

2/5

O STRUKTURZE KOLOIDÓW SOKU BURACZANEGO

R. KOHN, Z. KOHNOVÁ

Instytut Chemii Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława

Kierownik naukowy: Prof. dr J. Vašátko

Dla określenia struktury skoagulowanych koloidów konieczne było przede wszystkim zmierzenie objętości cząstek błota wraz z ich otoczkami hydratacyjnymi. Łączną objętość uwodnionych cząstek błota oznaczaliśmy tzw. metodą wskaźnikową i metodą konduktometryczną według Frickego. Przez połączenie obu metod mogliśmy wyznaczyć czynnik „X” w równaniu Frickego i w ten sposób stwierdzić, czy cząstki zawiesiny mają kształt kulisty, czy anizometryczny.

Problem ten rozwiązywaliśmy również posługując się analizą matematyczną, badając objętość cząstek po sedymentacji w polu grawitacyjnym i w wirówce oraz objętość uwodnionych cząstek. Rozważania teoretyczne oparliśmy o badanie różnych konfiguracji przestrzennych kul i elipsoid.

Przez pomiary sedymentacji i ściśliwości błota w wirówce o przyspieszeniach odśrodkowych od 1 do 19 000 g mogliśmy określić, czy anizometryczne cząstki mają kształt wyraźnie podłużny czy też kształt płytek, soczewek itp.

Za pomocą wiskozymetru rotacyjnego wykonano pomiary reologiczne. Pomiary te oraz obserwacje sedymentacji w wirówce pozwoliły ustalić sposób grupowania się cząstek w agregaty błotne oraz ocenić siły kohezji łączącej je wzajemnie.

Obecny stan badań

Na podstawie uzyskanych wyników wyciągnięto następujące wnioski.

1. Koloidy soku buraczanego skoagulowane pod działaniem $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ tworzą anizometryczne cząstki o znacznie wydłużonych kształtach. Mogą one być podobne do pałeczek, nitek lub wydłużonych elipsoid obrotowych.

2. Pierwotne cząstki wraz z otoczkami hydratacyjnymi zajmują stosunkowo małą objętość około 0,3—0,4 procent objętości zależnie od jakości soku dyfuzyjnego.

3. Z tych cząstek pierwotnych tworzą się luźne agregaty. Struktura agregatów polega przede wszystkim na mechanicznym splątaniu podłuż-

nych cząstek pierwotnych, natomiast siły kohezji grają tu rolę drugorzędną.

Łączna objętość pierwotnych uwodnionych cząstek błota i ich kształt są takie same w sokach po momentalnej i po progresywnej defekacji wstępnej i to niezależnie od metody defekacji. Agregaty błotne soków po momentalnej i progresywnej defekacji wstępnej różnią się przede wszystkim przestrzennym ułożeniem cząstek pierwotnych.

Podczas momentalnej defekacji wstępnej koagulacja koloidów soku buraczanego zachodzi jednorazowo. Wskutek tego powstaje mieszanina splecionych cząstek pierwotnych bez jakiegokolwiek określonej orientacji przestrzennej. Sieć agregatów jest bardzo luźna. Przeciwnie, podczas progresywnego nawapniania koagulacja koloidów przebiega stopniowo. Pierwsze wytrącone cząstki służą jako ośrodki, na których odkładają się następne. Dzięki temu cząstki są w agregatach uporządkowane.

5. Znaczenie, które mają ośrodki koagulacji dla stworzenia bardziej zwartej struktury skoagulowanych koloidów, udowodniliśmy za pomocą doświadczenia modelowego z recyrkulacją cząstek węglanu wapniowego.

Recyrkulacja węglanu wapnia wywiera większy wpływ na sedymentację i filtrację błota tylko wtedy, gdy węglan dodaje się do soku dyfuzyjnego, to jest jeszcze przed rozpoczęciem koagulacji. Kryształki węglanu wapniowego działają wtedy jako ośrodki koagulacji i otrzymuje się agregaty o zwartej strukturze.

