

Деякі проблеми кристалізації та рівноваги в системі цукроза-вода

Р.Ц. Мішук, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник, Український науково дослідний інститут цукрової промисловості

Аналіз проблем розчинності цукру у воді дозволив отримати та обґрунтувати нові математичні залежності, в тому числі залежність пересичення цукрового розчину від температури. Розглянути проблему гідратації цукрози та термохімічні дані цього процесу. Отримати залежність теплоти кристалізації цукру від пересичення розчину.

Анализ проблем растворимости сахарозы в воде позволил получить и обосновать новые математические зависимости, в том числе зависимость пересыщения сахарного раствора от температуры. Рассмотреть проблему гидратации сахарозы и термохимические данные этого процесса. Получить зависимость теплоты кристаллизации от пересыщения раствора.

The problem solubility of the sucrose was discussed that it was permitted to do new the mathematical dependence between the supersaturation sugar solutions and temperature. After analyses the problem of the hydration of sugar in the water it was defined the thermochemical data of this process. The new dependence between the heat of crystallization and the supersaturation of the sugar solution was received.

Розчинність цукрози у воді має велике значення при проведенні процесів кристалізації, розгляді процесу утворення меляси, проведенні вапняково-вуглекислотної очистки та в деяких інших випадках. Протягом тривалого часу ця система інтенсивно досліджувалась в зв'язку з чим на сьогоднішній час маємо достатню кількість даних для отримання достовірних значень розчинності цукру при різних температурах (рис. 1) [1-4]. В той же час відчувається недостатність інформації для термодинамічного розгляду рівноваги та деяких проблем кристалізації в системі цукроза-вода. Зауважимо, що те саме стосується і потрійної систем цукроза-нецукор-вода.

Окремі питання термодинамічної рівноваги цієї системи автором вже розглядалися [5]. В роботі [5] було показано, що кількісною мірою стабільності цукрози у розчині є парціальна молярна вільна енергія, та наведені відповідні значення цього показника. В той же час, по проблемі, яка розглядається залишається ряд питань, які в належній мірі не висвітлені.

До таких питань належить, наприклад, питання що до ідеальності розчинів цукрози, пов'язані з ним проблеми. Розчин цукрози можна вважати ідеальним тільки в тому випадку, коли для неї виконується залежність (1), яка отримана шляхом перетворення відомого рівняння розчинності Шредера-Ле Шательє [6]:

$$\text{Lg}N = a + b/T \quad (1)$$

Де: N_0 – концентрація розчину цукрози, мол. частка, T – абсолютна температура, К.

Для цукрових розчинів залежність (1) в цілому виконується (рис. 1), що дозволяє віднести їх до ідеальних. Такий висновок також підтверджується результатами роботи з дослідження кристалізації цукрози методом розсіювання світла, в якій показано, що розчини цукру «не сильно отклоняются от идеальных». [7].

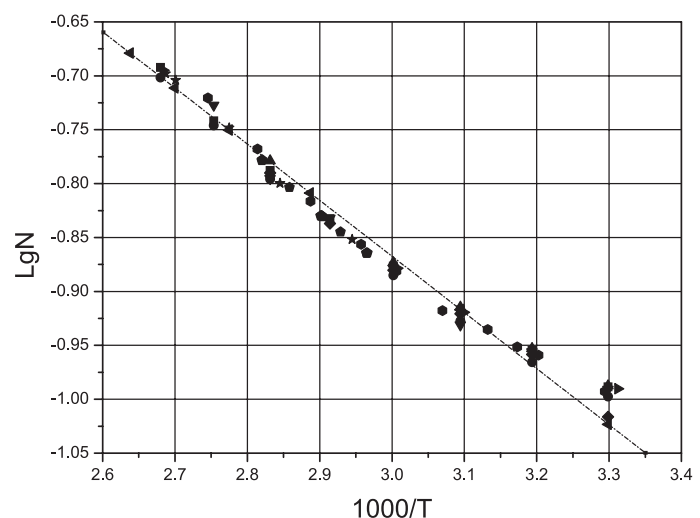


Рис.1. Розчинність цукру при різних температурах (30-100°C), як розчину, наближеного до ідеального.

