Sugar Journal 1947, 69; Sugar 1948, no. 3, p. 30; Ind. Eng. Chem. 41, 2769 (1949); 42, 643 (1950); 43, 615 (1951).

²) International Sugar Journal 1937, 271.

³) Chimie et industrie 61, 337 (1949); 63, 364, 512 (1950); 65, 488 (1951); 66, 471 (1951); Sugar 1951, no. 10, p. 35.

⁴) Ind. Eng. Chem. 39, 1581 (1947).

Uit Wetenschap en Techniek

Jubilea

061.75 : 622.333(492) „1902—1952”

50-jarig bestaan van de Staatsmijnen.

Gedenkboek 1902—1952 van het Staatsmijnbedrijf.

Ter gelegenheid van het vijftig jarige bestaan van het Staatsmijnbedrijf heeft de Directie van de Staatsmijnen in Limburg een waarlijk groots opgezet gedenkboek uitgegeven, dat zowel wat inhoud als uitvoering betreft een aanwinst voor iedere bibliotheek betekent.

In een kolenzwart omhulsel met gouden embleem, voorzien van een plastic beschermkaf, is in 410 pagina's (20 × 28.5 cm) een schat van gegevens in prettig leesbare stijl bijeengebracht waardoor dit vitale en voor onze economie zo belangrijke bedrijf nader tot ons volk wordt gebracht.

Het eerste hoofdstuk „Naar exploitatie van Staatsmijnen” behandelt de voorgeschiedenis van de steenkool-exploitatie van in vroegere eeuwen af tot de behandeling van het wetsontwerp in de Eerste Kamer der Staten-Generaal in Juni 1901 toe.

Dan volgt „Vijftig jaar Staatsmijnen”, waarvan de interessante geschiedenis is onderverdeeld in het tijdvak 1902—1914, de jaren van de eerste wereldoorlog, de tijd

tussen de beide wereldoorlogen, het tijdvak der Duitse bezetting en de jaren na de bevrijding.

In het derde hoofdstuk wordt de steenkoolwinning uitvoerig en op onderhoudende wijze geschetst, waarop een voor chemici zeer interessant hoofdstuk volgt over de steenkoolveredeling. Hierin passeren achtereenvolgens de revue: de cokesfabrieken Emma en Maurits, het kunstmestproductiebedrijf, het verdere chemische bedrijf, het gasdistributiebedrijf, het wetenschappelijke onderzoek en de industrie-ontwikkeling, het Centraal laboratorium, de chemische proeffabrieken, Chemiebouw, het Centraal proefstation, Stamicarbon, het octrooibureau, beknopte gegevens over de cokesfabrieken en het stikstofbindingsbedrijf.

Het vijfde Hoofdstuk „Het economische beleid” beschrijft de afzet en het vervoer van kolen, cokes, stikstofmeststoffen en andere chemische producten, het financieel beheer en de administratie, waarna in het zesde hoofdstuk het sociale beleid uitvoerig wordt besproken.

Tot besluit geeft het Hoofdstuk „De Staatsmijnen en de Nederlandse Volksgemeenschap” zeer belangrijke gegevens over de energie- en kolenvoorziening van Nederland, de betekenis voor de Nederlandse Landbouw, de Nederlandse chemische industrie en voor de provincie Limburg.

Het behoeft geen betoog, dat de behandeling van alle onderwerpen op een hoog peil staat zoals van dit energieke en vooruitziende bedrijf mocht worden verwacht en dat kennisneming van deze schat van gegevens een ieder warm kan worden aanbevolen.

061.22 : 061.75 „1752—1952”

De Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem 200 jaar

Op 21 Mei a.s. is het 200 jaar geleden, dat de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen te Haarlem werd opgericht. Ter ere van dit feit, dat op Zaterdag 24 Mei in een feestelijke zitting in de Doopsgezinde Kerk te Haarlem zal worden herdacht, heeft de Maatschappij een Gedenkboek uitgegeven, dat zowel innerlijk als uiterlijk harer waardig is. De Secretaris der Maatschappij, Dr. J. A. Bierens de Haan, die dit met tal van schitterende foto's verluchte Gedenkboek samenstelde, heeft hierin op eminente wijze de geschiedenis der Hollandsche Maatschappij tot op de dag van heden vastgelegd.

