

Termodynamické rovnováhy v roztoku sacharózy z hľadiska cukrovarníckej technológie

L. ZÁVODSKÝ

1. Súčasný stav a diskusia k doterajším názorom

Úlohou čistenia štiav je vytvoriť priaznivé podmienky pre ďalšie technologické procesy. Čistiaci proces možno potom posudzovať podľa viacerých kritérií. Kvalita čistiaceho procesu sa hodnotí podľa množstva odstránených necukrov z difúznej štiavy, ktoré definuje rozdiel sušiny a obsahu polarizačného cukru (sacharózy). Necukry v štave tvoria viaceré zložky, ktorých dôležitosť pre cukrovarnícku technológiu je veľmi rozdielna. Preto pri detailnejšom štúdiu čistiaceho procesu nemôžeme pokladať za absolútne hodnotiace kritérium pre kvalitu štiavy množstvo odstránených necukrov v súčte, ani zaužívaný kvocient, ktorý pri predpokladanej konštantnej hodnote polarizačného cukru je matematickou funkciou množstva necukrov. Zloženie necukrov sa sleduje kvôli požiadavkám technologických procesov nasledujúcich po čistení štiav, požiadavkám na kvalitu a množstvo finálneho produktu, pretože množstvo jednotlivých zložiek necukrov individuálne ovplyvňuje každú z uvedených okolností. Okrem kvocientu čistoty sú najčastejšie sledovanými veličinami pri čistení štiav intenzita zafarbenia produktu, množstvo niektorých alkalických prvkov a zemín a redukujúce cukry (glukóza, fruktóza, termostabilita štiavy). Podľa nášho názoru by mal napríklad percentuálny obsah koloidov z celkového množstva necukrov po vyčistení štiavy viacej hovoriť o kvalite čistiacich procesov a schopnosti vyprodukovanej štiavy absolvovať ďalšie technologické procesy, čo môžeme dokázať tým, že ku koncu niektorých extrémne dlhých kampaní v mnohých prípadoch čistota vyčisteného produktu (kvocient ľahkej štiavy) je nižšia ako čistota vyťaženej štiavy na začiatku spracovateľského obdobia.

Čistenie štiavy je v tomto zmysle komplikovaný fyzikálnochemický a chemickoinžiniersky proces. Niekedy si tieto dva procesy, ak majú splniť očakávané požiadavky, navzájom protirečia.

Problematika čistenia štiav zahŕňa dve neodlučiteľné skupiny procesov:

- procesy epurácie a
- procesy oddelenia saturačného kalu.

Obidve skupiny sú nerozlučne späté a úspech vyčistenia šľavy závisí od úspechu každej skupiny procesov v každom stupni technológie čistenia šľav. Pozorujeme, že majú svoj smer, t. j. vždy po procese epurácie nasledujú procesy oddelenia saturačného kalu. Pre jeden stupeň technológie čistenia šľav potom platí, že ak obidve skupiny procesov majú vplyv na kvalitu výsledného produktu, úspech procesov oddelenia saturačného kalu závisí aj od kvality procesov epurácie, posudzovanej z hľadiska procesov oddelenia saturačného kalu. Keď pre takto zavedenú kvalitu bez ohľadu na to, či sa saturačný kal oddeľuje filtráciou, sedimentáciou alebo ich kombináciou, použijeme ako hodnotiace kritérium fyzikálnochemickú vlastnosť kalovej suspenzie, vyjadrujúcu schopnosť absolvovať proces oddelenia kalu, je jasné, že proces epurácie treba hodnotiť:

a) z hľadiska odstránenia popolovín, koloidov, zníženia farby a zavápnenia, prípadne tzv. termostabilnosti šľavy, t. j. z hľadiska pôvodnej alebo základnej funkcie čistenia šľav,

b) z hľadiska získania vhodných fyzikálnochemických vlastností kalovej suspenzie, t. j. z vedľajšej funkcie čistenia šľav odvodené z procesu oddeľovania kalu. Obidve kvality navzájom súvisia a sa ovplyvňujú.

Mechanizácia výroby v prvej polovici tohto storočia ovplyvnila technológiu oddeľovania saturačného kalu. Je prirodzené, že pre ťažkosti s mechanizáciou na filtroch bolo potrebné hľadať iný, vhodnejší proces ako je proces filtrácie, ktorý by pritom z hľadiska chemického inžinierstva takisto splnil technologické požiadavky oddeľovania saturačného kalu. Týmto procesom je sedimentácia. Citlivosť sedimentačného procesu na fyzikálnochemické vlastnosti kalovej suspenzie mala za následok intenzifikáciu epuračných metód.

Nadviazanie spôsobu oddeľovania kalu sedimentáciou na rozličné druhy vyvinutých epuračných metód malo v tom období istú nevýhodu. Je to najmä zdržanie šľavy v dekantéri a z toho vyplývajúce zhoršenie kvality šľavy. Od spôsobu riešenia tohto problému v jednotlivých štátoch závisel aj čas zdržania v dekantéroch. Vychádzalo sa pritom z toho, že na zosedimentovanie kalových častíc je potrebný predovšetkým čas a že odhliadnuc od kvality šľavy, je predimenzovanie dekantérov prospešné. Čas zdržania šľavy v dekantéroch uvádza tento približný prehľad: USA 120—180 min., socialistické štáty 100—150 min., západoeurópske štáty 40—50 min. Názory na riešenie tohto problému sú rôzne a menia sa v súčasnosti veľmi rýchlo [1—3]. Jeden spôsob je úplné vyradenie sedimentácie z procesu oddeľovania kalových častíc (zahusťovacie filtre), iný je skrátenie času sedimentácie. Úplnou mechanizáciou filtrácie na zahusťovacích filtroch sa dosiahlo skrátenie času zdržania a spoľahlivé oddelenie kalu. Tak ako pri sedimentácii však ostávalo vysladenie kalu úlohou rotačných filtrov. Tento vývoj smeroval predovšetkým ku skráteniu času sedimentácie zlepšovaním fyzikálnochemických vlastností kalovej suspenzie, a to úpravou epuračných liniek, iba čiastočne zdokonaľovaním konštrukcie dekantérov. Vzniká tak neprehľadné množstvo epuračných liniek, ktoré majú okrem základných epuračných úloh utvoriť štruktúru kalu vhodnú na ľahkú filtráciu a rýchlu sedimentáciu.

Úsilie zlepšiť úpravami epuračných liniek štruktúru kalu a zlepšiť tak priebeh i výsledok procesov filtrácie a sedimentácie, viedlo však aj k negatívnemu vplyvu na samu epuráciu. Zlepšenie štruktúry kalu značí okrem iného aj zníženie povrchu častíc uhličitanu vápenatého a tým aj zníženie adsorpčných

schopností. Podľa meraní z roku 1956 sa pri určitých technologických postupoch (simultánne čerenie a saturácia, recirkulácia šľavy s CaCO_3) znižuje povrch uhličitanu vápenatého rádovo (10-krát). A tak zlepšenie štruktúry kalu značí zväčša zhoršenie kvality šľavy.

V množstve epuračných metód, ktoré vznikli v ostatných desaťročiach s cieľom zlepšiť štruktúru kalu, je mnoho veľmi úspešných. Mnohí autori venovali veľa úsilia na vývoj epuračnej linky ideálne vyhovujúcej súčasným požiadavkám zo všetkých stránok. Utvorili sa základné smery podľa osobného názoru rôznych autorov a ich teoretické zdôvodnenia, z ktorých mnohé dbajú na kvalitu šľavy z hľadiska obsahu necukrov, iné kladú hlavný dôraz iba na štruktúru kalu. V prehľade uvedieme iba tie, ktoré podľa nášho názoru predstavujú charakteristické alebo výrazne úspešné typy epuračných liniek.