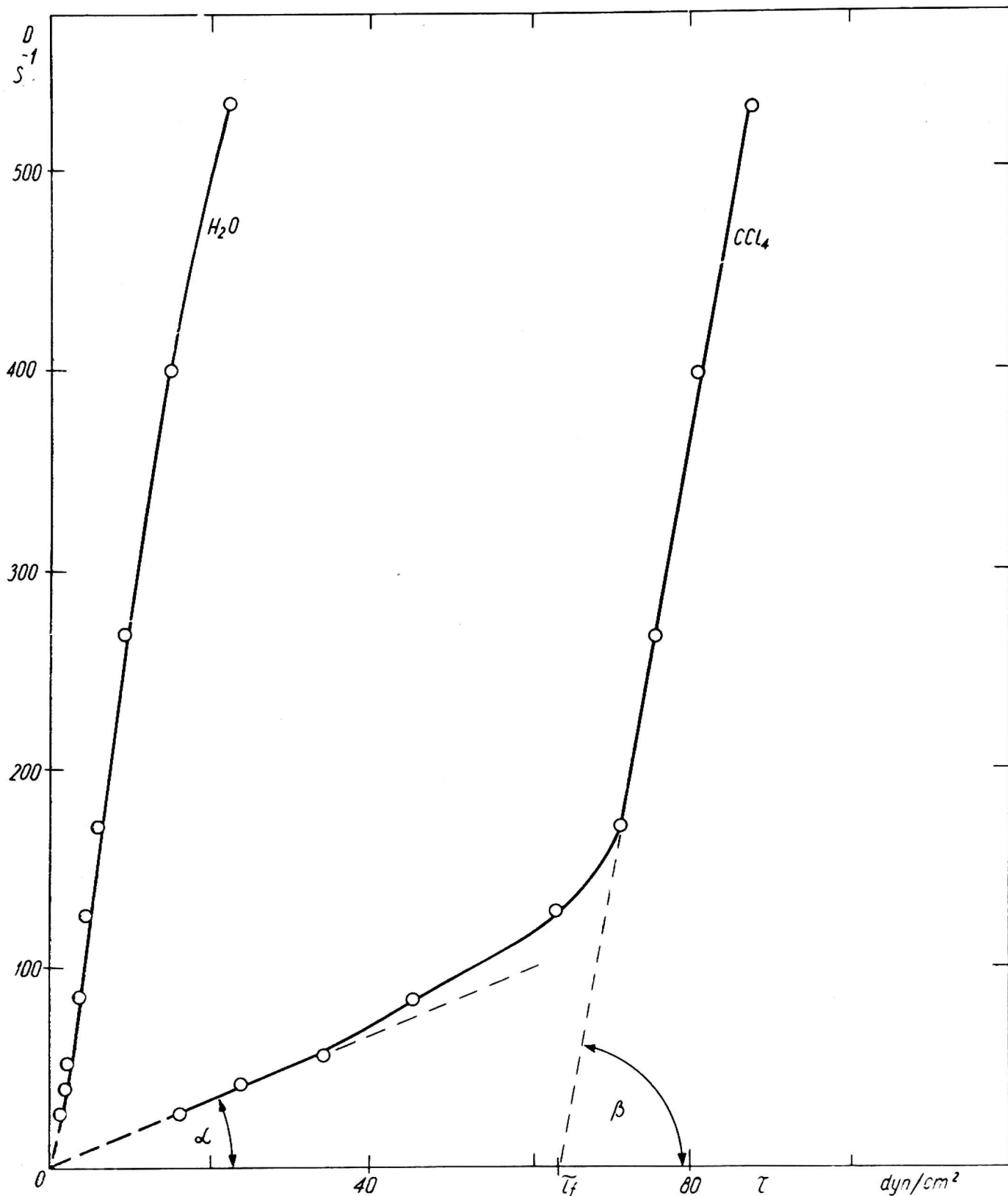
Jeżeli jednak dodaje się węglan wapniowy dopiero po defekacji wstępnej, to działanie jego jest mało skuteczne, ponieważ gorsza struktura agregatów nie da się już zmienić działaniem wprowadzonego za późno węglanu wapniowego.

6. Otrzymane wyniki zgadzają się z pierwotnymi poglądami Dědka i Vašátky na koagulację koloidów soku buraczanego w tzw. metastabilnej strefie koagulacji, która istnieje podczas progresywnej defekacji wstępnej. Wyniki nasze łącznie z wnioskami z prac Tibenskiego pozwalają jednak skorygować późniejsze poglądy na tzw. stabilizację koloidów. Według tych poglądów różnice między progresywną i momentalną defekacją wstępną miały jakoby polegać na różnicach w wymianie jonów i w hydratacji wytrąconych koloidów.

Badania reologiczne

Jedną z metod, jakie zastosowaliśmy do badań struktury skoagulowanych koloidów, było badanie reologicznych właściwości zawiesin za pomocą wiskozymetru rotacyjnego. Metoda ta nadaje się bardzo dobrze do obserwowania agregacji zawiesin soku saturacyjnego, a także agregacji cząstek węglanu wapniowego w roztworach sacharozy.