De volgende bijzonderheden omtrent dit oudste wetenschappelijke genootschap van ons land zijn aan dit werk ontleend.

De Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen werd op Zondag 21 Mei 1752 te Haarlem opgericht door een zevental vooraanstaande burgers van die stad, leden van de Vroedschap of op het punt dit te worden. Deze zeven kozen andere vooraanstaande personen tot lid, zodat de Maatschappij aan het einde van 1752 drie en twintig leden omvatte. Het doel was niet zo zeer zelf de wetenschappen te beoefenen dan wel deze te ondersteunen en aan te moedigen. Dit leidde ertoe dat reeds in de eerste jaren na de oprichting, degenen, die deel uitmaakten van de Maatschappij, werden onderscheiden in besturende en de kostendragende Directeuren en in leden,

wetenschapsbeoefenaren, die geen geldelijke bijdragen gaven, maar dan ook zonder veel invloed op het bestuur van de Maatschappij bleven. Deze structuur is tot op de huidige dag gehandhaafd, zonder dat dit ooit tot conflicten of wrijving aanleiding gaf. Het aantal Directeuren en het aantal leden werd in de reglementen vastgelegd, doch in de loop der tijden meermalen gewijzigd. Momenteel telt de Maatschappij ongeveer 150 Directeuren en 100 binnenlandse leden.

Bladert men de in het Gedenkboek opgenomen naamlijst van Directeuren en leden van 1752 tot heden door, dan ontmoet men vele namen van personen, die hetzij in het maatschappelijke leven, hetzij in de wetenschap een rol van grote betekenis hebben vervuld.

De werkzaamheden der Maatschappij bestonden en bestaan gedeeltelijk nog uit het houden van wetenschappelijke vergaderingen, oorspronkelijk maandelijks, later slechts jaarlijks, het uitgeven van verhandelingen en boekwerken, het steunen van wetenschappelijke onderzoekingen, het uitschrijven van prijsvragen e.d. De zetel van de Maatschappij is sinds 1841 gevestigd in een ruim patriciërshuis aan het Spaarne.

Het zou ons te ver voeren hier een opsomming te geven van alle uitgaven (handelingen en andere periodieken benevens boekwerken), die de Maatschappij tijdens haar bestaan heeft doen verschijnen). Volstaan moge worden met te wijzen op de „Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles”, voor het eerst verschenen in 1866, in 1911 gesplitst in de „Archives néerlandaises des Sciences exactes” en de „Archives des Sciences naturelles”. Het eerstgenoemde werd in 1933 gecombineerd met het bestaande „Physica” en verschijnt tot op heden onder laatstgenoemde naam. Het tweede splitste in 1918 een nieuw periodiek af, de „Archives néerlandaises de Physiologie de l'Homme et des Animaux”, dat na 1947 herdoopt werd in „Acta Physiologica et Pharmacologica Neerlandica”, waarvan het eerste deel in 1950 verscheen. De „Archives néerlandaises des Sciences naturelles” zelf werd in 1930 gecombineerd met een tijdschrift, uitgegeven door de Nederlandse Dierkundige Vereniging, en verscheen sindsdien onder de naam „Archives néerlandaises de Zoölogie”.

Van de door de Hollandsche Maatschappij uitgegeven boekwerken moge hier vermeld worden de uitgave van de „Oeuvres complètes de Christian Huygens”, waarvan de bewerking 65 jaren in beslag nam. Het laatste der 23 volumineuze delen verscheen in 1950.

Prijsvragen werden tot 1917 toe uitgeschreven. Goede antwoorden werden met een gouden medaille bekroond. Nadien bleek hiervoor te weinig animo te bestaan.

Tegenwoordig komt de belangrijkste steun voor wetenschappelijke onderzoekingen, verleend door de Hollandsche Maatschappij, uit het Pieter Langerhuizenfonds, door een Directeur van die naam bij testament aan de Maatschappij voor dit doel vermaakt.

Wij moeten met dit korte, hoogst onvolledige overzicht van het ontstaan, de structuur en de werkzaamheden der Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen volstaan. Wie er meer van wil weten, zij de lezing van het Gedenkboek ten zeerste aanbevolen.

Personalia

Op 25 Mei zal het zestig jaar geleden zijn dat Dr. P. Anema zijn doctorstitel behaalde.

