

## РОЗРАХУНОК ВЕЛИЧИНИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ДЕПРЕСІЇ ЦУКРОВИХ РОЗЧИНІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КОЕФІЦІЄНТУ АКТИВНОСТІ

**К.О. Штангеєв – к.т.н., доцент кафедри цукру та цукристих речовин ІПДО НУХТ, ст. наук.співробітник УкрНДІ цукрової промисловості,  
Л.І. Штангеєва – Український НДІ цукрової промисловості**

Відомо, що температура кипіння цукрових розчинів вища, ніж температура пари над розчином - це явище названо фізико-хімічною депресією [1]. Пояснюється це тим, що в розчині між молекулами компонентів існують взаємозв'язки і тому парціальний тиск певного компонента розчину залежить також і від вмісту (концентрації) цього компонента в самому розчині. Її величина залежить від концентрацій та виду компонентів розчину, його температури і може досягати 5-6 °С при кипінні висококонцентрованих розчинів в останніх корпусах випарної установки та 12-15 °С - у вакуум-апаратах при уварюванні утфелів. Знання величин фізико-хімічної депресії для цукрових розчинів необхідно не тільки для розрахунків і математичного моделювання процесів у випарних і вакуум-апаратах, а також може бути використано при визначенні ступеня пересичення цукрового розчину в процесі варки утфелю, що могло б поліпшити управління цим процесом [2,3].

Експериментальному вивченню фізико-хімічної депресії цукрових розчинів присвячено ряд робіт [1-4], результати яких подано у вигляді графіків, таблиць або емпіричних залежностей. Але графічні або табличні дані погано застосовувати при реалізаціях математичних моделей на ЕОМ, емпіричні залежності, особливо на базі ступеневих багаточленів не можуть екстраполюватися за межі їх придатності і погано стикуються між собою в крайніх точках.

Як показує досвід апроксимації даних за фізико-хімічними властивостями речовин та параметрами технологічних та тепломасообмінних процесів, кращі результати отримуються при використанні теоретично обґрунтованих залежностей з емпірично визначеними коефіцієнтами або функціями поправок. Оскільки в цукрових розчинах летючим компонентом є тільки вода (розчинник), а цукор та нецукри в температурних межах, характерних для цукрового виробництва – нелетючі компоненти, парціальний тиск водяної пари над розчином фактично і є повним тиском пари над цукровим розчином.

Для ідеальних розчинів, тобто розчинів, в яких відсутня взаємодія між молекулами компонентів розчину, діє закон Рауля, який отримано теоретично

із аналізу закономірностей хімічного потенціалу компонентів розчину [5]:

$$p_i = P_{i,0} \cdot x_i, \quad (1)$$

де:  $p_i$  – парціальний тиск пари  $i$ -того компонента розчину;

$P_{i,0}$  – тиск насиченої пари чистої рідини  $i$ -того компоненту при температурі розчину;

$x_i$  – молярна частка  $i$ -того компоненту у розчині.

Оскільки для води і водяної пари існують надійні, теоретично обгрунтовані з емпірично визначеними коефіцієнтами залежності [6], що описують співвідношення між температурою і тиском водяної пари, - використання закону Рауля було б вельми перспективним. Але, на практиці, закон Рауля витримується тільки для сильно розбавлених розчинів. Звичайно такими вважаються розчини, в яких молярна частка розчиненого компоненту на перевищує 0,005. Тобто, для чистих цукрових розчинів при молекулярній вазі розчиненого компоненту – цукрози 342 і розчинника ( $x_1$ ) – води 18 молярній частці цукрози 0,005 відповідає концентрація сухих речовин (CP) у розчині:

$$CP = \frac{342 \cdot x_1 \cdot 100}{18 \cdot (1 - x_1) + 342 \cdot x_1} = \frac{342 \cdot 0,005 \cdot 100}{18 \cdot 0,995 + 342 \cdot 0,005} = 8,7 \%$$

Тобто, практично для всього діапазону концентрацій розчинів у цукровому виробництві вони не можуть розглядатися як ідеальні.