Beningova metóda, používaná v USA, v ktorej principiálne ide o simultánnu saturáciu až so 700 % recirkuláciou, mala vynikajúce sedimentačné a filtračné vlastnosti. Kvalita vyčistenej šľavy bola však taká, že bolo potrebné počítať s prevárkou ťažkej šľavy.

Švédske, dánske a západonemecké metódy prihliadali nielen na štruktúru kalu, ale aj na kvalitu šľavy. Metódy umožňovali zväčša ťažkú šľavu na šľavný kryštál dostatočnej kvality. Preto väčšina západoeurópskych metód pristupuje k studenému predčereniu ako základnému princípu. V niektorých prípadoch používa sa aj na studené dočerenie predbežné oddeľovanie kalu predsaturácia a pod. Najprogresívnejšie z týchto metód dosahujú, v niektorých prípadoch i zaručujú vysoké sedimentačné rýchlosti, až 16 cm/min., nízke filtračné koeficienty, okolo 1 i pod 1.

Spomínané úspechy možno aj z celosvetového hľadiska pokladať za špičkové. V mnohých štátoch, aj keď sa o vyvinutie vlastných epuračných liniek usilujú, nedosahujú ani približne také dobré výsledky pre osobitosti technologických a iných podmienok.

Výber a zostavovanie technologického postupu pri týchto progresívnych metódach je málokedy odvodený z určitého zámeru vychádzajúceho z teoretických predpokladov. Dlhoročnými skúsenosťami sa zistili niektoré vplyvy pri epurácii, ako je predčerenie, simultánne čerenie, priaznivý vplyv uhličitanu vápenatého atď. Usilovalo sa o využitie týchto prvkov na optimálnom mieste v optimálnych podmienkach, pričom sa vychádzalo dosť často z empirických metód. Mnohí autori spomínané prvky teoreticky odôvodňovali často rôzne, avšak vo väčšine prípadov vždy dodatočne po empiricky nájdenej závislosti. Spomínané teórie však nemajú všeobecnú platnosť, iba silne prevažujúcu. Vašátko pri progresívnom predčerení vychádzal priamo z koagulačnej krivky repných proteínov. Pri progresívnom, resp. protiprúdovom predčerení, viacerí autori predpokladali okrem koagulácie v metastabilnej oblasti [4] aj iné deje, ako napr. Dědek [5] výmenu iónov Na a K za Ca, Brieghel—Müller [6] stabilizáciu koloidov pri nízkej alkalite protiprúdového predčerenia a pod.

V procese epurácie je viac nejasností a názory na ne sú rôzne. Najčastejšie sú to teploty v jednotlivých fázach čistenia, časové konštanty jednotlivých procesov, množstvá i miesto recirkulácie a alkalita recirkulovanej šľavy. Ďalej vplyv recirkulácie na ďalšiu technológiu, prídavok vápna pri saturácii, ale najmä koncentrácia CaO pri dočerení. Na tieto dôležité, zdanlivo preskúmané deje nemáme na viaceré otázky jasnú odpoveď. Tak napr. nie je jasné, či je pri dočerení rozhodujúca koncentrácia CaO napr. 1,5 alebo prídavok CaO

počítaný na repu. Väčšinou sa hodnotí epurácia podľa prídavku vápna na repu. Pri recirkulácii vysaturovanej šťavy podľa typovej schémy epurácie, v spojení so simultánnym čerením a saturáciou pri prídavku 2% CaO na repu, by bola koncentrácia CaO pri dočerení menej ako 1%. Napr. pri 110% odtahu a recirkulácii 100% šťavy to značí, že čerením preteká 220% šťavy a pri simultánnom prídavku 0,3% CaO, by bola alkalita dočerenia asi 0,8% CaO. Táto koncentrácia CaO je nedostačujúca na dokonalý rozklad invertného cukru, ale najmä na iné procesy pri čerení, ktoré ďalej uvedieme.

Často sa diskutuje o prídavku vápna pri čerení. Viacerí autori zastávajú názor, že v cukrovarníckej technológii sa používa zbytočne veľký prídavok vápna, pretože na dokonalú koaguláciu koloidov stačí 0,3% CaO. Dědek — Ivančenko [7] dokázali laboratórnymi skúškami, že iba progresívne predčerená šťava sa po vyhriatí filtruje rovnako dobre alebo aj lepšie ako šťava, ktorá sa dočerila nadbytkom vápna a vysaturovala. Dědek a Vašátko tieto pokusy zopakovali v prevádzkovom meradle. Predčerenú šťavu ďalej saturovali zmesou kyslíčnika uhličitého a siričitého. Vašátko z toho vo svojej knihe „Čistenie repnej šťavy“ usudzuje, že pri epurácii možno hlboko redukovať spotrebu vápna, pričom sa kvalita šťavy, prakticky okrem zavápnenia a farby, nemení. Vychádzal zo zdanlivej čistoty šťavy, ktorá je v tomto prípade skreslená zvýšením zavápnenia. Podľa autora „nemusíme sa obávať, že malé množstvo vápna napr. 0,3—0,4% nepostačuje na úplné vyčistenie šťavy. Pokusne sa zistilo, že šťavy len predčerené sú prakticky rovnako vyčistené ako šťavy normálne dočerené [16]. Okrem toho prísada vápna, ktorú používame na progresívne predčerovanie, býva aj dvojnásobná, vzhľadom na optimálnu prísadu. Musí stačiť na vyčistenie šťavy.

Predčerovaním sa už vlastne hlavné čistiace procesy skončili, takže by sme predčerovanie mali označovať ako hlavné čerenie.

V literatúre sa však tento spôsob často označuje ako spôsob „bez hlavného čerenia“, čo je pojem nesprávny, ktorý by mohol vyvolávať mnohé zmatky“, uvádza Vašátko v knihe „Čistenie repnej šťavy“ [12].

Vzhľadom na niektoré dôležité procesy pri hlavnom čerení — dočerení, pokladáme za dôležitý „prebytok vápna“, ktorý, ako v ďalšom ukážeme, má vplyv na kvalitu vyčistenej šťavy, aj keď túto kvalitu nemôžeme merať stupňom vyčistenia šťavy, ale skôr kvalitou finálneho produktu a rýchlosťou kryštalizácie sacharózy z vyčistených cukorných roztokov.

Podľa viacerých autorov sacharóza v difúznej štave nie je voľná, ale ako zlúčenina s necukrami. Túto zlúčeninu treba pred koaguláciou rozrušiť činidlami, ktoré majú väčšiu afinitu, buď k necukrom, buď k sacharóze, ako v uvedenej zlúčenine. Mieru rozrušenia môžeme usudzovať z jednotlivých rovnovážnych konštánt chemických reakcií. Interakcia sacharózy s necukrami sa dokázala vo varni, kde má sacharóza v produktoch, ako je ťažká šťava, zelený sirup, čierny sirup, postupne vyššiu molekulovú hmotnosť, t. j. postupne sa zlučuje s prítomnými necukrami cukrami na látku o vyššej molekulovej hmotnosti. K tejto otázke sa ešte vrátíme v inej časti.

Pri prístupe k riešeniu niektorých problémov čistenia je dôležité upresniť si názor na systém, v ktorom pracujeme, ktorý chceme poznávať, v ktorom chceme deje usmerniť žiadaným spôsobom. Vhodne volenou experimentálnou metodikou možno porovnávať a overovať názory na priebeh niektorých základných procesov v cukrovarníctve, ako aj vyhľadávať zákonitosti so všeobecnej-

šou platnosťou, ktorú možno použiť nielen na určitý malý úsek dejov, ale aj na všeobecne platné v širšom rozsahu technológie. Takto sa dosiahne omnoho lepšia prehľadnosť úkazov v cukrovarníckej technológii a operatívnejšia voľba technológie. Dokonalé zvládnutie teórie nemá iba akademický a poznávací význam, ale podstatne lepšie umožňuje optimalizovať, lepšie bojovať s nepredvídanými ťažkosťami a vhodne meniť technologický postup podľa vyskytnutých okolností.