(○ - Флоуренс (1876), ▽ - Герцифельд (1892), Δ - Грут (1937), ◊ - Вернон (1939), ▷ - Тейлор (1947), ◇ - Вайс та Ніколсон (1956), ☆ - Підокс (1962), □ - Каганов (1964) * - Смелик, Вашатко, Матейкова (1968) [1,2,3,4])

Можливість розгляду розчинів цукрози як таких, котрі суттєво не відрізняються від ідеальних, дозволяє для їх розгляду використати принцип двох розчинностей [6]. З цього принципу виходить, що метастабільна границя, яку формує двохкомпонентний стабільний пересичений розчин з максимальною концентрацією розчиненої речовини, цукрози, є другою розчинністю. До розчинів першої області розчинності відносять насичені розчини цукрози. Для обох типів розчинів повинно виконуватись рівняння (1). Приймавши за умову рівність температур розчинів ($T_1=T_2$), отримаємо прямолінійну залежність між концентраціями цукрози в насиченій (m_1, T_1) та пересиченій зонах (m_2, T_2), (рис. 2):

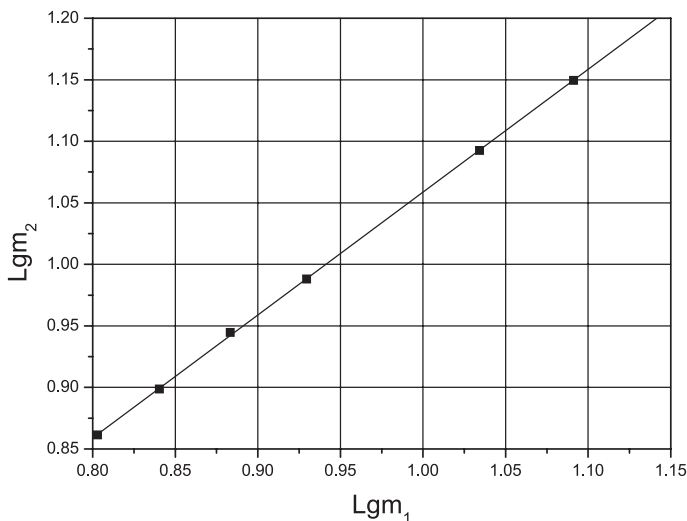


Рис.2. Залежність концентрації в другій зоні розчинності цукрози (m_2) від концентрації в першій зоні розчинності (m_1).

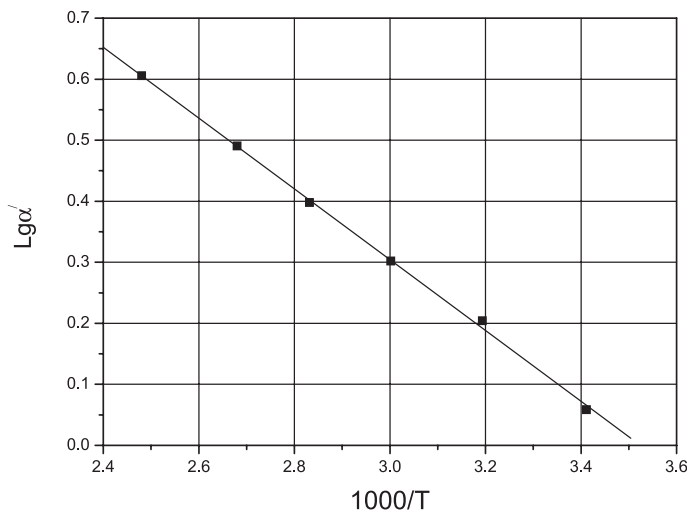


Рис.3. Залежність зміни пересичення в другій зоні розчинності цукрози ($\alpha'=m_2/m_1$) від зворотного значення абсолютної температури при виконанні умови рівності температур $T=T_1=T_2$.

$$Lgm_2 = a + bLgm_1 \quad (2)$$

Де: m_1, m_2 – концентрація насиченого та пересиченого розчинів цукрози, моль/кілограм H_2O , а, б- постійні величини.