Przed wszystkim należało ustalić parametry najbardziej przydatne do oceny agregacji. Agregację obserwowano najpierw na modelowych zawiesinach węglanu wapniowego w rozpuszczalnikach organicznych, jak czterochlorek węgla, chloroform, alkohol metylowy i woda, przy czym otrzymano zawiesiny o różnym stopniu agregacji. Jak wykazano, do odpowiednich kryteriów agregacji należą: początkowa szybkość sedimentacji,

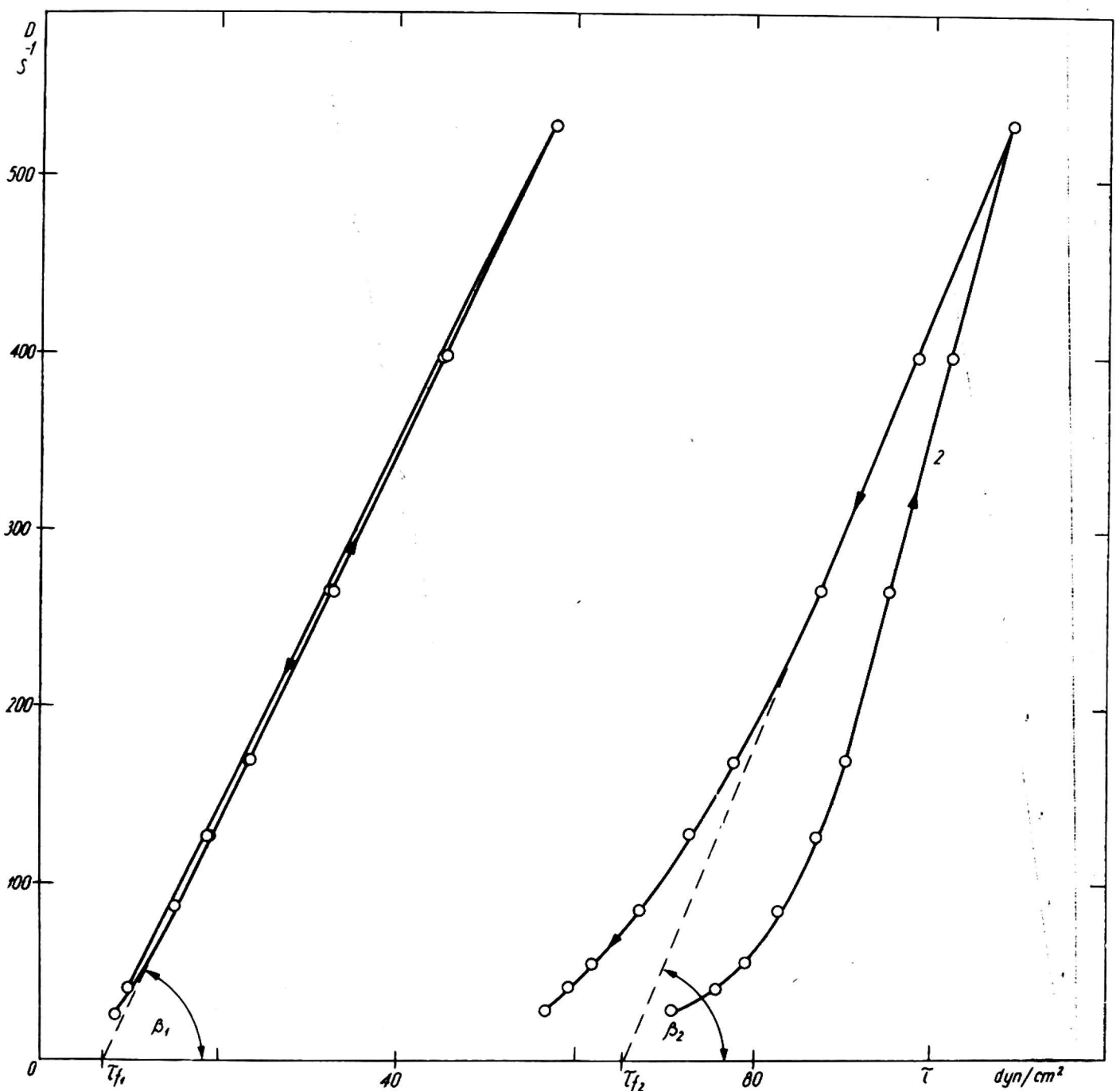


Rys. 65. Reogramy zawiesin CaCO_3 o różnym stopniu agregacji: D — gradient prędkości, τ — naprężenie styczne

ciężar właściwy osadu po sedymentacji, ściśliwość osadu, stała k' według Yoshioka i współpracowników, oraz reologiczne właściwości zawiesin. Badano zależność tych kryteriów od stopnia agregacji i ich wzajemne korelacje. Tu omówię jedynie właściwości reologiczne agregatów, które obserwowaliśmy w zawiesinach o stężeniu od 15 do 30 g/100 ml.

