

Витрати енергії при гідратації та розчиненні цукрози

Р.Ц. Міщук, доктор технічних наук, старший науковий співробітник УкрНДІЦП

Розглянуті хімічні процеси розчинення цукрози у воді, як процес її гідратації, наведені експериментальні дані по швидкості розчинення цукрози та розраховані термохімічні показники цього процесу.

Ключові слова: гідратація, сублимація, константа рівноваги, ентальпія, енергія активації.

In the articles considered chemical processes of dissolution of sugar in water, it is determined velocity of dissolute sugar and is calculated thermochemical data of the sugar hydration.

Keyword: hydration, sublimation, constant of, enthalpies, thermochemical data of hydration.

Гідратація має важливе значення при дослідженні та розгляді процесів рівноваги в системі цукор – вода та для дослідження швидкості утворення центрів кристалізації цукрози. Вважають, [4, 14] що енергія яку необхідно витратити для розчинення цукрози отримується внаслідок звільнення при гідратації цукрози. Як що врахувати величину сил, які утримують молекули цукрози в кристалічній решітці кристалу, можливо прийти до висновку, що при переході молекул цукрози в розчин може звільнюватись значна кількість енергії, величину якої спробуємо визначити.

У зв'язку з актуальністю та важливістю цієї проблеми дослідженню процесу гідратації цукрози присвячено достатньо велику кількість друкованих робіт [1-3, 7-9]. Під сольватацією (гідратацією) в сучасній науці розуміється перенесення речовини, яка розчиняється (цукроза) зі стану ідеального газу в розчин при 298*К. Розраховують її як різницю між енергією розчинення і енергією пароутворення речовини, що розчиняється. Таким чином, по суті, ця енергія характеризує міцність усіх міжмолекулярних взаємодій між розчищеною речовиною та розчинником [4].

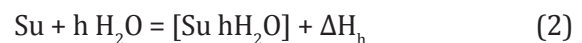
Однією з найбільш ранніх друкованих робіт, присвячених дослідженню ступеню гідратації цукрози в розчині, яку ми зустріли, є робота Джорджа Скетчарда (1921 рік) [6], в якій наведені результати та перелік основних методів для дослідження ступеню гідратації цукрози в розчині. Серед методів які використовувались для визначення ступеню гідратації наводяться: величина осмотичного тиску та тиск водяного пару над розчином, реологічні властивості розчину, тобто використовувались методи, які використовуються і в

теперішній час [1-2, 8-9]. В той же час, відчувається практична відсутність даних по величині енергії гідратації. Хоча методика отримання таких даних в цілому досить детально розроблена [12-14], але для цукрози такі дані практично відсутні. В той же час її величина розглядається як енергія міжмолекулярної взаємодії між розчинником і речовиною яка розчиняється. Вважаючи її актуальність та реальну важливість для розробки методів підвищення ефективності технологічних процесів, розглянемо її більш детально, виходячи з того, що розчинність цукрози по суті це процес гідратації і для цього запишемо рівняння розчинності цукрози у воді, так як це роблять при розгляді розчинності електролітів [20] (1):



Де: Su - цукроза, hH_2O - кількість гідратованої води (моль/л), nH_2O - кількість вільної води, (моль/л), h - кількість молекул води що реагують з цукрозою, n - кількість молекул води що не приймають участі у гідратації.

У результаті отримуємо рівняння гідратації цукрози, витрати енергії (ΔH_h) які хочемо визначити.