Другим важливим наслідком принципу двох розчинностей цукру, при умові рівності температур $T=T_1=T_2$, є пряма пропорційність між логарифмом відношення другої розчинності до першої, віднесеної до зворотної температури. Таку залежність (рис. 3) математично можна записати наступним чином:

$$Lg\alpha' = 2,0447 - 580,1T^{-1} \quad (3)$$

Іншими словами, пересичення цукрового розчину в другій зоні розчинності визначається його температурою. Для цукрового розчину з більш низькою чистотою, ніж 100%, в рівняння (3) потрібно ввести коефіцієнт насичення μ . Тоді рівняння (3) буде мати наступний вигляд:

$$Lgm_2/m_1\mu = Lg\alpha' = a + b/T \quad (4)$$

Таким чином, рівняння (3) та (4) дозволяють знаходити пересичення при уварюванні утфелів високої та низької чистоти тільки по його температурі.

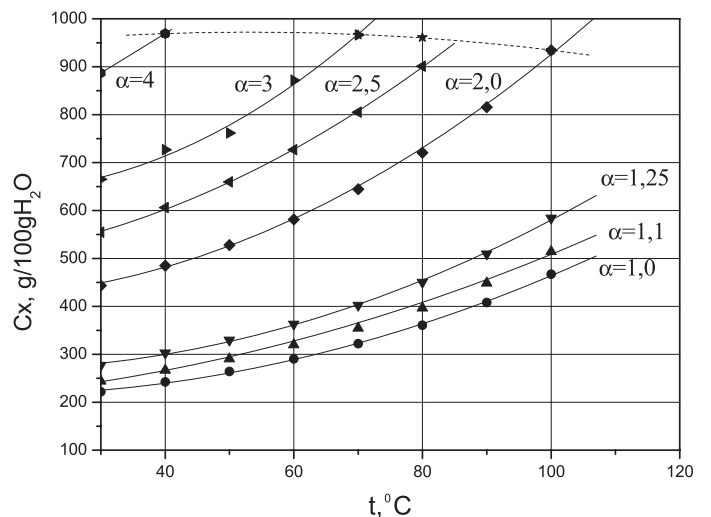


Рис.4. Сучасна діаграма рівноваги в системі цукроза–вода ($\alpha \leq 1$ - зона насичених розчинів – зона першої розчинності, $\alpha \leq 1,1$ - зона стійких пересичених (метастабільних) розчинів - зона другої розчинності, $\alpha \geq 1,1 - \alpha \leq 1,25$ – проміжна зона, $\alpha \leq 2,0$ – зона не стійких (лабільних) розчинів, $\alpha \geq 2,0$ – зона формування склоподібних утворень – зона третьої розчинності [8])

Діаграма рівноваги в системі цукроза–вода, іноді її називають діаграмою Оствальда, як правило відображується у вигляді трьох зон [11]: перша - зона розчинення цукру від нульової концентрації до отримання насиченого розчину ($\alpha'=1$), друга – зона стійких (метастабільних) розчинів ($\alpha' \leq 1,1$) і третя – зона нестабільних (лабільних) розчинів ($\alpha' < 2$), в якій довільно формуються нові центри кристалізації. Перші дві зони в сучасних умовах пропонується розглядати, як зони першої та другої розчинності [6], що дозволяє отримати вище наведені важливі для технології кристалізації математичні залежності.