Jeżeli graficznie przedstawić zależność między naprężeniem τ a gradientem prędkości D w badanej zawieszynie, otrzymamy tak zwane krzywe ciekłości.

Na wykresie (rys. 65) pokazano krzywe ciekłości zawiesin węglanu wapniowego o różnym stopniu agregacji cząstek. Układ węglan wapniowy — woda wykazuje najmniejszy stopień agregacji, układ węglan wap-



Rys. 66. Reogramy zawiesin $CaCO_3$ w roztworze sacharozy (1) oraz w roztworze sacharozy z dodatkiem 0,001% polielektrolitu (2). Stężenie 28 g $CaCO_3$ w 100 ml, alkaliczność 0,04 g $CaO/100$ ml

niowy — czterochlorek węgla — największy stopień. Krzywe ciekłości mają przebieg typowy dla tzw. układów pseudoplastycznych. Jako kryteria agregacji wzięto: dynamiczną granicę ciekłości f obliczoną z wartości τ_f , lepkość η_0 (czyli $\text{ctg } \alpha$), która charakteryzuje układy o nienaruszonej strukturze, oraz lepkość η_m^* (czyli $\text{ctg } \beta$ według Bingham'a). Wielkości te były zgodne z innymi kryteriami agregacji, o których już mówiłem.

W wypadku zawiesin węglanu wapniowego w roztworach cukru odznaczających się wysokim stopniem dyspersji krzywe ciekłości odpowiadają krzywym w układach Bingham'a, a lepkości η_0 nie da się już oznaczyć.

Dla przykładu, w jaki sposób metoda ta może być zastosowana do badania agregacji cząstek, przedstawiono na rys. 66 krzywe ciekłości zawiesin węglanu wapniowego w czystym roztworze cukru i z dodatkiem polielektrolitu. Węglan wapniowy otrzymano przez saturację roztworu wapniowo-cukrowego do alkaliczności 0,02% CaO. Dodatek polielektrolitu, mianowicie polimetakrylanu sodowego, wynosił 0,001%.

Jak widać z reogramu, w obu wypadkach mamy do czynienia z układami plastycznymi typu Bingham'a. Różnią się one znacznie między sobą wartościami dynamicznej granicy ciekłości f , stanowiącej właśnie kryterium sił agregacji. Wartości η_m^* różniące się tylko o 20% dowodzą, że przy poruszeniu zawiesiny agregaty utworzone pod działaniem polielektrolitu zostały zniszczone. W stanie ruchu oba układy zachowują się jednakowo.

W miarę zwiększania gradientu szybkości, przy krótkotrwałym mieszaniu struktura zawiesin zmienia się nieznacznie i krzywe wstępujące reogramów są zbliżone do krzywych zstępujących. Można więc wnosić, że niezależnie od dodatku polielektrolitu agregacja i dezagregacja są procesami odwracalnymi. Gdyby struktura agregatów utworzona pod wpływem polielektrolitu była zniszczona przez mieszanie w sposób nieodwracalny, wtedy gałąź zstępująca krzywej w obecności polielektrolitu musiałaby być identyczna z krzywą zstępującą układu bez dodatku polielektrolitu. Wynika więc z tego, że dodatek polielektrolitu pociąga za sobą trwałe zwiększenie tych sił, które powodują agregację cząstek.

LITERATURA

1. R. Kohn, J. Vašátko, Z. Kohnová: Chem. Zvestí, **12**, 163 (1958); Listy cukrovar. **74**, 221 (1958).
2. R. Kohn: Chem. Zvesti, **15**, 81 (1961).
3. R. Kohn, Z. Kohnová: Int. Sugar J. **63**, 79, 106, 170, 204 (1961); Listy cukrovar. **77**, 203, 224 (1961).
4. R. Kohn: Kolloid-Z. **174**, 50, 59 (1961).