Dôležitosť poznania systému sacharóza—voda sa potvrdila pri sledovaní procesov počas čerenia a saturácie už v predošlej práci [8]. Keďže tieto procesy súvisia s touto prácou, budeme sa nimi zaoberať v ďalšej časti a teraz uvedieme iba podstatné časti.

Pri štúdiu systému sacharóza—voda—vápno sa konštatovalo, že všetky postupy, ktoré viacerí autori zavádzali ako metódy na zlepšenie štruktúry kalu, podstatne výraznejšie sa prejavili v spomínanom systéme bez koloidných necukrov. Prejavil sa účinok recirkulácie presaturovanej šťavy, simultánneho čerenia a saturácie i progresívneho predčerenia. Pri recirkulácii kalu, kalnej vysaturovanej alebo presaturovanej šťavy, skrátil sa čas saturácie pri rovnakom prídavku vápna a rovnakom prietoku CO_2 o $1/3$ až o $1/2$. Z toho vyplýva, že zlepšenie štruktúry súvisí so správaním sa zložiek prítomných v systéme sacharóza—voda—vápno za súčasného prívodu kyslíčnika uhličitého. Uvádzame vysvetlenie niektorých metód.

Zlepšenie štruktúry kalu pri progresívnom predčerení spôsobuje koagulácia necukrov v metastabilnej oblasti [12]. Zlepšenie štruktúry kalu pri recirkulácii presaturovanej šťavy spôsobuje stabilizácia agregátov uhličitanu vápenatého a necukrov vzhľadom na maximálny potenciálny rozdiel (ζ potenciál) za podmienok presaturovania [9—11]. Pri simultánnom čerení a saturácii s presaturovaním dochádza k dehydratácii pektínu (všeobecne prijatý názov). Pri platnosti týchto teórií by musel prevažovať nižší efekt zlepšenia štruktúry kalu ako v cukrovarníckej šťave, resp. nijaký. V pozorovanom prípade, keď je efekt v systéme sacharóza—voda—vápno niekoľkonásobne vyšší (bez koloidných necukrov) možno správne predpokladať, že rozhodujúce pre štruktúru kalu sú interakcie v tomto systéme. Tým však nechceme úplne poprieť predpokladané deje.

Uvedená práca ukázala, že interakcia sacharózy a vápna má podstatný vplyv na procesy epurácie — vznik štruktúry kalu, pričom je koncentrácia sacharózy, teplota a napokon aj uhličitan vápenatý dôležitým činiteľom. Autori, ktorí sa venovali epurácii, väčšinou posudzovali vznik štruktúry kalu vzájomným správaním sa necukrov vápna i uhličitanu vápenatého. Správanie sa sacharózy zanedbávali úplne alebo čiastočne, ale hlavný dôraz kladli vždy na interakciu necukrov a vápna. Podľa uvedených meraní je úloha sacharózy pri týchto procesoch výrazná, a preto v ďalšej časti sa chceme zaoberať interakciou sacharózy najmä s vápnom.

Vlastnosti roztokov

Úloha sacharózy sa ukáže pri objasnení teórie roztokov. Systém sacharóza—voda môžeme pokladať za rozpúšťadlo v širšom zmysle slova. Pre rozpúšťadlo pri chemických reakciách platí, že je v nadbytku k reagujúcim látkam. V našom prípade v cukrovarníckej technológii je to sacharóza—voda, z kto-

rych ľubovoľná zložka môže prevládať. Preto chemickú reakciu v cukorných roztokoch nemôžeme pokladať za reakciu vo vodných roztokoch, ale za reakciu v systéme sacharóza—voda. V tomto prípade aj pre rozpúšťanie neplatia vzťahy ako pre čisté vodné systémy, ale ako pre nový systém sacharóza—voda, z ktorého vyplýva i rôzna solvatácia CaO, dôležitej zložky pre cukrovarnícku technológiu. Ďalej možno pozorovať rôzne správanie sa necukrov v systéme sacharóza—voda, oproti jednoduchému rozpúšťaniu vo vode. Repný proteín vo vodnom systéme koaguluje tým viac, čím väčší je prídavok vápna [13]. V cukornom roztoku je koagulačné optimum definované molárnym pomerom sacharózy a CaO. Preto je dôležité objasniť si úlohu rozpúšťadla, v ktorom prebieha tá-ktorá chemická reakcia.

Zásadný rozdiel medzi reakciami v plynnej a kvapalnej fáze je v tom, že v prvom prípade je priestor medzi reagujúcimi časticami prázdny, v druhom prípade vyplnený molekulami rozpúšťadla, ktoré ovplyvňujú správanie sa rozpustnej látky. Toto rozpúšťadlo môže za daných podmienok vyvolávať istý stupeň organizovanosti. Z toho vyplývajú vážne dôsledky pre termodynamické, kinetické a iné správanie sa rozpustných látok. Súdržnosť kvapaliny aspoň čiastočne spôsobuje interakcia dipólov molekúl, z ktorých sa skladá: to platí pre polárne kvapaliny. Pri nepolárnych molekulách sa vyskytujú súdržné sily, ktoré súvisia s premenlivosťou nábojov v molekulách a nimi vyvolanými dipólmi. Tieto sily, nazývané aj disperznými, sú najdôležitejšie. Súhrnne všetky tieto sily, ktoré pôsobia iba na malú vzdialenosť, označovali sa ako van der Waalsove. Pôvod tohto názvu je v korekčnom terme, ktorý zaviedol van der Waals do stavovej rovnice reálnych plynov. Nazýva sa aj vnútorný tlak. Charakteristiku roztokov možno vyjadriť aj termodynamicky. Organizácia kvapaliny sa dá vyjadriť ako zníženie entropie, sprevádza ju teda uvoľnenie energie. Keďže v rozpúšťadle elektrostatická príťažlivosť je zmenšená v súvislosti s dielektrickou konštantou, je pochopiteľné, že stav rozptýlenia nábojov určuje stav termodynamicky nestálejší. Tento vplyv je tým významnejší, čím vyššia je dielektrická konštanta. Dôležitá vlastnosť správania sa rozpustených iónov je, že vzniká viac-menej pevné spojenie medzi molekulami rozpúšťadla a iónom. Nazývame ho solvatáciou.

Solvatácia je v podstate acido-bázická interakcia. Podľa novších názorov Brönstedt definuje kyselinu ako molekulu, ktorá poskytuje protón a zásadu ako molekulu, ktorá ho prijíma. Základnou myšlienkou na vysvetlenie acido-bázických vlastností je podľa tejto teórie pomer prenosu protónov. Tento názor zovšeobecňuje Lewisova teória. Acido-bázické premeny sú najmä tie, ktoré sú v medziach Brönstedtovej teórie, prebiehajú takmer okamžite a nevyžadujú nijakú aktivačnú energiu. Sekundárne kyseliny a zásady (Lewis) sú tie, ktoré nemajú možnosť hrať vo svojej zvyčajnej forme úlohy kyselín a zásad, musia najprv prejsť štruktúrnou premenou, na čo je potrebná aktivačná energia. Sú to napr. mnohé organické zlúčeniny, väčšina ketónov atď.

Tepelný efekt spojený so solvatáciou sa nemení iba s povahou rozpúšťadla, ale aj s povahou iónu. Rozpúšťadlo má v dôsledku svojej polarizácie, dielektrickej konštanty, solvatačnej schopnosti a chemickej afinity k reagujúcim látkam a produktom hlboký vplyv na chemickú reakciu. Premeny vznikajú prostredníctvom molekúl, radikálov, molekulárnych alebo iónových komplexov. Rozpúšťadlo môže ovplyvňovať reaktivitu elektricky neutrálnych foriem iba slabô, termodynamické a kinetické správanie sa však mení podstatne. Keďže

rozpúšťadlá môžu v rozličných fázach reakcie vyvíjať rôzny vplyv, treba upresniť úlohu rôznych činiteľov na elementárne reakcie. Rozpúšťadlo môže pôsobiť na reakciu v dôsledku chemickej afinity, ktorú má k jednotlivým časticiam, môže usmerňovať ionizáciu a tak ovplyvňovať ich premeny.