Drs. J. A. Goedkoop te Amsterdam is sinds begin Mei werkzaam als wetenschappelijk medewerker aan het Nederlands-Noorse atoominstituut J.E.N.E.R. te Kjeller per Lillestrøm, Noorwegen.

Ir. J. M. T. van de Laarschot, vroeger te Schiedam, is sinds

1 Januari 1952 werkzaam als research-chemicus bij de Coöp. Centrale Melkproductiefabriek „St. Bernardus”, G.A. te Bergeijk.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer A. A. v. d. Wal.

Aan de Technische Hogeschool zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur, de dames C. M. A. van der Hoek en A. M. Roodzant en de heren G. Bergshoeff, H. G. J. de Boer, J. J. Bogaers, J. W. Bude, W. Eegerdingk, D. Flemming, J. F. Harryvan, P. A. van Hemert, M. A. Hoolboom, W. Keehnén, G. G. Kruijer, P. G. de Lange, B. Okkerse,

W. F. J. van Putten, J. T. Quant (met lof), J. W. A. Voerman, J. J. Walraven en J. G. Westra; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur, de heren C. van der Flier, A. J. Gottschal, R. van Marwijk Kooij, L. H. Ruirot en C. Sablerolle.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 15 Maart 1952 onder 217 t/m 221 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-lid.

256: Meyer (H. A.), tech. stud., Vlaardingen, W. Beukelszoonstraat 73; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman en Ir. C. Boelhouwer, beiden te Delft.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1951.

- Blz. 50: Engelsman (Drs. J. J.), Amsterdam-W. 2, Baas Gansendonckstraat 9 I.
 „ 53: Geelen (B. van), chem. cand., Arnhem, Klingelbeekseweg 19.
 „ „: Gellings (Drs. P. J.), Leiden, Nieuwe Rijn 7 a.
 „ 54: Goedkoop (Drs. J. A.), Kjeller per Lillestrøm, Noorwegen, p.a. J.E.N.E.R.
 „ 58: Harryvan (Ir. J. F.), Delft, Brab. Turfmarkt 80.
 „ 65: Hoijsink (Drs. G. J.), Amsterdam-Z., Hunzestraat 4 II.
 „ 71: Keuskamp (J. W.), chem. cand., Utrecht, Korte Nieuwstraat 8 B.
 „ 77: Laarschot (Ir. J. M. T. van de), Bergeijk, Eerseldijk 28.
 „ 79: Léger (G. P. M.), chem. stud., Leiden Cobetstraat 87.
 „ 93: Patot (J. M. H. Tissot van), chem. stud., Utrecht, Havikstraat 43.
 „ 99: Rook (Drs. J. J.), Delft, Hippolytusbuurt 29.
 „ 110: Strijland (J.), chem. cand., Amsterdam-Z., van Breestraat 160.
 „ 124: Westra (Ir. J. G.), Delft, Dillenburgstraat 6, straat 6.
 „ 125: Wisse (J. H.), chem. cand., Amsterdam-Z., Tolstraat 79 I.
 „ 128: Zuithoff (Prof. Dr. A. J.), Delft, Ch. de Bourbonstraat 12.

Ontvangst van de Food Group of the Society of Chemical Industry.

In het Chemisch Weekblad van 10 Mei., blz. 346, deelden wij mede, dat de in hoofde genoemde „Group” op Maandag, 26 Mei a.s., om 20.15 uur in het Restaurant van het Koninklijk Instituut voor de Tropen door het Algemeen Bestuur der Nederlandse Chemische Vereniging zou worden ontvangen. Wij wekten de leden onzer Vereniging, vooral zij wier werkzaamheden op het gebied van deze „Group” lagen, op deze ontvangst bij te wonen. Ter informatie onzer leden, die aan deze opwekking gehoor willen geven, laten wij hier de namen der deelnemers aan deze studiereis, waarbij o.a. de fabrieken van Verkade te Zaandam, die van Polak en Schwarz te Zaandam en Hilversum, de Cacao-fabriek van van Houten te Weesp, het Instituut voor bewaring en bewerking van fruit en groenten te Wageningen, Heinekens' Bierbrouwerij te Rotterdam en de Gist- en Spiritus-fabriek te Delft worden bezocht, hieronder volgen.