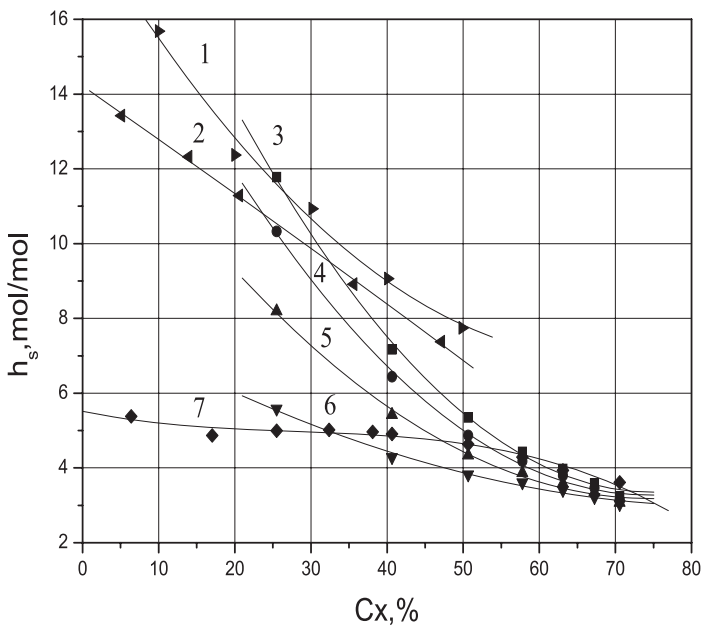


Рис.5. Гідратація цукрози в залежності від концентрації розчину.

(1 - $t=20^{\circ}\text{C}$, [12], 2 - $t=20^{\circ}\text{C}$, [13], 3-6 - $t=30,50,70,90^{\circ}\text{C}$, [14], 7 - $t=20^{\circ}\text{C}$, [15])

В той же час, органічні речовини (гліколи, наприклад - гліцерин, оксикислоти [9], наприклад - винна та лимонна кислоти, та їх солі, цукри - глюкоза, фруктоза, мальтоза, лактоза), які у своєму складі мають гідроксильну групу, відносять до речовин що погано кристалізуються через можливість утворення гідроксильними радикалами (ОН) координаційної сітки [10]. Цукрозу, яка має вісім гідроксильних груп, і відносно легко гідратується, можна віднести до речовин, які погано кристалізуються доволі умовно. Тим не менш, в літературі знаходяться відомості про те, що цукроза може формувати стійкі пересичені розчини [11], які тривалий час не кристалізуються. Це дає підстави розглядати зону $\alpha' \geq 2,0$ як таку, котра є склоподібним утворенням і може розглядатися як третя зона розчинності [8].

Розчинність цукрози у воді по своєму змісту є процесом гідратації цукрози і тому енергетика цього процесу залежна від енергії гідратації. Враховуючи величину сил, котрі утримують молекулу

цукру в кристалічній решітці, при переході в розчин необхідно, щоб сили, які направлені на руйнування цієї решітки, були суттєво більші. За визначенням, під гідратацією розуміється вся сума енергетичних і структурних змін, які відбуваються в системі в процесі переходу при заданих умовах молекулярних часток речовини, цукрози, яка розчиняється, в рідку фазу розчинника, наслідком чого є формування розчину відомої хімічної структури і заданого складу. Під структурою такого розчину розуміють статистичну впорядкованість рівноважної системи цукроза-вода, та продуктів їх взаємодії. Однією із концепцій розгляду структури таких розчинів є концепція розгляду гідратних формувань в якості першої структурної складової. В літературі можна знайти достатньо багато даних про числа гідратації цукрози [12-15], однак вони суттєво різняться між собою (рис. 5), і часом мають поодинокий характер.

Таке різноманіття результатів може бути спричинено недостатньою об'єктивністю методики визначення парціального молярного об'єму гідратованої молекули цукрози в розчині. Якщо прийняти, що найбільш об'єктивною методикою визначення парціального молярного об'єму є адіабатична стислість розчину (β) яка вимірюється шляхом проходження через нього ультразвуку, гідратація цукрози в широкому переділі концентрацій та температур може бути представлена даними, приведеними в таблиці 1. Для отримання величини гідратації цукрози на базі даних про стислість її розчинів, використали методику, викладену в роботі [16].

Із отриманих даних можна зробити висновок про те, що в другій зоні розчинності цукрози (СР 50-90%) її гідратація практично не залежить від температури розчину, але суттєво знижується при збільшенні концентрації, що є об'єктивною причиною збільшення швидкості утворення кристалічних зародків та швидкості кристалізації.