Pre deje v cukornatých roztokoch bolo potrebné voliť vhodnú metodiku nie typicky chemickú, ktorou možno pozorovať deje, izolovať zlúčeniny, výťažnosti atď. Zlúčeniny vznikajúce za týchto podmienok, podmieňuje iba charakter rozpúšťadla, kde možno ťažko stanoviť výťažnosť a rovnováhu prebiehajúcej reakcie bežnými chemickými metódami. Preto sledovanie interakcie rozpúšťadla a solvatovaných látok vyžaduje správny výber metodiky. Za týchto podmienok pokladáme za rozpúšťadlo definovaný roztok sacharózy vo vode a za solvatovanú látku napr. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pri sledovaní fyzikálnochemických zmien v tomto systéme nemožno použiť metódy, ktoré vyžadujú ďalšie činidlá, resp. rozpúšťadlá, alebo treba časť niektorej zložky zmeniť (odparenie vody), čím by sa systém podstatne zmenil a neplatili by podmienky, pri ktorých sme daný proces chceli pozorovať. Už sama zmena teploty mení podmienky (aktivačná energia). Preto pri výbere metódy treba dbať na čas a teplotu a zachovať systém v pôvodne zvolených podmienkach. To platí najmä o zachovaní molárnych pomerov zložiek, v našom prípade najčastejšie sacharóza—voda—vápno. Preto sa volili metodiky, ktoré dovoľovali sledovať systém počas solvatácie pridanej zložky alebo po interakcii rozpúšťadla s pridanou látkou.

2. Vzťahy termodynamických veličín pri chemických reakciách a ich využitie v menovaných systémoch

Termodynamika poskytuje kritériá, či je systém schopný sa meniť, či je v rovnováhe. Dovoľuje určiť relatívnu stálosť, resp. nestálosť rôznych systémov. Ukázalo sa, že rovnovážne podmienky chemických systémov sú veľmi dôležité a dovoľujú predvídať zmysel ich premien. Navrhovali sa rozličné spôsoby riešenia týchto úloh, niektoré všeobecné, iné presné, ale vhodné iba pre určité prípady. Na základe mnohých dát bolo možné odvodiť pravidlo spočívajúce na chemickej analógii, ktoré dovoľujú určiť potrebné termodynamické konštanty látok, niekedy s vysokou presnosťou, väčšinou pre prax postačujúcou. Jedno z približných riešení navrhol Berthelot, známe pod názvom „princíp maximálnej práce“. Možno ho vyjadriť takto: chemický systém, do ktorého sa nezasahuje chemickými vplyvmi, má tendenciu meniť sa tak, že uvoľňuje najviac tepla. Na tomto princípe však nemožno vyjadriť všetky rovnovážne stavy i smery chemických procesov. Podľa Matignona systém sa usiluje prebiehať tým smerom, aby vzniklo najviac plynných molekúl, čiže ide opäť v termodynamickom zmysle slova o prácu vykonanú systémom (expanzia). Tieto princípy sa zakladajú na tom, že na systém sa pôsobí zvonka. Podľa le Chatelierovho princípu systém reaguje na vonkajšie parametre pôsobiace na systém v smere rovnováh, napr. pri zvyšovaní tlaku na zmes vodíka a dusíka sa posunie rovnováha smerom k tvorbe čpavku (polovičný objem). Zvýšená teplota pôsobí na rozklad plynu H_2O_2 a CaCO_3 . Tieto pravidlá, napriek tomu, že sú kvalitatívne, poskytujú cenné predstavy o určení smeru, ktorým bude systém reagovať. V skutočnosti sú všetky reakcie termo-

dynamicky možné, poloha rovnováhy sa však môže pohybovať vo veľmi širokom rozmedzí. Za ireverzibilné reakcie pokladáme tie, ktorých rovnovážna konštanta dosahuje alebo presahuje 10^4 , naopak reakcie, ktorých konštanta je nižšia ako 10^{-4} , nemožno alebo iba veľmi ťažko možno využiť. Z výpočtov rovnovážnych konštánt vyplýva, že si môžeme dovoliť určitú voľnosť, nepresnosť niekoľko rádov určenia rovnovážnej konštanty nevratnej alebo termodynamicky nemožnej, ktorá neovplyvní praktické závery. Berthelotov princíp hovorí, že ak nejaký systém uvoľňuje teplo, značí to, že sa v molekulárnom meradle tvoria nové väzby, ktoré sú vo svojom celku silnejšie ako väzby, ktoré existovali na začiatku. Ak poznáme hodnoty energie väzieb reagujúcich látok, môžeme teda urobiť bilanciu a určiť reakčné teplo, čo je vyjadrené pre reakciu prebiehajúcu za konštantného tlaku zmenou entalpie ($-\Delta H$). Z Matignovho pravidla vyplýva, že všetky možné rozdelenia atómov nie sú rovnako pravdepodobné a že prednosť bude mať usporiadanie, ktoré môže tvoriť väčší počet kombinácií. Pre daný systém bude najpravdepodobnejšie to usporiadanie, ktoré zahŕňa najväčší počet molekúl. Táto pravdepodobnosť sa vyjadruje termodynamickou funkciou — entropiou. Nízka hodnota entropie zodpovedá vysoko organizovanému stavu, vysoká hodnota entropie značne dezorientovanému stavu. Táto funkcia závisí od teploty. Spomínané dva princípy sa môžu spojovať alebo pôsobiť proti sebe. Exotermická reakcia, ktorá prebieha stúpnutím entropie (stúpnutím počtu molekúl) je prakticky nevratná. Naproti tomu reakcie endotermné, sprevádzané úbytkom entropie, sú v skutočnosti nemožné. Keď uvažujeme obidve veličiny, pre rovnovážnu konštantu platí

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln Kp$$

Rovnovážne stavy sú však málokedy vyjadrené takýmto jednoduchým vzťahom a väčšinou platí, že okrem uvažovanej reakcie existujú súbežné reakcie, ktoré môžu a nemusia konkurovať uvedenému deju, potom následné, ktoré majú tiež vplyv na výťažnosť, resp. komplexné. Preto vždy treba uvážiť nielen spomínaný rovnovážny stav vybratého deja, ale aj vplyv nasledujúcich konkurenčných reakcií atď. Zo vzťahu pre chemické rovnováhy vyplýva, že treba poznať zmenu entalpie ΔH a zmenu entropie ΔS . Uvedený vzťah pre termodynamickú rovnováhu platí za adiabatických, tepelne izolovaných podmienok za konštantného tlaku. Za týchto podmienok na stanovenie entalpie ΔH treba vlastne poznať ΔQ , ktoré je definované tepelnou kapacitou za konštantného tlaku C_p a zmenu teploty ΔT . Tepelnú kapacitu C_p treba poznať pri systéme vstupujúcom do reakcie i po reakcii. Ďalej treba poznať molárne koncentrácie látok zúčastňujúcich sa reakcie, pretože ΔG , ΔH i ΔS treba vyjadrovať molárnymi množstvami.

Termodynamika nám dáva množstvo informácií o skúmanom systéme, aj keď priamo nehovorí o rýchlosti, ale skôr o pravdepodobnosti deja, o stálosti daného vzniknutého systému, o reverzibilitosti, resp. uskutočniteľnosti (chemickej) premeny.

Meranie rovnováh vychádzajúce z tepelných zmien vyžaduje množstvo meraní okrem merania priebehu samého deja. Kalorimetrické merania vyžadujú veľmi mnoho porovnávacích a kalibračných meraní, aby bolo možné správne zhodnotiť prebiehajúci dej.