Оскільки розчинення цукрози по своїй суті є процесом гідратації цукрози, то швидкість її розчинення визначає величину константи рівноваги (рис. 1.) Отримані нами експериментальні дані зі швидкості розчинення цукрози наведені на малюнку. Залежність розчинення цукрози при наведених температурах (рис. 1) з задовільною точ-

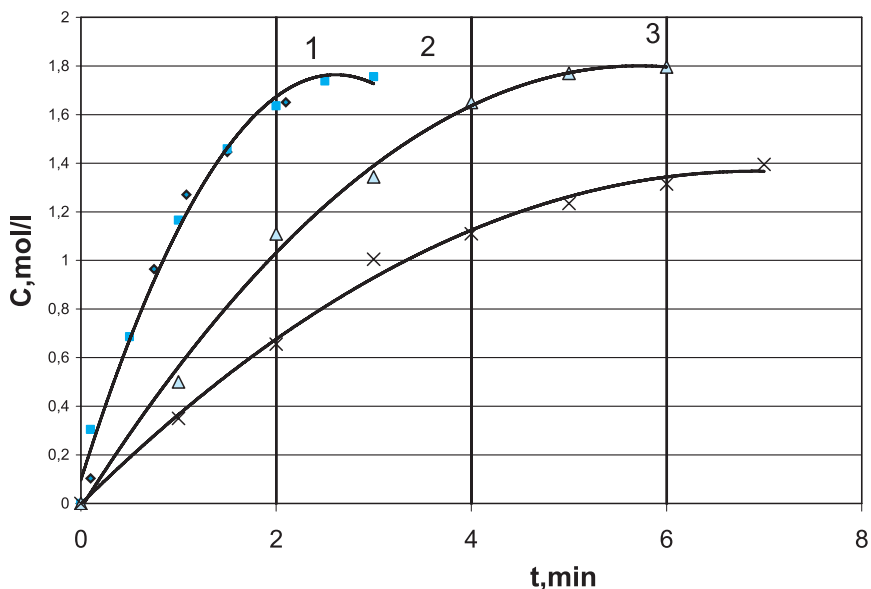


Рис. 1. Швидкість розчинення цукрози при різних температурах (1- 70*С, 2 – 40*С, 3-20*С).

ністю апроксимуються наступними регресійними рівняннями:

$$C = -0,2449\tau^2 + 1,2783\tau + 0,0963 \quad (R^2 = 0,9938) \quad (3)$$

при $t = 70^{\circ}\text{C}$.

$$C = -0,0556\tau^2 + 0,6361\tau - 0,0185 \quad (R^2 = 0,9956) \quad (4)$$

при $t = 40^{\circ}\text{C}$.

$$C = -0,342\tau^2 + 0,497\tau + 0,0172 \quad (R^2 = 0,9868) \quad (5)$$

при $t = 20^{\circ}\text{C}$.

Продиференціювавши рівняння (3-5) по τ отримаємо прямолінійну залежність між швидкістю розчинення цукрози та тривалістю розчинення при даній температурі, що свідчить про перший порядок протікання реакції гідратації. При цьому кут нахилу цієї прямолінійної залежності при даній температурі буде визначати константу рівноваги реакції гідратації цукрози (K_h).

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = 1,2783 - 0,4898\tau \quad (t = 70^{\circ}\text{C}) \quad (6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0,6361 - 0,1112\tau \quad (t = 40^{\circ}\text{C}) \quad (7)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0,497 - 0,0684\tau \quad (t = 20^{\circ}\text{C}) \quad (8)$$

Таким чином отримали значення величини константи рівноваги реакції гідратації цукрози $K_{70} = 0,4898 \text{ хв}^{-1}$, $K_{40} = 0,1112 \text{ хв}^{-1}$, $K_{20} = 0,0684 \text{ хв}^{-1}$. По відомій константі рівноваги по рівнянню Арреніуса (9) розрахували енергію активації E_h (кДж/моль) реакції гідратації (таблиця 1) З отриманих даних (табл. 1) можна зробити деякі висновки.

$$E_h = -R(\ln K_h) / (1/T) \quad (9)$$

Таблиця 1
Величина енергії активації гідратації цукрози при кількох температурах

№ п/п	t, *C	K	E _h , кДж/моль
1	20	0,0684	151,78
2	40	0,1112	-27,18
3	70	0,4898	-262,41

Величина константи рівноваги залежить від температури гідратації по квадратичній залежності. Величина енергії активації гідратації цукрози знаходиться на достатньо низькому рівні, тому при високих температурах вона протікає енергійно. Величина енергії гідратації цукрози розраховується як різниця між енергією яка витрачається на розчинення та енергією сублімації речовини, що розчиняється [13, 17].

