

FIZYKOCHEMICZNE BADANIA PRZYCZYN POWSTAWANIA MELASU

Nina Pawłowna Silina

Moskiewski Instytut Technologiczny Przemysłu Spożywczego
Moskwa, ZSRR

ROLA ZWIĄZKÓW BINARNYCH SACHAROZY Z SOLAMI

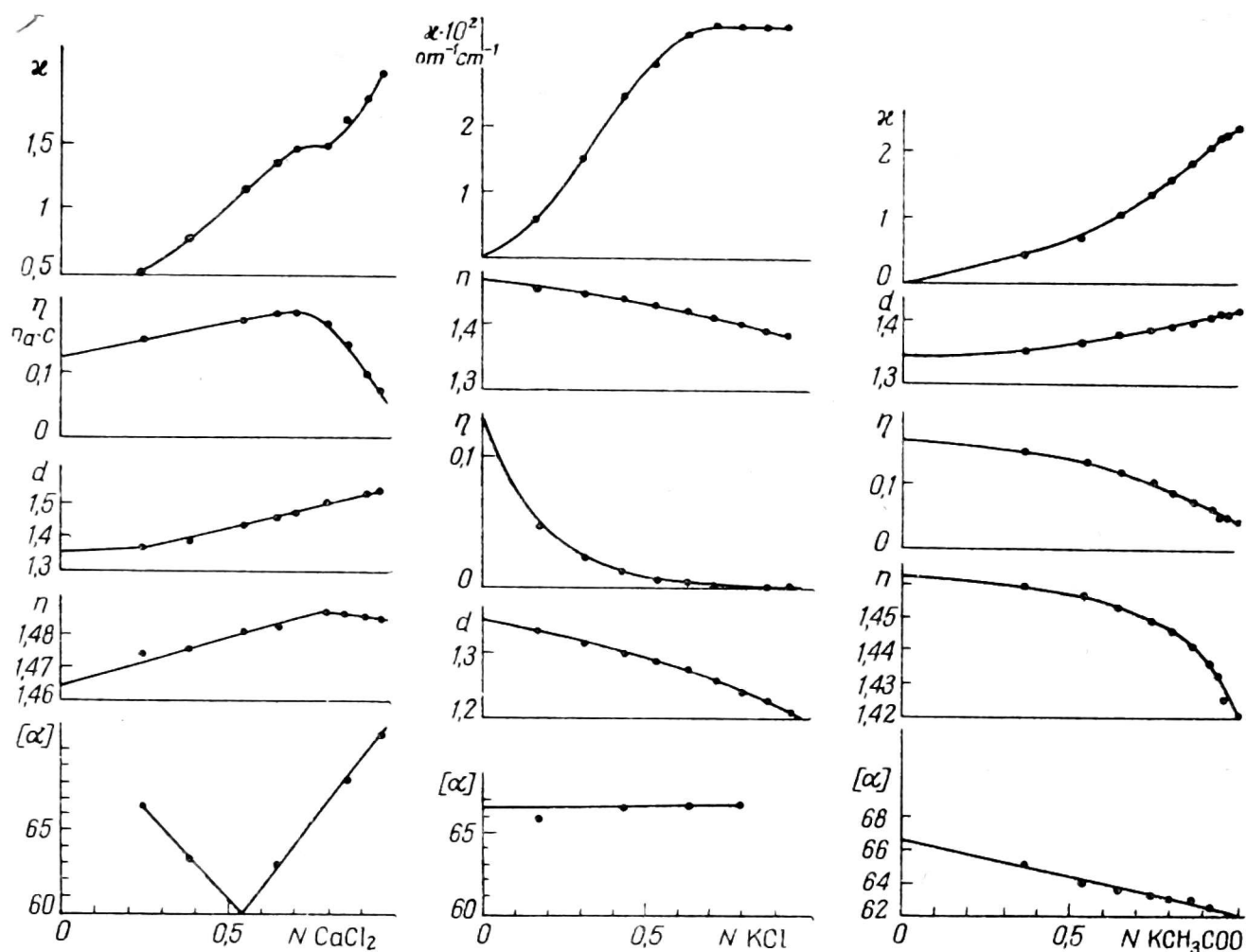
Jednym z celów pracy było badanie wzajemnego oddziaływania chemicznego sacharozy z rozpuszczonymi solami z punktu widzenia wpływu na rozpuszczalność sacharozy.