Základom dôkladného oboznámenia sa s niektorými procesmi cukrovarníckej technológie je znalosť fyzikálnochemických vlastností sacharózy, najmä jej roztokov, ich správania sa za rôznych podmienok a správanie sa k zložkám prichádzajúcim do úvahy v cukrovarníckej technológii. Systém, s ktorým sa pracuje vo všetkých fázach výroby, je sacharóza—voda. Ďalšie zložky, ktoré v tomto systéme vystupujú, sú necukry a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Z práce „Vznik ťažko filtrujúcich zlučenín počas čerenia a saturácie“ vyplynulo, že interakcia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CO_2 , resp. CaCO_3 má rozhodujúcu úlohu pri tvorbe štruktúry kalu. V ďalšej práci „L'interaction du saccharose et de la chaux“, ktorá je úvodom k tejto, sa konštatovalo, že koagulačné optimum v cukrovarníckych šťavách možno definovať ako vytvorenie podmienok pre minimálnu afinitu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k sacharóze, z čoho vyplývajú optimálne podmienky na zlučovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s necukrami. Za tohto stavu dochádza odôvodnene k optimálnej koagulácii. V obidvoch predchádzajúcich prácach sa zhodne konštatovalo, že koagulačné optimum je definované konštantným molárnym pomerom sacharózy a vápna. Uviedlo sa, že koagulačných optím, ktoré sú odvodené zo základného molárneho pomeru a tvoria ich násobok, môže byť viac. Koagulačné optímá súvisia priamo s filtračným optimom, čo zistili už viacerí autori predtým [14]. Z toho priamo vyplýva, že afinita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ k sacharóze, definovaná ako pevnosť väzby medzi sacharózou a vápnom súvisí s koagulačným optimom — saturačným optimom i štruktúrou kalu.

Už pri vymenovaní základných faktorov vyplýva nevyhnutnosť v cukorných roztokoch dôkladnejšie študovať interakciu sacharózy a vápna a získané poznatky overiť čo najširšie podľa daných možností. Overenie z viacerých strán je potrebné preto, že niektoré experimentálne zistené vlastnosti systému sacharóza—voda, podstatne menia názory na niektoré procesy a menia odôvodnenie príčin viacerých javov.

Meranie termodynamických rovnováh bolo základným meraním na hodnotenie spomínanej interakcie. Vedľajším overením bolo meranie nízkofrekvenčnej i vysokofrekvenčnej elektrickej vodivosti, meranie parciálneho tlaku nasýtených vodných pár — priemerných molekulových hmotností zložiek systému. V niektorých prípadoch sa meralo pH, zníženie bodu varu, povrchové napätie, filtračná rýchlosť, index lomu. Všetky merania sa robili tak, aby sa zachovali podmienky základnej reakcie, t. j. aby sa pri meraní zachovali pôvodné molárne pomery zložiek voda—sacharóza—vápno, ako aj teplota, vzhľadom na prevažujúci charakter reakcie (solvatácia). Termodynamické veličiny sa merali v tepelne izolovanom systéme — adiabaticky — a to ΔH ako reakačné teplo, ΔS zo spätnej reakcie (neutralizácia s HCl), aby bolo možné vypočítať rovnovážnu konštantu dejov zo vzťahu

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S, \\ \Delta G &= -RT \ln K.\end{aligned}$$

Z toho vyplýva

$$\log K = \frac{-\Delta G}{2,303 RT}.$$

Za základný roztok sa použil 0,5 molárny roztok sacharózy a výsledky sa väčšinou uvádzajú v tomto systéme. Pri dôležitejších poznatkoch sa overovala

platnosť aj v iných koncentráciách, či možno reakciu vo všeobecnosti charakterizovať i pre iné koncentrácie rovnakým molárnym pomerom. ΔT sa meralo západonemeckým zariadením firmy Knauer, kde reprodukovateľnosť prírastku teploty a ΔT je 0,001 K.

Už v predchádzajúcej práci sa zistilo, že afinita sacharózy k vápnu je výrazná najmä v určitých molárných pomeroch. Keďže termodynamické rovnováhy zlúčenín sacharóza—vápno a afinita definujú koagulačné alebo saturačné

Tabuľka 1

M_p	% CaO	$-\Delta G$	$\log K$	M_v
66,35	0,0422	66 570	11,785	348,2
60,08	0,0466	77 040	13,639	349,6
51,85	0,0540	49 400	8,745	339,7
50,00	0,0560	51 910	9,189	—
48,03	0,0583	77 040	13,639	349,5
47,60	0,0588	46 890	8,301	—
45,75	0,0612	54 850	9,710	—
43,48	0,0644	48 570	8,598	337,5
41,98	0,0667	89 600	15,862	351,2
40,28	0,0695	48 990	8,673	—
39,55	0,0708	51 080	9,043	—
39,00	0,0718	87 010	15,404	353,7
37,33	0,0750	45 220	8,005	339,4
36,00	0,0778	72 010	12,748	349,0
33,30	0,0840	55 260	9,783	348,7
31,28	0,0895	47 730	8,450	—
30,77	0,0910	39 360	6,968	333,2
30,57	0,0916	40 610	7,189	—
30,01	0,0933	79 130	14,900	352,4
29,30	0,0956	45 220	8,005	340,1
28,37	0,0987	46 260	8,190	339,2
27,18	0,1030	78 290	13,860	356,3
25,45	0,110	45 220	8,005	—
24,14	0,116	79 550	14,083	358,7
23,14	0,121	43 540	7,708	343,5
18,18	0,154	69 920	12,378	352,3
16,87	0,166	35 550	6,294	340,5
15,13	0,185	77 870	13,786	359,7
13,33	0,210	49 410	8,747	—
12,00	0,233	72 850	12,897	361,8
11,29	0,248	37 470	6,633	—
10,94	0,256	39 520	6,996	—
9,89	0,283	33 910	6,003	341,8
9,03	0,310	61 960	10,969	367,5
7,77	0,360	35 170	6,226	—
7,25	0,386	39 360	6,968	—
7,00	0,400	32 240	5,707	341,7
6,67	0,420	57 360	10,155	378,0
6,33	0,442	30,140	5,328	—
6,00	0,466	59,450	10,525	389,8

0,5 mol. roztok sacharózy, — ΔG merané pri $T = 295$ H, M_p — mol. pomer (sacharóza/CaO), M_v — priemerná molekulová hmotnosť (sacharóza + Ca(OH)₂).

optimum, ktoré sa kryje s filtračným, majú tieto veličiny pre cukrovarnícku technológiu zásadný význam. Rovnovážna konštanta za niektorých podmienok dosahovala takú hodnotu, že reakčné podmienky neumožňovali priamo neutralizáciu $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$, ale nepriamo cez koloidné komplexy cukrokarbonátového typu (tab. 1, 2). Z termodynamických rovnováh vyplývajú podmienky vzniku cukrokarbonátov, ktoré v cukrovarníckej technológii nepriaznivo ovplyvňujú filtrovateľnosť štiav.

Tabuľka 2

M_p	Λ_{eq}		
	Ca(OH)_2	CaCl_2	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
60	55,9	24,9	15,4
55	62,4	25,8	16,4
50	59,4	25,7	16,2
45	55,2	25,4	15,5
40	58,7	25,8	15,8
39	54,8	25,2	15,1
38	57,8	25,7	15,9
37	58,9	25,9	15,9
36	55,2	25,1	14,9
35	59,7	25,6	15,8
34	60,4	25,7	16,2
33	56,2	25,3	15,2
32	58,3	25,6	15,7
31	57,1	25,5	15,6
30	54,1	24,9	14,9
29	56,7	25,1	15,4
28	58,2	25,2	15,3
27	53,1	24,8	14,7
26	57,7	25,4	15,4
25	56,1	25,2	15,5
24	53,3	24,6	14,5
23	55,8	25,4	15,1
22	56,9	25,2	15,3
21	52,9	24,7	14,3

Λ_{eq} — ekvivalentná vodivosť v roztoku sacharózy.