- Dr. A. J. Amos and Mrs. Amos, D. W. Kent-Jones & A. J. Amos (Consulting chemists), Partner.
 Mr. J. Andrews and Mrs. Andrews, Arthur Guinness, Son & Co. (Brewers), Chief chemist.
 Mr. A. L. Bacharach and Mrs. Bacharach, Glaxo Laboratories Ltd. (Food and pharmaceutical manufacturers), Executive scientific officer (public relations).
 Mr. H. F. Barnes and Mrs. Barnes, Negretti & Zambra Ltd. (Industrial instrument makers), Sales engineer.
 Mr. L. F. Barron and Mrs. Barron, Symbol Biscuits Ltd. (Biscuit manufacturers), Assistant technical manager and chemist.
 Mr. F. K. Birkett and Mrs. Birkett, Birkett & Bostock Ltd. (Bakers), Works manager.
 Mr. A. P. Buchanan, Gillman & Spencer Ltd. (Sugar and cereal product manufacturers), Director.

- Mr. H. J. Bunker, Barclay Perkins Ltd. (Brewers), Head of research department.
 Mr. S. W. Butterworth and Mrs. Butterworth, Birkett & Bostock Ltd. (Bakers); Head of technical research and development department.
 Mr. W. G. Carey, Public Analyst's Department, Newcastle-upon-Tyne, Principal.
 Mrs. H. E. Cox.
 Dr. J. G. Davis and Mrs. Davis, Express Dairy Co. (Milk and dairy product manufacturers), Technical director.
 Mr. W. Dixon and Mrs. Dixon, Wallace & Tiernan Ltd. (Flour maturing processes and water sterilisation), Technical director.
 Mr. A. H. Dodd, Newton Chambers & Co. Ltd. (Ironfounders and plant manufacturers), Principal scientific officer.
 Miss P. Dodd, East Midlands Gas Board, Principal home service advisor.
 Dr. G. M. Dyson and Mrs. Dyson, Consultant.
 Mr. A. N. Harrow, Bilsland Bros. Ltd. (Bakers), Director.
 Mr. W. L. Hill, Leonard Hill Ltd. (Publishers), Chairman.
 Professor H. D. Kay, National Institute for Research in Dairying, Director.
 Miss M. A. Longstaffe, J. Lyons & Co. Ltd. (Caterers), Analytical chemist.
 Mr. R. D. Mason, Allied Bakeries Research Laboratories Ltd., (Bakers and confectioners), Director of research.
 Mr. H. Mears and Mrs. Mears, J. Lyons & Co. Ltd. (Caterers), Commercial manager of laboratories.
 Dr. R. Milton and Mrs. Milton, Consultant biochemist.
 Mr. H. C. Moir and Mrs. Moir, Wm. Beattie Ltd. (Wholesale bakers), Director and chief chemist.
 Mr. R. H. Morgan and Mrs. Morgan, Croft House Laboratory (Food and beverage technology), Consulting chemist.
 Dr. J. R. Nicholls, Government Chemists' Department, Deputy Government chemist.
 Mr. R. J. Nicholls and Mrs. Nicholls, Glaxo Laboratories Ltd. (Food and pharmaceutical manufacturers), Senior scientific officer.
 Mr. R. J. Munro, Newforge Ltd. (Food manufacturers) Chief chemist.
 Dr. J. H. Oliver and Mrs. Oliver, Briant and Harman, (Brewing consultants), Partner.
 Mr. W. E. Rhodes, Chivers & Sons Ltd. (Food preservers), cation Committee, Teacher.
 Mrs. M. T. Travers (Guest of Mr. Bunker), Middlesex Education Committee, Teacher.
 Dr. B. V. de G. Walden, Albright & Wilson Ltd. (Chemical manufacturers), Manager of overseas development department.
 Mr. C. E. A. Wescott, J. Lyons & Co. Ltd. (Caterers), Chemist.
 Mr. J. B. Wilton and Mrs. Wilton, Fumigation Services Ltd. (Fumigation contractors), Managing director.
 Mr. C. E. Wiseman and Mrs. Wiseman, E. Sharp & Sons Ltd. (Manufacturing confectioners), Chemist and buyer.

Examens voor Analyst

Klinisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte.

Voor de oproep voor bovengenoemde examens wordt verwezen naar Chem. Weekblad van 26 April 1952, blz. 310.

Andere analystexamens.

Voor de oproepen voor de examens tweede gedeelte (IIA, IIB, IID en IIE) wordt verwezen naar Chem. Weekblad van 3 Mei 1952, blz. 328 e.v.