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H_{\text{раст}} + \Delta H_{\text{суб}} \quad (10)$$

Де: $\Delta H_{\text{гидр}}$ - енергія гідратації цукрози, кДж/моль, $\Delta H_{\text{розч}}$ - енергія, що витрачається на розчинення цукрози, кДж/моль, $\Delta H_{\text{суб}}$ енергія сублімації цукрози, кДж/моль.

Для отримання величини енергії сублімації кристалічних речовин використовують кілька методів, які перелічені в подальшому абзаці [17]. Нами використаний метод, який базується на різниці енергії утворення гіпотетичного газового кристала цукрози та реального кристалу, величина якої наведена в довідниках [15].

$$\Delta_f H_{\text{суб},298}^\circ = \Delta_f H_\Gamma^\circ + \Delta_f H_{\text{ТВ}}^\circ \quad (11)$$

Де: $\Delta_f H_{\text{суб},298}^\circ$ - енергія сублімації цукрози при 298*К, $\Delta_f H_{\text{ти}}^\circ$ - внутрішня енергія кристалу цукру, кДж/мол, $\Delta_f H_\Gamma^\circ$ - стандартна енергія утворення цукру у вигляді газу, $\Delta H_{\text{ТВ}}^\circ$ - стандартна енергія утворення цукру у вигляді гіпотетичного газового кристала.

Розглянемо детальніше складові величини що входять в перше рівняння і насамперед величину енергії яка потрібна для розчинення цукрози. На жаль експериментальні дані по енергії, яка потрібна для розчинення цукрози дуже лімітовані [17].

мані результати зробили оцінку витрат палива, яке може реально витрачатися на розчинення цукрози. Наприклад, для цукрового заводу потужністю 6000 тонн/добу і виході цукру 15%, треба розчинити для повернення у виробництво до 60% його. Тоді загальні витрати енергії за добу при t=60*С можуть бути розраховані по нижче наведеній формулі $Q=(A\alpha) \gamma \Delta_1 H_{\text{ip}}'$.

Де: Q - кількість палива для розчинення цукру, A - потужність заводу, тонн/добу, α - вихід цукру, долі одиниці, γ - загальна кількість продуктових цукрів, які розчиняється, долі одиниці, $\Delta_1 H_{\text{ip}}$ - витрати тепла на розчинення 1 кг цукру