0,5 mol. roztok sacharózy, M_p — molárny pomer Sach/CaR , teplota merania 295 K.

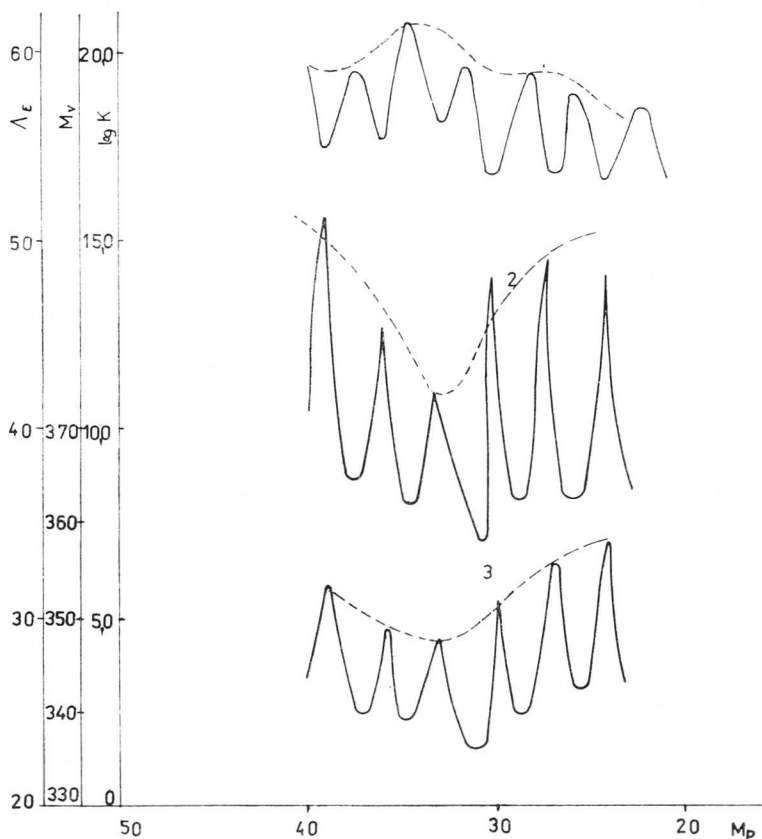
Hodnoty vodivosti pri Ca(OH)_2 sú interpolované vzhľadom na spôsob dávkovania suspenzie Ca(OH)_2 .

Priemerná molekulová hmotnosť zložiek sa mení v súlade s rovnovážnou konštantou K a s úbytkom voľnej entalpie $-\Delta G$.

Pri grafickom zobrazení (obr. 1, 2) výraznejšie vystúpia maximá a minimá $-\Delta G$, $\log K$ i priemerných molekulových hmotností. Jedno minimum je v rozmedzí 0,08 až 0,09% CaO , čo v prevádzke predstavuje optimálnu alkalitu I. saturácie. Za týchto podmienok sa dosahuje optimálna koagulácia koloidných necukrov. Ďalšie minimum je v okolí 0,17% CaO , ktoré je v podstate predčerovacím optimom a kryje sa filtračným optimom v tejto oblasti. Priemerné molekulová hmotnosť zložiek sa mení v súlade s uvedenými hodnotami a je ďalším potvrdením interakcie sacharózy a vápna v cukorných roztokoch.

Overiť proces z viacerých strán treba i preto, že interakcia sacharózy s vápnom má za daných podmienok pri chemických reakciách nezvyčajný priebeh.

Podľa stupňa reagovania vzoriek by sa mala meniť i elektrická vodivosť spôsobená zložkou hydroxidu vápenatého. Táto zmena vodivosti by sa mala prejavovať i pri vápenatých soliach, napr. pri chloride alebo octane vápenatom, pretože termodynamické rovnováhy sú takej úrovne, že aspoň istá časť iónov Ca by mala reagovať so sacharózou (tab. 2, 5).

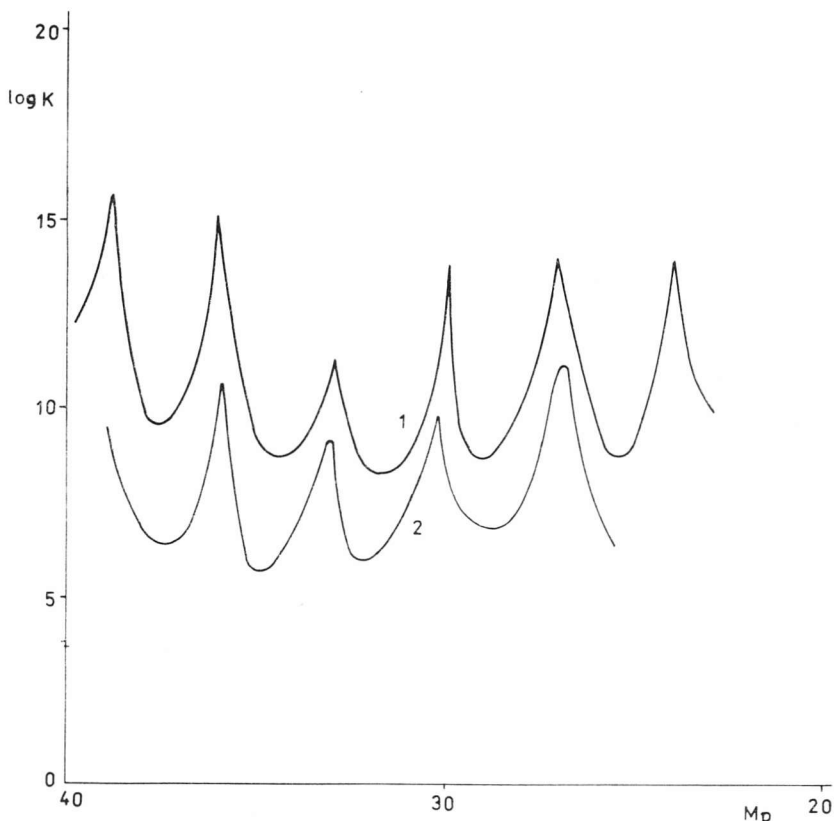


Obr. 1. Závislosť rovnovážnej konštanty ($\log K$), priemernej molekulovej hmotnosti (M_v), ekvivalentná vodivosť (A_{eg}) od molárneho pomeru sacharóza/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (M_p) v 0,5 molárnom roztoku sacharózy. 1 — ekvivalentná vodivosť A_{eg} , 2 — rovnovážna konštantka vyjadrená ako $\log K$, 3 — priemerná molekulová hmotnosť M_v . Meranie a interakcia pri teplote 295 K.

V tomto prípade ide o potvrdenie správnosti predchádzajúcich meraní, najmä v ich absolútnych hodnotách, čím myslíme afinitu medzi sacharózou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ udávajúcu istým spôsobom pevnosť väzby vznikajúcich zlúčenín. Túto skutočnosť preverujeme preto z viacerých hľadísk, lebo či už na medzinárodnom fóre alebo v odborných kruhoch u nás, vysoká stabilita zlúčenín

sacharózy a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, definovaná termodynamickou rovnováhou, vyvolala určité prekvapenie.

Predpoklad zmeny vodivosti vápenatých solí sa potvrdil a je tým výraznejší, čím nižšia je pohyblivosť aniónu. Chlorid vápenatý vykazoval menšie zmeny vodivosti ako octan vápenatý. Vyplýva to jednak zo sily kyseliny, jednak z toho, že interakcia sacharózy sa týka viac katiónu a predpokladáme, že anión je vo väčšej miere voľný.



Obr. 2. Závislosť rovnovážnej konštanty ($\log K$) od pomeru sacharóza/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (M_p).
1 — 0,5 mol. roztok sacharózy, 2 — 0,4 mol. roztok sacharózy.