Secties

Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

Symposium over Veertig jaren röntgenanalyse.

Ter gelegenheid van het feit, dat het in Juni 1952 40 jaren geleden is, dat Von Laue zijn fundamentele ontdekkingen deed, zal op Vrijdag 13 Juni 1952 een symposium over Röntgenanalyse worden gehouden.

De voordrachten, waarin in het algemeen vooral de laatste ontwikkelingen der Röntgenanalyse worden behandeld, zullen ten dele ook een historisch overzicht geven.

Het symposium zal worden gehouden in de collegezaal van het Organisch Chemisch Laboratorium, Croesestraat 79 te Utrecht (Bus 6 van het station).

Symposiumcommissie:

- Prof. Dr. E. H. Wiebenga, voorzitter.
 Prof. Dr. J. M. Bijvoet.

Mevr. Prof. Dr. C. H. Mac Gillavry.
Drs. J. Trommel.
Dr. J. H. van Santen, secretaris.

Programma:

- 10.25 u.: Opening
10.30—11.15 u.: Prof. Dr. J. M. Bijvoet: Veertig jaren Röntgen-diffractie.
11.15—11.30 u.: Discussie.
11.30—12.15 u.: Prof. Dr. E. H. Wiebenga: Wegen der structuuranalyse.
12.15—12.30 u.: Discussie.
12.30—14.15 u.: Lunchpauze.
14.15—14.45 u.: Dr. G. D. Rieck: Ontwikkeling van de diffractieapparatuur.
14.45—15.00 u.: Discussie.
15.00—15.30 u.: Dr. J. C. Schoone: Technische hulpmiddelen bij Röntgenanalytische berekeningen.
15.30—15.45 u.: Discussie.
15.45—16.15 u.: Mevr. Prof. Dr. C. H. Mac Gillavry: Tactiek in de Röntgenanalyse.
16.15—16.30 u.: Discussie.
16.30 u.: Sluiting.

In het Universiteitshuis, Lepelenburg 1 te Utrecht, kan een koffiemaaltijd worden gebruikt. (Kosten f 1.50, ter plaatse te voldoen). Bij voldoende belangstelling zal voor vervoer per bus naar het Universiteitshuis kunnen worden gezorgd. (Kosten f 0.40, ter plaatse te voldoen).

Men geve zich uiterlijk Dinsdag 3 Juni 1952 voor het symposium op bij de secretaris van de symposiumcommissie onder vermelding van:

- (a) Naam en adres,
(b) of men aan de lunch zal deelnemen,
(c) of men van vervoer per bus gebruik wenst te maken.

Namens de symposiumcommissie,
de secretaris

Dr. J. H. van Santen,
Burghstraat 14, Eindhoven.

Chemische Kringen

Utrechtse Chemische Kring. Donderdag 24 April vond een bijzondere vergadering plaats van de Utrechtse Kring.

De heer Dr. J. Olie Jr., een van de twee initiatiefnemers tot de oprichting van de Utrechtse Chemische Kring in 1916, hield een voordracht getiteld: „Iets over visserij en over het onderzoek van het gebruiksmateriaal van dit bedrijf”. Deze met enthousiasme gehouden lezing werd gevolgd door een vlotte discussie.

Hierna sprak de voorzitter Dr. A. K. W. A. van Lieshout de spreker toe. Hij herinnerde aan de oprichting van de Chemische Kring in 1916 met de initiatiefnemers, de heren Olie en Egidius.

De heer Olie is enkele malen bestuurslid geweest en heeft vele malen door het houden van voordrachten daadwerkelijk steun verleend aan de bloei van de Kring. De laatste jaren is de heer Olie vertegenwoordiger voor de Utrechtse Kring in de Raad van Overleg.

Na zijn toespraak benoemde de voorzitter de heer Dr. J. Olie tot erelid van de Utrechtse Chemische Kring en overhandigde hem als teken hiervan een oorkonde.

Hierna hield één van de vele opgekomen leden, een studiegenoot van de heer Olie, een korte toespraak, waarin hij o.a. de prettigste geest roemde, waarmee de heer Olie ieder die hem leert kennen, infecteert.

Na deze benoeming, die voor de heer Olie een volkomen verrassing was, werd de avond besloten met een gezellig samenzijn.