Data from Norrish

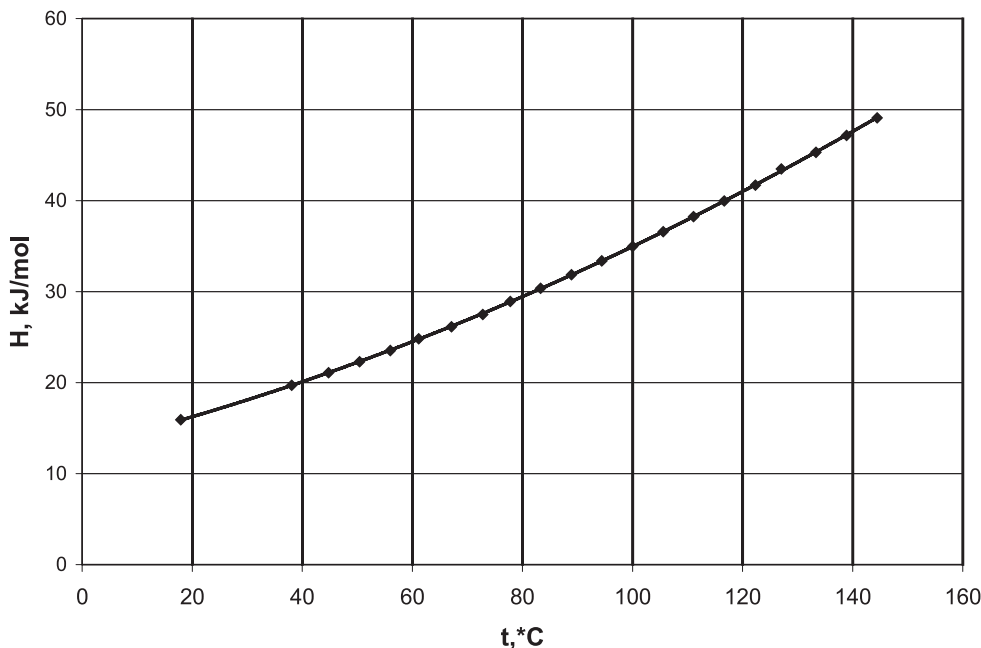


Рис. 2 Залежність зміни інтегральної теплоти розчинення цукру від температури по експериментальним даним роботи [11]. ($\Delta H=12,94282+0,15134t+6,8735310^{-4}t^2$; (кДж/моль), $R^2=1,0$);

Крім того в літературі по цукровій промисловості практично відсутня інформація по розкриттю самого поняття «теплота розчинення цукрози». В той же час у фізико-хімічній науці існують кілька понять цього терміну. Інтегральна теплота розчинення – під якою розуміється тепло, яке витрачається при розчиненні одного моля цукрози в безкінечно великій кількості води, та диференційна теплота, яку потрібно витратити при розчиненні одного моля цукрози у вже майже готовому розчині [14]. В довідниках як правило наводяться дані про інтегральну теплоту розчинення. У нашому випадку ми використали експериментальні дані, наведені в роботі [11], які нами відповідним чином оброблені в результаті чого отримали інтегральну теплоту розчинення цукрози $\Delta_1 H_{\text{ip}}$) (табл. 2). Враховуючи отри-

при t=60*С, 7000 кал/кг - теплоємність умовного палива. Отримаємо витрати тепла на розчинення цукру $Q= (6000 \cdot 0,15) \cdot 0,6 \cdot 71,57 = 38647,8 \cdot 10^3$, (кДж/кг). При стандартній величині енергоємності умовного палива 7000 кал/кг витрати умовного палива можуть скласти: $38647,8 \cdot 10^3 / 7000$ (29274 кДж/кг=1320.21 кг/добу. (1,32 тонн/добу). Вважаємо, що ці витрати важливо враховувати при складанні теплового балансу заводу.

З використанням формули Вант-Гоффа, уточненої Вільямсоном [5], яка має наступний вигляд (3), визначили диференційну теплоту розчинення цукрози ($\Delta_d H_p$, кДж/моль):

$$\Delta_d H_p = RT \left\{ \frac{dm}{dT} \right\}_{\text{нас}} \left[\left(\frac{\partial \ln \gamma_{01}}{\partial m} \right)_T + \left[\frac{1}{m} \right]_{\text{нас}} \right] \quad (12)$$

Вихідні дані та результати розрахунку диференційної теплоти, яка витрачається при розчиненні моля цукрози в майже насиченому розчині

T, *C	СВ _{нас} , % [11]	m мол/кг	γ_{01}	$\Delta_d H_p$ кДж/мол	$\Delta_1 H_{ip}$ кДж/кг	$\Delta_1 H_{ip}$ кДж/мол	$\Delta_n H_{ip}$ кДж/мол
20	66,92	5,01	2,831	8,571	47,46	16,24	-802,6
25	67,72	6,13	2,813	9,621	50,12	17,16	-801,7
30	68,5	6,99	2,796	10,672 (10,46)[16]	51,73	18,10	-800,7
40	70,33	6,325	2,853	14,232	58,71	20,10	-798,7
50	72,33	7,634	2,953	15,925	64,93	22,23	-796,6
60	74,43	8,504	3,117	18,840	71,57	24,50	-794,3
70	76,53	9,558	3,306	21,454	78,60	26,91	-791,9
80	78,74	10,819	5,554	24,285	86,03	29,45	-789,4
90	89,85	12,334	5,789	26,086	94,40	32,31	-786,5
100	82,87	14,133	-	-	102,11	34,95	-783,9