Konieczne było wyjaśnienie, czy istnieją binarne związki sacharozy z solami w roztworze i czy zdolność melasotwórcza soli polega tylko na ich interakcji z sacharozą. Powstawanie nowych związków chemicznych można prześledzić metodami fizykochemicznymi, badając zmiany własności fizycznych roztworów, jakie towarzyszą zmianom ich stężenia.

Na rys. 1—3 przedstawiono zmiany konduktancji elektrolitycznej, lepkości, gęstości, współczynnika załamania światła i skręcalności właściwej roztworów zawierających sacharozę i jedną z soli: chlorek wapniowy, chlorek potasowy i octan potasowy. Ostre załamania i przegięcia krzywych na rys. 1 dowodzą, że chlorek wapniowy tworzy z sacharozą trwały związek chemiczny. Podobnie — choć mniej wyraźne — zmiany otrzymano w przypadku roztworów zawierających chlorek sodowy i węglan potasowy.

Płynny przebieg zmian własności roztworów przedstawiony na rys. 2 i 3 świadczy, że chlorek potasowy i octan potasowy nie tworzą nowych związków z sacharozą.

Jeżeli porównać zdolność soli do tworzenia binarnych związków z sacharozą i ich melasotwórczość (wg Silina), to łatwo stwierdzić, że nie ma między nimi ścisłego powiązania. Chociaż interakcja chlorku wapniowego z sacharozą jest wyraźna, to jednak ta sól jest słabym melasotworem. Sole potasowe są silnymi melasotworami, natomiast wzajemne oddziaływanie z sacharozą zaobserwowano tylko w przypadku węglanu potasowego.



Rys. 1. Konduktancja κ , lepkość η , gęstość d , współczynnik załamania światła n oraz skręcalność optyczna $[\alpha]$ roztworów sacharozy z dodatkiem różnych ilości CaCl_2

N — udział molowy soli w suchej substancji roztworu

Rys. 2. Konduktancja κ , lepkość η , gęstość d , współczynnik załamania światła n oraz skręcalność optyczna $[\alpha]$ roztworu sacharozy z dodatkiem różnych ilości KCl

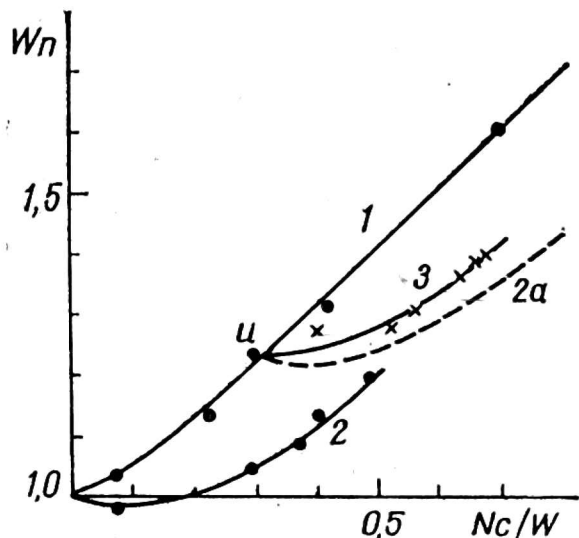
N — udział molowy soli w suchej substancji roztworu

Rys. 3. Konduktancja κ , lepkość η , gęstość d , współczynnik załamania światła n oraz skręcalność optyczna $[\alpha]$ roztworu sacharozy z dodatkiem różnych ilości octanu potasu