Теплоту, яка потрібна для гідратації цукрози у розчині можна визначити з залежності (5), яка базується на теплоті розчинення цукрози та внутрішньої енергії її кристалічної решітки [17]:

Таблиця 1

Числа гідратації цукрози у розчинах різної концентрації і температури

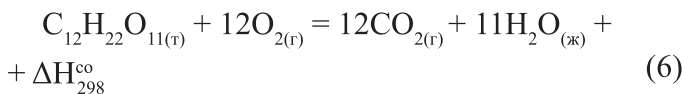
СР, %	Температура, °С						
	20	30	40	50	60	70	80
10	8,96	9,87	9,25	8,48	13,05	15,31	17,64
20	12,08	12,18	11,78	12,27	12,87	12,99	14,33
30	11,17	11,13	10,78	10,91	11,15	11,01	11,72
40	9,49	9,41	9,15	9,19	9,24	9,03	9,45
50	7,69	7,61	7,41	7,39	7,40	7,42	7,45
60	6,01	5,94	5,80	6,11	5,75	5,74	5,74
70	4,26	4,21	4,12	4,17	4,08	4,06	4,05
80	2,70	2,67	2,62	2,59	2,58	2,61	2,55
90	1,30	1,29	1,26	1,25	1,26	1,26	1,23

$$\Delta H_s = \sum h_i \Delta H_{hi} - \Delta H_k \quad (5)$$

Де: ΔH_s - теплота розчинення цукрози, кДж/моль, ΔH_k - енергія кристалічної решітки цукрози, взятої з протилежним знаком, кДж/моль, h - ступінь гідратації цукрози, $\sum h_i \Delta H_{hi}$ - теплота гідратації цукрози.

Теплота розчинення цукрози у другій зоні розчинності автором вже визначена [18] і представлена в таблиці 2 ($\alpha'=1$). Найбільш важко розрахувати енергію кристалічної решітки цукрози. В літературі наведені методики розрахунку енергії кристалічної решітки для іонних кристалів, але їх практично важко використати для розрахунку цієї енергії в молекулярних кристалах органічних кисневмісних речовин, якими є кристали цукрози. В той же час органічні кисневмісні сполуки, дуже гарно горять, звільнюючи при цьому тепло, кількість якого може бути оцінкою величини внутрішньої енергії кристалів вуглеводів [19].

Горіння цукрози проходить по наступній хімічній реакції:



Енергію утворення наведених в реакції речовин легко отримати з довідників та підручників [20], а склавши відповідне і очевидне балансове рівняння (7), визначили енергію горіння одного моля цукрози, котра дорівнює 5648,22 кДж/моль.

$$\Delta H_{298}^{co} = \Delta_f H_{298(CO_2)} + \Delta_f H_{298(H_2O)} - \Delta_f H_{298Sx} + 12\Delta_f H_{298(O_2)} \quad (7)$$

Де: $\Delta_f H_{298S}$ - стандартна енергія утворення речовин, які входять до реакції (6).

Кількість енергії, що утворюється при горінні цукрози в залежності від температури (рис.6) визначили через істинні теплоемності сполук, які приймають участь в реакції (6). В довідниках не виявилось для кристалічної цукрози залежності істинної молярної теплоемності від температури і тому використали диференціальне рівняння (8) для отримання згаданої залежності [19]:

$$C_p^o = \frac{d(\bar{C}_p T)}{dT} \quad (8)$$

Де: C_p^o, \bar{C}_p - істинна та середня молярні теплоемності кристалічної цукрози, Дж/моль, град.

Підставивши в рівняння (5) отримані дані знайшли, що енергія гідратації цукрози дорівнює 5653,9 кДж/моль і при підвищенні температури вона не дуже інтенсивно знижується (рис.6).