Де: R - газова постійна, (8,32 Дж/г-моль, град.). T - температура, *K, m - концентрація цукрози в насиченому розчині, (мол/кг), γ_{01} - моляльний коефіцієнт активності цукру.

Враховуючи важливість отриманих результатів розрахунку по формулі (12) вважаємо потрібним навести вихідні дані та результати розрахунку у вигляді таблиці

В таблиці 2 приведена наступна інформація $\Delta_d H_p$ диференційна теплота розчинення цукру, отриманої по формулі Вільямсона [5]. $\Delta_1 H_{ip}$ - Інтегральна теплота розчинення цукру, отриманої по експериментальним даним наведеним в роботі [11]. Для визначення величини енергії сублімації ΔH_{cy6298} існують кілька підходів. Наведемо основні напрямки розрахунків енергії сублімації по енергії зв'язків між елементами, з яких складається молекула цукрози [17]. Методом визначення енергії як різниці між енергією випаровування та плавлення цукрози. Як було подано вище, нами використаний третій метод: по різниці енергій утворення цукрози у вигляді газу та кристалу (формула 11) [17]. Якщо прийняти, що стандартна енергія утворення цукрози складає у твердому стані $\Delta_f H_{298}^0 = -531,1$ ккал/моль (-2221,06 кДж/моль) [18], а енергія утворення гіпотетичної цукрози у вигляді газу складає $\Delta_f H_{298}^0 = 335,3$ ккал/моль (-1402,23 кДж/моль), розрахованої з використанням формули Гесса [17]. Використавши формулу (11), отримуємо величину витрат енергії на сублімацію цукрози, яка становитиме $\Delta_{cy6} H_{298}^0 = 818,84$ кДж/моль (195,8 ккал/моль). Враховуючи переділ коливальних температур які розглядаються, можемо прийняти

її незмінною. Використавши формулу (10) можемо отримати величину енергії гідратації яка для стандартних умов складає $\Delta_n H_{ip} = -191,7$ ккал/моль (-801,7 кДж/моль) (таблиця 2).

Таким чином, якщо зробити висновок по результатах проведеної роботи то можна сказати, по перше, визначена величина внутрішньої енергії кристала цукрози, яка зменшується при збільшенні температури (таблиця 2). При складанні теплового балансу цукрового заводу, потрібно враховувати витрати палива на розчинення продуктових цукрів. Зроблена оцінка величини константи рівноваги реакції гідратації та показано, що відносно низька величина енергії гідратації цукрози забезпечує ефективну гідратацію цукрози при підвищенні температури. ■

Список використаних джерел

1. Буравлева В.И. Зубченко А.В. Олейникова А.Я. К вопросу гидратации сахаров //Известия ВУ-Зов, Пищевая Технология. - 1977. - №5. - С. 12.
2. Харин С.Е. Сорокина Г.С. Книга А.А. Степень гидратации сахарозы в водносахарном растворе. Из.вузов, П.Т. - №4. - 1973. - С. 75.(Метод - давлене паров над раствором).
3. Бурдукова Р.С., Даденкова М.Н. Некоторые физико-химические свойства растворов сахарозы. //Сб. Пищевая промышленность/ 1971. - Вып. 12. - С. 20-24.
4. Рудаков А.М. Сергиевский В.В. Гидратация неэлектролитов в бинарных водных растворах// Журнал физической химии. - Т 84. - №10. - 2010. - С. 1876.