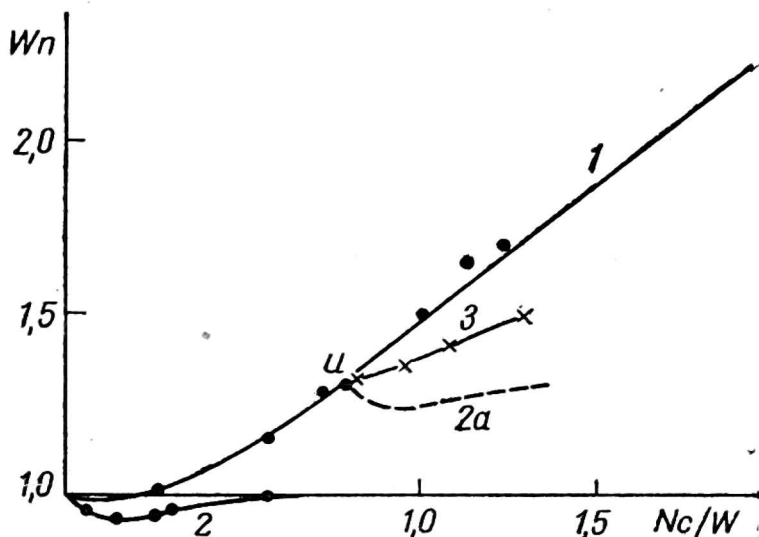
N — udział molowy soli w suchej substancji roztworu

WPLYW DODATKU DWÓCH SOLI

Dla zbadania aktywności wpływu dwóch soli na rozpuszczalność sacharozy wykonano doświadczenia z nasycaniem sacharozą roztworów zawierających dodatek jednej lub dwóch soli. Na rys. 4 przedstawiono zmiany współczynnika nasycenia (Wn) w zależności od wartości stosunku niecukru do wody (Nc/W). Krzywa 1 obrazuje rozpuszczalność sacharozy w obecności węgla potasowego, a krzywa 2 w obecności chlorku potasowego. Do roztworu o składzie odpowiadającym punktowi n dodawano różne ilości KCl i nasycano roztwór sacharozą. W ten sposób otrzymano



Rys. 4. Współczynniki nasycenia różnych roztworów sacharozy i soli potasowych w zależności od wartości stosunku Nc/W (objaśnienie w tekście)

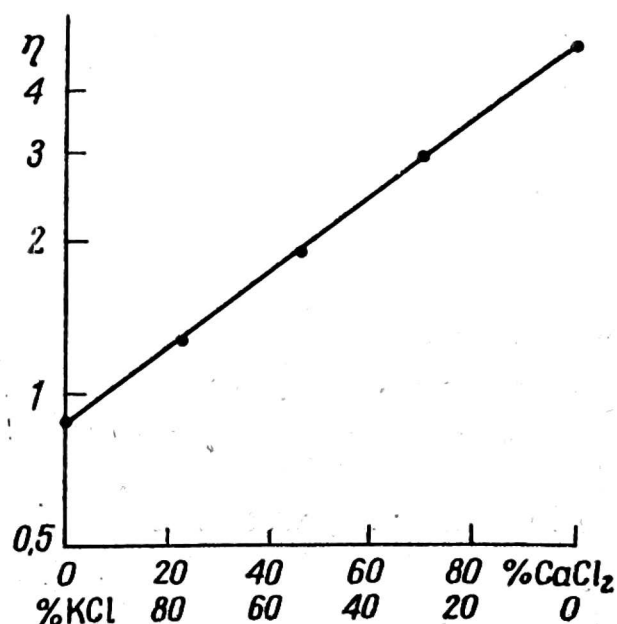


Rys. 5. Współczynniki nasycenia różnych roztworów sacharozy zawierających sole potasowe i sodowe (objaśnienie w tekście)

krzywą 3 odpowiadającą roztworom zawierającym dwie sole. Gdyby działanie soli na rozpuszczalność sacharozy było addytywne, wówczas krzywa 3 przebiegałaby równoległe do krzywej 2. Obie linie można by połączyć przenosząc początek krzywej 2 do punktu n (krzywa 2a). Jak widać, krzywa 3 nie pokrywa się z krzywą 2a, chociaż leżą one blisko siebie.

Podobne wyniki otrzymano z roztworami zawierającymi mieszaninę $NaCl$ i K_2CO_3 . Na rys. 5 przedstawiono wyniki badania mieszaniny $NaNO_3$ i octanu potasowego. Rozbieżności krzywych są bardzo wyraźne. Dane te prowadzą do wniosku, że wpływ soli na rozpuszczalność sacharozy nie jest ściśle addytywny.