Mededelingen van verwante verenigingen

Bond voor Materialenkennis.

85e Bondsdag

Woensdag 28 Mei 1952, Restaurant Esplanade,
Lucas Bolwerk, Utrecht.

Programma:

- 10.30—12.15 uur: Opening.
Uitreiking van de Bondsmedaille aan Dr. Ir. P. H. Hermans, Directeur Instituut voor Cellulose Onderzoek te Utrecht.
Voordracht Dr. Ir. P. H. Hermans over het onderwerp: „Enkele uitkomsten van het hedendaagse cellulose onderzoek”.
13.30—14.30 uur: Voordracht voor belangstellenden uit alle

bondskringen door Dr. H. C. Hamaker* (Natuurkundig Laboratorium Philips, Eindhoven) over het onderwerp: „Statistica in dienst van de materialenkennis.”

- 14.45—17.00 uur: Kring Verf, Rubber, Asfalt en andere Plastische Materialen. (V.R.A.P.) „Dispersie van vulstoffen”.
Prof. Dr. Ir. A. van Rossem: „De dispersie van vulstoffen in rubber.”
Dr. H. A. K. Eden (Kuststoffenlaboratorium Philitefabrieken, Philips): „De invloed van vulmiddelen op de eigenschappen van thermohardende plasticen.”

17.00 uur: Ledenvergadering voor bespreking Jaarverslag 1951.

Mededelingen van verschillende aard

Hoogewerff-Fonds.

Oproep voor gegadigden naar een toelage.

De Commissie van Beheer van het Hoogewerff-Fonds maakt bekend, dat aanvragen om financiële steun voor wetenschappelijk onderzoek op chemisch-technisch gebied — dit laatste in ruime zin opgevat — vóór 15 Augustus 1952 worden ingewacht bij de secretaris-penningmeester Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, Raaphorstlaan 35, Wassenaar.

Deze steun kan zowel worden verleend voor de aanschaffing van instrumenten of andere benodigdheden als ter tegemoetkoming in kosten van levensonderhoud gedurende het onderzoek.

Men wordt verzocht eventuele aanvragen tóe te lichten, o.a. wat betreft de tegenwoordige of toekomstige betekenis en tevens te vermelden in welk laboratorium of bedrijf men voornemens is het onderzoek te verrichten. Vermelding van het ongeveer benodigde bedrag is eveneens gewenst.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 19.

Instituut voor Weefselonderzoek T. P. Viruly & Co. N.V. in Gouda vraagt een academicus voor de leiding van haar research-werkzaamheden.

De waterleiding Mij. „Overijssel” N.V. te Zwolle vraagt een chemicus voor researchwerk op het gebied van de fabricage en toepassing van plastics in het waterleidingbedrijf.

A new factory just starting production in Rio de Janeiro requires a thoroughly competent chemist knowing the manufacture of all flavours and flavour compositions of food, pharmaceutical products and drinks. Able to undertake complete technical direction of the plant and competent to develop new flavours and match existing ones.

N.V. Hollandsche Draad- en Kabelfabriek te Amsterdam vraagt voor haar chemisch laboratorium een jong chemisch Drs. of Ingenieur.

Werkspoor-Machinefabriek te Amsterdam zoekt een chemisch-technische medewerker, bij voorkeur ingenieur.

Een firma in Syrië vraagt voor haar fabriek in Lattaquié een scheikundig ingenieur.

Agenda van vergaderingen

- 17 Mei Photobiologische dag (Utrecht). Zie de aankondiging in Chemisch Weekblad pg. 331.
17 Mei Hoger Onderwijs-Congres V.W.O. (Utrecht). Zie Chemisch Weekblad pg. 330.
17 en 18 Mei Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Maastricht). Voorjaarsvergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 331.
18—24 Mei Europees congres voor chemische techniek (Frankfurt a.M.). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 95 en 226.
19 Mei Gesellschaft Deutscher Chemiker (Frankfurt a.M.). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 312.
24 Mei Ned. Natuurkundige Vereniging (Delft). Wetenschappelijke vergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 330.
26 Mei Ontvangst leden Food Group of the Society of Chemical Industry (Amsterdam). Zie de mededeling in Chem. Weekblad pg. 346 en 371.
28 Mei Bond voor Materialenkennis (Utrecht). 85e Bondsdag. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 372.