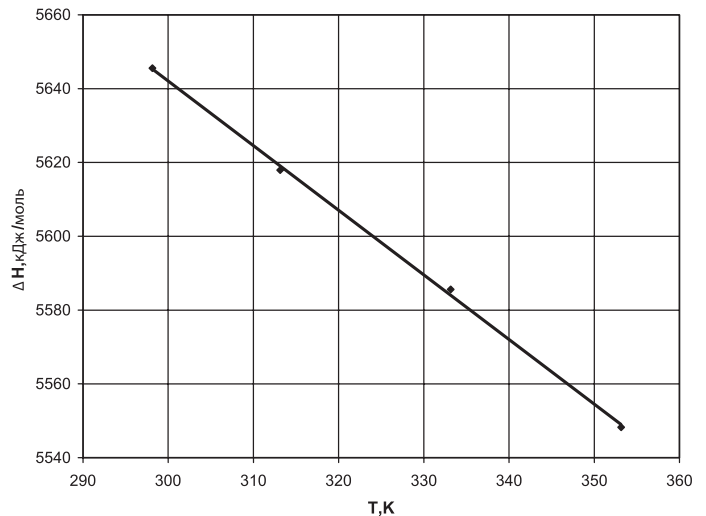


Рис.6. Залежність теплоти горіння цукрози (ΔH_p^{co}) від температури

Теплота розчинення цукрози, так як і числа гідратації цукрози в розчині, відіграють важливу роль при визначенні теплових процесів кристалізації. Пов'язано це з тим, що визначення теплоти кристалізації сахарози при різних пересиченнях, має дуже суттєві експериментальні перешкоди [18]. В той же час, оскільки справедлива рівність - $\Delta H_{кр} = \Delta H_s$, можливо використати цю інтегральну теплоту розчинення для визначення теплоти кристалізації пересичених розчинів. Для цього запишемо рівність:

$$\Delta H_k = \frac{(m_2 \Delta H_2 - m_1 \Delta H_1)}{(m_2 - m_1)} \quad (9)$$

Де: $\Delta H_{кр}, \Delta H_{p1}, \Delta H_{p2}$ - теплота кристалізації цукрози, теплота утворення насиченого, та пересиченого розчинів, відповідно, кДж/моль.

Аналізуючи отриману залежність можна прийти до висновку, що при робочих температурах

Таблиця 2

Інтегральна теплота розчинення цукрози в насичених і пересичених розчинах (ΔH_i , кДж/моль)

t, °C	m ₁ , моль/кг H ₂ O	α'				
		1,0	1,05	1,1	1,15	1,2
50	7,637	15,93	16,65	16,31	15,94	15,48
60	8,504	18,84	19,66	19,31	18,91	17,97
70	9,558	21,45	22,13	21,75	21,31	19,73
80	10,820	24,29	23,95	23,52	23,02	20,57
90	12,334	26,09	24,93	24,04	23,85	20,23

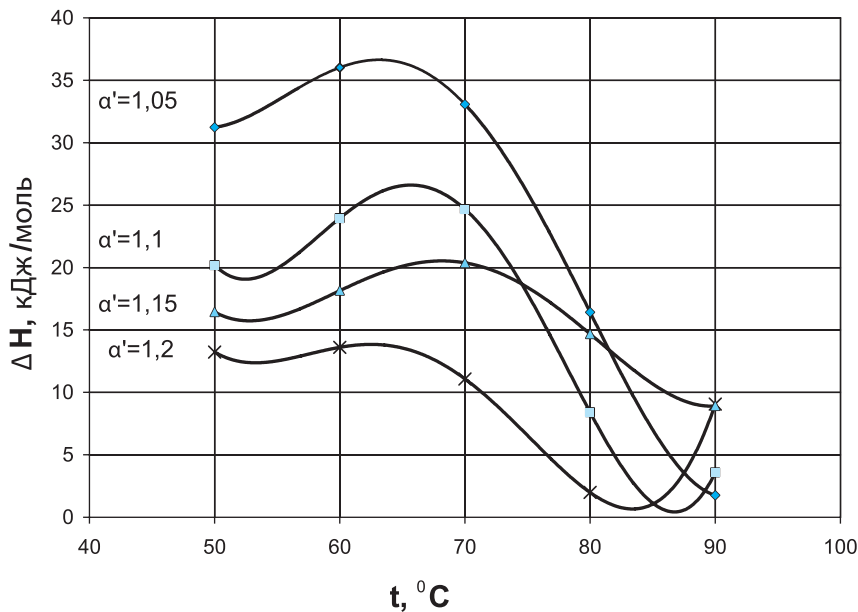


Рис. 7. Теплота кристалізації цукрози (ΔH_k , кДж/моль) при різних пересиченнях ($\alpha' = m_2/m_1$) в залежності від температури

уварювання утфелів 65-75°C, кількість теплоти кристалізації зменшується пропорційно збільшенню пересичення розчину. Як наслідок, пропорційно збільшується ймовірність утворення центрів кристалізації, в тому числі й нових, оскільки робота з їх утворення зменшується.