Zovšeobecnenie platnosti podmienok vzniku stabilnejších zlúčenín medzi sacharózou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa potvrdil opakovaním merania pri rôznych koncentráciách sacharózy (tab. 3, 4, obr. 2).

Platila určitá podobnosť v závislosti od veličín, a to vo všetkých, ktoré sa merali v 0,5 molárnom roztoku sacharózy. Týka sa to voľnej entalpie $-\Delta G$, $\log K$, molekulovej hmotnosti M_v a ekvivalentnej vodivosti Λ_2 (tab. 5).

Meranie v rozličných koncentráciách sacharózy potvrdilo, že nejde o hydrataciu, či sa to už týka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alebo CaCl_2 , ale o interakciu medzi sacharózou

Tabuľka 3

M_p	% CaO	$-\Delta G$	$\log K$	M_v
51,4	0,0436	50 240	8,89	—
49,1	0,0456	39 770	7,04	—
48,7	0,0460	45 200	8,00	—
48,0	0,0468	57 400	10,16	—
41,5	0,0540	37 300	6,60	—
39,0	0,0576	53 600	9,49	—
37,4	0,0600	39 770	7,04	—
37,1	0,0604	35 170	6,22	—
36,6	0,0612	40 600	7,19	—
36,1	0,0620	42 000	10,97	348,7
35,2	0,0636	32 600	5,77	333,5
34,8	0,0644	30 900	5,47	—
33,1	0,0676	52 300	9,26	345,2
32,7	0,0684	35 170	6,23	339,8
32,0	0,0700	33 000	5,84	—
31,5	0,0712	40 600	7,19	—
30,4	0,0736	54 000	9,56	349,7
29,8	0,0752	40,600	7,19	342,5
29,1	0,0768	39 800	7,05	339,1
28,7	0,0780	36 700	6,44	—
27,2	0,0820	61 100	10,82	351,8
26,4	0,0848	46 180	8,17	342,4
25,5	0,0880	35 600	6,30	340,1

0,4 mol. roztok sacharózy, $-\Delta G$ merané pri $T = 295$ K, M_p — molárny pomer Sach/CaO, M_v — priemerná mol. hmotnosť (Sach + CaO).

Tabuľka 4

M_p	% CaO	$-\Delta G$	$\log K$	M_v
60,1	0,0560	81 600	14,44	—
54,3	0,0618	71 600	12,67	341,8
52,7	0,0638	51 900	9,19	—
49,1	0,0684	57 400	10,16	—
48,0	0,0700	77 040	13,63	353,2
45,5	0,0738	74,500	13,19	343,7
43,4	0,0774	51 900	9,19	—
41,8	0,0803	62 300	11,03	340,5
39,1	0,0859	79 500	14,07	349,2
37,5	0,0896	58 700	10,39	—
36,8	0,0913	48 900	8,66	343,3
36,1	0,0931	81 100	14,36	353,5
34,4	0,0977	51 500	9,12	—
32,1	0,1077	56 200	9,95	342,1
30,3	0,1109	76 500	13,54	352,2
27,7	0,1213	72 300	12,80	346,7
26,2	0,1282	57 700	10,22	—

0,6 mol. roztok sacharózy, $-\Delta G$ merané pri $T = 295$ K, M_p — molárny pomer Sach/CaO, M_v — priemerná mol. hmotnosť (Sach + CaO).

Tabuľka 5

M_p	Λ_{eg}	
	Ca(OH)_2	CaCl_2
90	78,00	34,7
60	77,6	34,6
55	82,3	35,8
50	81,8	35,2
45	76,5	33,8
40	78,4	34,2
39	76,1	33,4
38	78,8	34,7
37	79,2	34,8
36	75,3	34,2
35	77,8	35,8
34	77,8	35,6
33	75,8	34,1
32	77,4	34,7
31	78,3	34,5
30	74,4	33,8
29	76,8	34,3
28	77,1	34,0
27	74,1	33,6
26	76,7	33,9
25	76,9	34,0
24	73,7	33,5
23	75,8	33,7
22	75,6	33,8
21	72,2	33,6
20	74,9	33,9
19	75,1	33,8
18	71,8	33,4

Λ_{eg} — ekvivalentná vodivosť v roztoku sacharózy, 0,3 mol. roztok sacharózy, M_p — molárny pomer Sach/CaR, teplota merania 295 K.

a Ca(OH)_2 , pretože molárny pomer sacharóza—vápno je v systéme konštantný a nezávisí od pomeru zložky H_2O .

Všetky doterajšie merania sa robili pri teplote 295 K, okrem molekulových hmotností, ktoré vzhľadom na metodiku a použitú aparatúru sa merali pri 300 K. Stúpajúcou teplotou sa dospelo k odlišným hmotám — ΔG , $\log K$. Minimá a maximá afínit však zostali pri rovnakých molárnych pomeroch (tab. 6).

Pri vyššej teplote sú rozdiely medzi minimom a maximom podstatne väčšie. Podľa — ΔG pri minimálnej afinite rovnovážna konštanta K je nižšia ako 10^4 , z čoho vyplýva, že vznikajúca zlúčenina už nie je stabilná a reakcia je dostatočne reverzibilná (pozri stať o termodynamike). Za týchto podmienok dochádza k podstatne dokonalejšej koagulácii koloidných necukrov s Ca(OH)_2 .

Epurácia prebieha v cukrovarníckej technológii pri zvýšenej teplote väčšinou pri 358 K. Je to empirický poznatok, ktorý berie do úvahy koaguláciu koloidných necukrov a iné podmienky. Tento poznatok sa potvrdil i na základe rovnovážnych konštánt.

Interakcia sacharóza— Ca(OH)_2 podľa uvedeného vyžaduje istú aktivačnú

Tabuľka 6

M_p	% CaO	$-\Delta G$	1° g K	M_v
92,30	0,0303	47 800	6,973	—
90,11	0,0311	87 500	12,765	—
72,08	0,0388	40 400	5,894	340,9
60,27	0,0465	115 400	16,835	354,2
56,43	0,0496	37 800	5,514	—
48,01	0,0583	79 600	11,612	352,4
45,17	0,0619	87 800	12,809	350,8
42,35	0,0661	96 400	14,063	344,7
39,10	0,0716	124 400	18,148	349,5
36,05	0,0777	128 500	18,746	360,3
35,57	0,0787	21 700	3,165	338,9
34,41	0,0814	18 400	2,684	339,7
33,30	0,0841	83 500	12,181	346,5
30,15	0,0929	99 500	14,516	354,2
27,70	0,1083	78 400	11,437	342,8
21,12	0,1326	102 400	14,939	363,5
18,40	0,1522	94 500	13,785	356,7
15,05	0,1860	92 700	13,524	360,8
12,01	0,2331	98 700	14,399	470,2
9,08	0,3084	82 400	12,021	376,6
8,05	0,3473	11 000	1,605	—

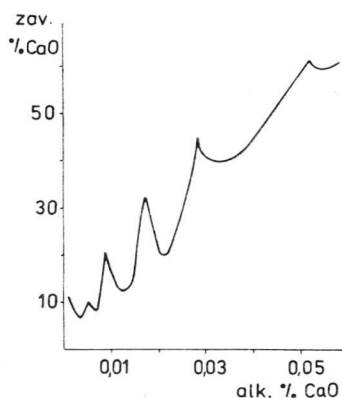
0,5 molárny roztok sacharózy, $-\Delta G$ merané pri $T = 358 \text{ K}$ po piatich minútach reakcie, M_p — molárny pomer Sach/CaO, M_v — priemerná molekulová hmotnosť (Sach + CaO).

energiu, aby zmeny v danom systéme boli hlbšie a výraznejšie. V predchádzajúcej práci [15] sa konštatovalo, že interakcia za zvýšenej teploty sa nekončí v krátkom čase, ako je to pri teplote 295 K , ale úbytok voľnej entalpie sa pozoruje ešte i po 30 minútach. Je dôležité brať pri procese epurácie do úvahy časový priebeh reakcií, najmä pri voľbe časových konštánt tohto procesu.