В неідеальних розчинах відхилення від законів ідеального розчину враховується за допомогою розрахункової величини, так званої активності [5]. Активністю  $i$ -того компоненту розчину називається така величина, яку необхідно підставити у вираз для хімічного потенціалу компоненту в ідеальному розчині, щоб отримати дійсні значення хімічного потенціалу цього компоненту в реальному розчині. Відношення активності  $i$ -того компоненту розчину до його молекулярної концентрації називається коефіцієнтом активності –  $\gamma_i$ , який фактично є чисельною мірою відхилення від ідеального розчину:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (2)$$

Відповідно, закон Рауля в цьому разі можна буде подати у вигляді:

$$p_i = P_{i,0} \cdot \gamma_i \cdot x_i. \quad (3)$$

Для виконання розрахунків по формулі (3) необхідно мати залежність для визначення коефіцієнта активності води у водноцукрових розчинах різної

чистоти в діапазоні до пересичених розчинів, тобто до концентрацій 80-85 % СР.

Для отримання такої залежності були оброблені експериментальні дані [2]. В основному, використовувалися дані при концентраціях понад 60 % СР, як найбільш надійні, оскільки при менших концентраціях розчину відносна похибка визначення фізико-хімічної депресії має зростати і величина похибки може навіть перевищувати фактичне значення фізико-хімічної депресії.

Перерахунок з масової концентрації (в %) в молярну частку води в розчині виконувався по залежностях:

для розчину чистої цукрози:

$$x_1 = \frac{342 \cdot (100 - CP)}{34200 - 324 \cdot CP} \quad (4)$$

для розчинів з чистотою  $Ч < 100$  % :

$$x_1 = \frac{34200 \cdot (100 - CP)}{18 \cdot CP \cdot Ч \left[ 1 + \frac{342 \cdot (100 - Ч)}{M_{nc} \cdot Ч} \right] + 1900 \cdot \frac{100 - CP}{Ч \cdot CP}} \quad (5)$$

У формулі (5)  $M_{nc}$  – середня молекулярна маса нецукрів у розчині.

В результаті обробки даних з мінімізацією середньоквадратичного відхилення розрахункових і табличних даних було визначено, що  $M_{nc}=148$ , а для коефіцієнта активності отримано залежність від молярної концентрації води в цукровому розчині:

$$\gamma_1 = \exp \left[ -3.12 \cdot (1 - x_1)^{1.738} \right] \quad (6)$$

Визначення тиску водяної пари в залежності від температури можливе за спрощеною формулою [7], яка в діапазоні тиску пари 0,1...3,5 кгс/см<sup>2</sup> має середню похибку  $\pm 0,01$  % від табличних значень [6]:

$$t = \frac{3816.44}{11.703 - \ln(P_1)} - 227,04, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (7)$$

Слід зазначити, що при зміні складу нецукрів, наприклад, при уварюванні рафінадних утфелів або при переробці цукру-сирцю середня молекулярна маса нецукрів може відхилитися від визначеної вище і відповідно зміниться величина коефіцієнта активності. В табл. 1 наведено величини коефіцієнта активності для різної чистоти розчину і молекулярної маси нецукрів при концентрації розчину 70 % СР.

Таблица 1

Вплив чистоти цукрового розчину і молекулярної маси нецукрів на величину коефіцієнта активності (70 % СР)

$M_{нц}$ $Ч, \%$	100	150	200
100	0,9355	0,9355	0,9355
80	0,9176	0,9356	0,9442
60	0,9090	0,9382	0,9518

Розрахункові значення за вищенаведеними залежностями коефіцієнтів активності води в цукрових розчинах та фізико-хімічної депресії для температур кипіння 60, 100 і 120 °С в діапазоні чистоти розчину 100...60 % подано в табл. 2 та 3.

Література

1. Попов В.Д. Основы теории тепло- и массообмена при кристаллизации сахарозы.– М.: Пищевая промышленность, 1973.–320 с.
2. Vavrincz G. Tomenyebb csucoroldatok forrponntemelkedese es tultelitettsege// Sukoripar. – 1972. - №1. - P. 9-17.
3. Тужилкин В.И., Каганов И.Н. Давление пара над водными растворами сахарозы // Сахарная промышленность. - 1978. - № 1. - С. 52-54.
4. Демчук Г.С. Исследование температурной депрессии при варке сахарных сиропов и утфелей / Дисс. на соиск. уч. ст. канд.техн. наук. – К.: КТИПП, 1952.
5. Голиков Г.А. Руководство по физической химии.– М.: Высшая школа, 1988.–383 с.
6. Вукалович М.П., Рывкин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара.–М.: Изд. стандартов, 1969.– 408 с.
7. Штангеев К.О., Христенко В.І. Типова програма удосконалення енерготехнологічних схем цукрових заводів: Матеріали Науково-технічної ради НАЦУ. – К., 2003. – 29 січ.