Таким чином, використання принципу декількох (в загальному випадку – трьох) розчинностей цукрози дозволяє отримати важливі для практичного використання залежності, і в першу чергу можливість визначення пересиченості розчину тільки по температурі, та закінчити формування діаграми розчинності Оствальда. Крім того, приведена методика отримання величини теплоти розчинення і кристалізації дозволяє істотно уточнити баланс прихованої теплоти на основних процесах цукрового виробництва.

Список використаних джерел:

1. Каганов И.Н., Михатова Г.Н. Химико-технические расчеты и учет в сахарном производстве.- М : Пищепромиздат.- 1964.-332с.
2. Charles D.F. The solubility of sucrose //The Inter. Sugar Journal. - 1960.-v.62.-№1.- P.126
3. Norrish R.S. Selected tables of physical properties sugar solutions //Scientific and Technical Surveys.- 1967.-v.51.-№7.-P.10.
4. Smelik A., Vaszatko J., Matejkova J. Solubility sucrose in water at high temperature. //Listy Cukrovarnicke. – 1968.-v.84/- #3.- P.52.
5. Мищук Р.Ц. Термодинамика в технологии кристаллизации сахара. Сообщение 4. Термодинамические данные растворов сахарозы.- //Сахар.-2010.- № 11.- С.47.
6. Ахумов Е.И., Розен Б.Я. К теории пересыщенных растворов //Журнал физической химии.- 1953.-т.27.-№12.-С.1760.
7. Даденкова М.Н., Шишкова А.И., Бурдукова Р.С. Исследование кристаллизации сахарозы

методом светорассеяния. //Изв.ВУЗов Пищевая технология.- 1974.-№2.- С.69.

8. Ахумов Е.И. О переходе системы из стабильного состояния в метастабильное. //Журнал неорганической химии.-1971.- т.16.- №2.- С.291.

9. Тамман Г. Стеклообразное состояние.-Л.-М.-ОНТИ.-1935.-136с.

10. Кобеко П.П. Аморфные вещества.- М.-Л : Изд. АН СССР.-1952.-432с.

11. Герасименко А.А. Кристаллизация сахара. – Киев : Наукова Думка.-1965.-316с.

12. Пасынский А.Г. Сольватация не электролитов и сжимаемость их растворов. //Журнал физической химии.-1946.-т.20.-№9.-С.981.

13. Бурдукова Р.С., Даденкова М.М. Деякі фізичні властивості та структура водних розчинів вуглеводів К : Техніка.- Сб. Харчова промисловість.- 1971.-№12.-С.20.

14. Буравлева В.И., Зубченко А.В., Олейникова А.Я. К вопросу гидратации сахаров. // Изв.ВУЗов. Пищевая технология.-1977.-№5.-С.129.

15. Ахумов Е.И. Гидратация сахарозы в растворе. // Журнал прикладной химии.- 1975.- т.48.- №2.- С.458.

16. Яненас В.К. Определение чисел гидратации по коэффициентам сжимаемости и вязкости. //Изв.ВУЗов Химия и Химическая технология.-1978.- т.21.- №6.- С.826.

17. Гордон Дж. Органическая химия электролитов.- М : Мир.- 1979.- 712с.

18. Мищук Р.Ц. Термодинамика в технологии кристаллизации сахара. Сообщение 5. Термодинамические свойства насыщенных и пересыщенных растворов сахарозы при ее кристаллизации. //Сахар.- 2011.-№12.- С.46.

19. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.- М : Химия.-1975.-286с.

20. Сталл Д, Вестром Э, Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений.- М : Мир.- 1971.- 536с.