5. Willjamson A. The exact calculation of heat of solution from solubility //Transaction of the Faraday Society / - v. 40. - Part10. - 1944. - P. 426.
6. Scatchard G. The hidratation of sucrose in water solution as calculated from vapour pressure measerments. //the Journal of the American Chemical Society/.-v. 63. - 1921. - P. 2406.
7. Мищук Р.Ц., Липец А.А. Степень гидратации сахарозы в водном растворе. Сб. Пищевая промышленность. 1991. - №35. - С. 40.
8. Ахумов А.Г. Гидратация сахарозы в растворе. // Журнал прикладной химии/ Т 48. вып.2. - С. 458.
9. Пасынский А.Г. //Сольватация не электролитов/ Журнал физической химии. Т. XX. - №91046. - С. 981.
10. Dodson A.G. Saturation solubilities of sugar systems //Scientific and technical surveys. № 84, вып. 5. - 1975.
11. Norrish R.S // Selected Tables of Physical Properties Sugar Solutions.-Scientific and Thecnical Surveys. - 1967. - July. - №51. - table XX 111. - P. 44.
12. Бесков С.Д. //Технико-химические расчеты. - Высшая школа. - 1962.- 468 с.
13. Сагадаев Е.В., Гизмадеев Х.Х., Барабанов В.П. Энтальпия образования и сублимации аминокислот //Журнал Физической химии / Т. 84. - №2. - 2010. - С. 260.
14. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. Мир. - 1984. - 385 с.
15. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. 1983. - 384 с.
16. Принципы технологии сахара. (под ред П. Хонига). Пищепромиздат. -1961. - 385 с.
17. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий// ВШ. 1974. 288 с.
18. Levenspil O. Chemical rtaction engeering/- Habana(Куба) - 1972. - 502 p.
19. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Изд.ВШ. - 1978. - 378 с.
20. Дж.Гордон. - Органическая химия растворов электролитов. - Химия. - 1970. - 538 с.

Мищук Ромуальд Цезарович



14 вересня 2017 року цукрова галузь втратила видатного працівника, доктора технічних наук, провідного наукового співробітника, визнаного спеціаліста з технології та обладнання цукрового виробництва - Мищука Ромуальда Цезаровича.

Народився Мищук Ромуальд Цезарович у місті Хмельницькому. Він розпочав свою трудову діяльність у 1954 році на Гніванському цукровому заводі мотористом. У 1956 році вступив до Київського технологічного інституту харчової промисловості (КТІХП), після закінчення якого прийшов працювати на Гніванський цукровий завод начальником зміни. У 1963 році Р.Ц. Мищук вступив до аспірантури при кафедрі цукристих речовин КТІХП, захистив кандидатську дисертацію на тему «Исследование технологии очистки мелассы электродиализом с ионитовыми мембранами».

Здобувши науковий ступінь кандидата наук Ромуальд Цезарович прийшов працювати до Всесоюзного науково-дослідного інституту цукрової промисловості (ВНДІЦП), де пропрацював на посадах старшого інженера, молодшого наукового співробітника, завідувача групи, завідувача сектору, старшого наукового співробітника. У 1975–1978 роках працював на Кубі в Науково-дослідному інституті цукрової промисловості після чого знову повернувся до ВНДІЦП.

У 1993 року Ромуальд Цезарович захистив докторську дисертацію на тему «Разработка физико-химических основ интенсификации процессов переработки сахара-сырца». Наукові дослідження Р.Ц. Мищука спрямовані на вивчення проблем мелясоутворення, очищення меляси електродіалізом, виробництва глютамінової кислоти, перероблення цукру-сирцю на цукрових і рафінадних заводах, застосування на рафінадних заводах нових адсорбентів. У творчому доробку Р.Ц. Мищука близько 130 друкованих наукових праць, у тому числі 2 винаходи.