Na základe charakteru zlúčenín sacharózy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa dá predpokladať, že viaceré procesy v technológii môžeme voľbou reakčných podmienok ovplyvniť, iné, okrem už spomínaných, vysvetliť. Treba však objasniť podmienky pri konkurenčných, následných a iných reakciách. To bude predmetom pokračovania tejto práce.

Jedným z pozorovaní je aj priebeh zavápnenia cukorného roztoku za podmienok definovaných druhou saturáciou. Optimálnu alkalitu druhej saturácie určuje minimálne zavápnenie, ktoré vysvetľovali viacerí autori [16], vznikom bikarbonátu vápenatého, pričom výška alkality závisí od prirodzenej alkality. Pri modelovaní druhej saturácie v čistých cukorných roztokoch sa zistili minimálne zavápnenia pri viacerých alkaliách. V tomto systéme nemožno hovoriť o prirodzenej alkalite, pretože alkalické prvky K a Na sa tu nenachádzali v merateľnom množstve. Priebeh zavápnenia v závislosti od alkality podľa nášho názoru spôsobuje afinita sacharózy k vápnu. Za podmienok druhej saturácie dosahujú rovnovážne konštanty $\bar{K} \doteq 10^{20}$. Za týchto podmienok reakcia CO_2 s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viazanom v sacharóze je pomalšia ako reakcia $\text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Optimálnu alkalitu možno definovať ako rovnováhu medzi spomínanými konkurenčnými reakciami (obr. 3).

Obr. 3. Závislosť zavápnenia (mg CaO v 100 ml) od alkality počas saturácie čistého roztoku s CO_2 sacharózy pri teplote 368 K [15].



V závere by som chcel upozorniť na niektoré momenty, ktoré sa vymykajú bežným zvyklostiam. Ide o používanie symbolu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaO . Vo všetkých prípadoch ide o používanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avšak v cukrovarníckej terminológii je zaužívaný spôsob vyjadrovania koagulačného a saturačného optima percentami CaO . V týchto prípadoch, ktoré súvisia so spomínanými veličinami, tabuľky a obrázky udávajú koncentráciu v percentách CaO . V diskusii sa však väčšinou hovorí o $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Rovnovážne konštanty sú vyjadrené iba z hľadiska $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Vzhľadom na experimentálne možnosti nebolo možné stanoviť presne štruktúru vznikajúcej zlúčeniny.

Súhrn

V systéme sacharóza—voda sa sledovala interakcia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a sacharózy. Z rovnovážnych konštánt vznikajúcich zlúčenín možno definovať optimálnu koaguláciu necukrov v cukrovarníckych šťavách, optimálnu alkalitu druhej saturácie, a nakoniec aj filtrovateľnosť štiav. Filtrovaťnosť závisí nielen od pomeru sacharóza/ CaO , ale aj od teploty a dĺžky pôsobenia. Týka sa to i ostatných veličín. Dĺžka horúceho dočerenia a teplota pôsobí na filtrovateľnosť štiav. To značí, že počas dlhodobého dočerenia pri vysokej teplote vznikajú mimoriadne stabilné zlúčeniny sacharóza— $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a tým sa utvárajú podmienky na vznik ťažkofiltrujúcich zlúčenín cukrokarbonátového typu. V praxi sa to odôvodňovalo „rozvarením“ koloidných necukrov. Z priebehu spomínanej interakcie pri rôznych koncentráciách sacharózy vyplýva, že filtrovateľnosť štiav závisí exponenciálne od koncentrácie sacharózy, a nie úmerne od zmeny viskozity roztoku. Tieto poznatky sú dôležité pre cukrovarnícku technológiu a neskôr sa nimi budeme širšie zaoberať.

. Za spoluprácu pri niektorých meraniach vo Výskumnom ústave cukrovarníckom ďakujem Ing. M. Konečnej a Ing. V. Slamovi a vo Výskumnom ústave potravinárskom Ing. Z. Jančkovej a Ing. Biskupičovej.

Literatúra

1. SCHNEIDER, F.: Einiges aus der Kampagne 1964/65. Zucker, 1965, s. 419—421.
2. SCHNEIDER, F.: Einiges aus der Kampagne 1965/66. Zucker, 1966, s. 453—457.
3. SCHNEIDER, F.: Einiges aus der Kampagne 1966/67. Zucker, 1967, s. 458—459.
4. VAŠÁTKO, J.: Listy cukrovarnícke, 52, 1933/34, s. 157.
5. DĚDEK, J.: La sucrerie Belge, 69, 1949/50, s. 73—83.
6. BRIEGHEL-MÜLLER, Z.: Zuckerind., 77, 1952, s. 307.
7. DĚDEK, J. — IVANČENKO, D.: Listy cukrovarnícke, 55, 1935/36, s. 173.
8. ZÁVODSKÝ, L. — VESELÝ, V.: Listy cukrovarnícke, 77, 1956, s. 209.
9. WIKLUND, O. — LINDBAD, L.: Socker, 5, 1949, s. 157.
10. WIKLUND, O. — ANDERSACH, O.: Socker, 6, 1950, s. 93.
11. KOHN, R.: Dizertačná práca. Bratislava 1953.
12. VAŠÁTKO, J.: Čistenie repnej šťavy. Bratislava 1950, s. 191.
13. SILIN, J.: Otázky cukrovarníckej technológie. Bratislava 1953.
14. VAŠÁTKO, J.: Čistenie repnej šťavy. Bratislava 1950, s. 137—140.
15. ZÁVODSKÝ, L.: La sucrerie Belge, 90, 1971, s. 535—538.
16. DĚDEK, J. — IVANČENKO, D.: Listy cukrovarnícke, 54, 1934/35, s. 195.

Термодинамические равновесия в растворе сахарозы с точки зрения сахароварной технологии

Выводы

В системе сахароза-вода наблюдали за взаимодействием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и сахарозы. Из констант равновесия образующихся соединений можно определять оптимальную коагуляцию нес сахаров в сахароварных соках, оптимальную щелочность второй сатурации, и до известной степени фильтруемость соков. Фильтруемость зависит не только от соотношения сахароза/ CaO но и от температуры и длительности действия. Это касается и других параметров. Длительность горячей окончательной дефекации влияет на фильтруемость соков, точно также температура. Это значит, что во время длительной окончательной дефекации при высокой температуре появляются чрезвычайно устойчивые соединения сахароза — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и тем созданы условия для появления тугофильтруемых соединений типа сахарокарбонатного. На практике это обосновывалось „развариванием” коллоидных нес сахаров. Из хода упомянутого взаимодействия в различных концентрациях сахарозы вытекает, что фильтруемость соков зависит экспоненциально от концентрации сахарозы, а не от изменения вязкости раствора. Эти познания значительны для сахароварной технологии и в следующей части мы будем ими обширнее заниматься.

Thermodynamic balances in sucrose solution from standpoint of sugar industry technology

Summary

In the system sucrose — water interaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sucrose was followed. From balance constants of originating compounds is possible to define the optimum coagulation of nonsugars in sugar juices, optimum alkalinity of second carbonation and last but not least filtrability of juices. The filtrability depends not only on relation sucrose CaO , but also on temperature and time of activity. It also refers to another quantities. The time of hot post-liming affects filtrability of juices as well as the temperature. That signifies that at long post — liming time at high temperature origine extraordinary stable solutions sucrose — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and so are created the conditions to formation of difficult filtering solutions of sugar carbonate type. In practice it was justified by “boiling” of colloidal nonsugars. From the course of mentioned interaction at various concentrations of sucrose results, that filtrability of juices depends exponentially on concentration of sucrose and not proportional on change of solution viscosity. This knowledge is important for sugar industry technology and we shall be busy with it in detail in the following part.