Pomiary lepkości wykazały, że wielkością addytywną jest logarytm lepkości roztworów zawierających sole. Rysunek 6 przedstawia w skali



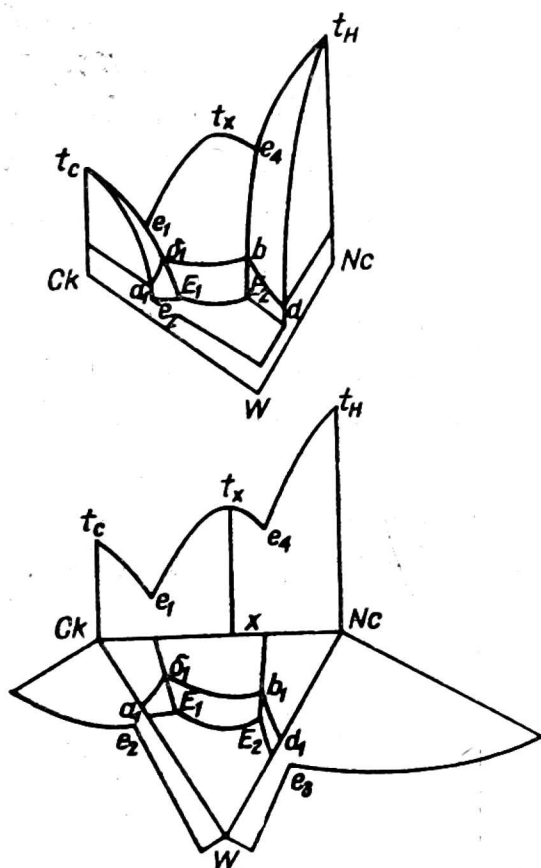
Rys. 6. Lepkość 70% roztworu sacharozy z dodatkiem KCl i $CaCl_2$

logarytmicznej zmiany lepkości roztworów zawierających sacharozę i sole: KCl i CaCl_2 . Na osi odciętych przedstawiono stosunek ilościowy obu soli do ich sumy. Roztwór zawierał 10% soli i 70% sacharozy. Punkty wynikające z pomiarów własności roztworów o różnym stosunku obu soli układają się na prostej.

WYKRES FAZOWY

Rysunek 7 przedstawia wykres fazowy trójskładnikowego układu: woda—sacharoza—niecukier. Z wykresu wynika istnienie binarnego związku sacharozy z niecukrem. Skład tego związku odpowiada punktowi x a zakres jego krystalizacji obejmuje powierzchnię $e_1 t_x e_4 E_2 E_1$.

Procesy cukrownicze charakteryzują się nadmiarem sacharozy w czasie krystalizacji. Skład nasyconych roztworów przedstawia obszar $t_e e_1 E_1 e_2$. Przy dowolnym przebiegu procesu (chłodzenie, zagęszczanie) można otrzymać tylko roztwory nasycone sacharozą i niecukrem, czyli punkt



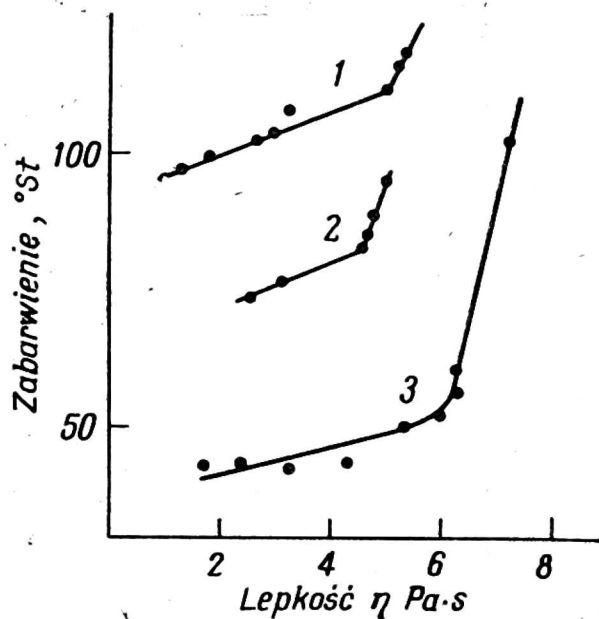
Rys. 7. Wykres fazowy układu: woda-sacharoza-niecukier

eutektyczny E_1 . W żadnych warunkach, prowadząc krystalizację sacharozy, nie można otrzymać roztworu zawierającego tylko wodę i związek binarny o składzie x . Jeżeli roztwór o składzie objętym obszarem $t_c e_1 E_1 e_2$ nie krystalizuje ani przy chłodzeniu, ani przy odparowaniu wody, to nie znajduje się w stanie równowagi. W normalnych warunkach proces krystalizacji powinien przebiegać aż do osiągnięcia punktu eutektycznego E_1 . W warunkach przemysłowych osiągnięcie tego punktu jest nierealne,

ponieważ wymagałoby zbyt głębokiego ochłodzenia, a także niecelowe, ponieważ krystalizowałyby mieszanina różnych związków. Mieszanina różnych związków krystalizowałaby też z roztworów odpowiadających linii $e_1 E_1$. We wszystkich innych przypadkach krystalizowałaby sacharoza z ewentualnie okludowanymi niecukrami.

LEPKOŚĆ NORMALNA MELASU

Celem określenia lepkości normalnej melasu prowadzono obserwacje w wielu cukrowniach. Pobierano próbki mączki ostatniego rzutu i melasu. Oddzielanie melasu trwało 10 minut. W próbkach oznaczano zabarwienie mączki, lepkość, temperaturę i zawartość suchej substancji odcieku. Na rys. 8 przedstawiono zabarwienie mączki w zależności od lepkości oddzielonego odcieku. Krzywa 2 dotyczy wirówek typu Westona. Załamanie krzywej dowodzi, że przy lepkości przekraczającej 4,5 Pa.s melas nie nadąży przesączać się przez warstwę cukru i zabarwienie mączki silnie wzrasta. Zgadza się to z wynikami badań Silina, który zaproponował uznać wartość 44 puazy za lepkość normalną melasu dla wirówek starszych typów. Krzywa 3 odnosi się do szybkobieźnych wirówek APN. Załamanie krzywej następuje po przekroczeniu lepkości około 6,5 Pa.s.



Rys. 8. Zabarczenie mączki w zależności od lepkości odwirowanego odcieku
1 — wirówka BMA, 2 — wirówka Westona,
3 — wirówka szybkobieźna APN

Tę lepkość melasu przyjąć można za lepkość normalną w wirówkach szybkobieźnych. Podobną wartość otrzymano też w wirówkach firmy Sangerhausen. Krzywa 1 dotyczy wirówek BMA z czasem oddzielania odcieku 5 min. Przy tak krótkim etapie wirowania tylko melas o lepkości 5 Pa.s nadąży oddzielić się od cukru.

Przedstawiony sposób wyznaczania lepkości normalnej melasu jest rozwinięciem metody Silina.

Н. П. Силина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН МЕЛАССОБРАЗОВАНИЯ В САХАРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Резюме

Исследовали физические свойства трехкомпонентных систем: вода—сахароза—несахар. Установлено, что сахароза образует частично диссоциированные соединения с хлоридами кальция и натрия и с карбонатом калия. Не обнаружено новых соединений в растворах содержащих хлорид и ацетат калия.

Исследовали аддитивность влияния двух солей на растворимость сахарозы и на вязкость растворов сахарозы.

Рассмотрена фазовая диаграмма системы: вода—сахароза—несахар. Установлено, что а) конечная, некристаллизующаяся меласса является неравновесным раствором. Ее состав зависит от способа проведения процесса, б) конечная меласса не может содержать в растворе только двойное соединение несахара и сахарозы.

Предложен новый метод определения нормальной вязкости мелассы, являющийся дальнейшим развитием метода профессора П. М. Силина.

N. P. Silina

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH OF THE REASONS OF MOLASSES FORMATION IN THE SUGAR PRODUCTION

Summary

Physical properties of three-component systems were investigated. It has been proved that sucrose forms partly dissociated compounds with calcium chloride, sodium chloride and potassium carbonate. In sucrose solutions containing chloride and potassium acetate no new chemical compounds have been found.

The problem of an additive influence of two salts on the sucrose solubility and on the viscosity of sucrose solutions was investigated.

The analysis of the phase diagram of the three-component system: water-sucrose-nonsugar, has shown as follows: a) final molasses is not an equilibrium solution; its composition depends on the method of conducting the process, b) final molasses cannot contain only double compounds of sucrose and nonsugar in the solution.

A new method of determining the normal viscosity of industry molasses is suggested. It should be stressed that this method is the further continuation of P. M. Sillin's method.