

## ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ СЫРЬЯ, ПОЛУПРОДУКТОВ И ПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНТРОПИИ

Д. Е. СИНАТ-РАДЧЕНКО, канд. техн. наук

Энтропия ( $S$ , Дж·К<sup>-1</sup>) — функция состояния, характеризующая направление протекания самопроизвольных термодинамических процессов (они всегда необратимы и идут в сторону увеличения  $S$ ) в изолированной системе. Изменение  $S$  независимо от вида процесса определяется разностью ее значений в конечном и начальном состояниях системы  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T$  ( $\delta Q$  — элементарное количество подведенного или отведенного тепла, Дж;  $T$  — абсолютная температура, К). В неравновесной системе  $S$  равна сумме энтропий ее частей, находящихся в локальном равновесии.

Эволюция систем протекает в направлении наиболее вероятного распределения энергии по отдельным подсистемам. В состоянии равновесия (частный случай стационарного состояния, когда градиенты потенциалов и потоки равны нулю) внутренняя энергия, объем  $V$  и числа молей компонентов не меняются, все возможные микросостояния равновероятны, а  $S$  является характеристической функцией системы  $S = k \ln W$ . Здесь  $k = R/N_A = 1,3807 \times 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> — постоянная Больцмана, энергия, приходящаяся на одну молекулу, отношение универсальной газовой постоянной  $R$  к постоянной Авогардо  $N_A$ ;  $W$  — термодинамическая вероятность, число микросостояний (различных распределений энергии между отдельными молекулами), которыми осуществляется данное макросостояние. В отличие от математической вероятности (она не превышает единицы),  $W$ , чаще всего, астрономически громадная величина. Из всех термодинамических функций удельная (на 1 кг массы вещества) энтропия  $s$  наиболее чувствительна к строению и упорядоченности частиц вещества, так как чем больше эквивалентных способов реализации ситуации, тем больше  $W$ , а следовательно и  $s$ .

Наименьшим значением  $s$  обладает идеально правильно образованный кристалл чистого вещества при 0°К. Для него ситуация может быть реализована только одним способом,  $W=1$  и  $s_0=0$ . Идеальных кристаллов (без нарушений структуры решетки) в природе нет, а дефекты структуры связаны с затратой энергии и повышением  $s$  [4].

Плавление кристаллов (как и всякий фазовый переход 1 рода) сопровождается скачкообразным повышением  $V$  и  $S$  (из-за позиционного разупорядочения молекул и получения ими возможности перемещения по объему расплава). При плавлении кристалла сахарозы ( $T_{пл} = 457^\circ\text{К}$ ,  $\delta Q_{пл} = 56200$  Дж·кг<sup>-1</sup> [5])  $\Delta s_{пл} = \delta Q_{пл}/T_{пл} = 123$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Нагрев расплава выше  $T_{пл}$  вызывает плавное повышение  $s$  и интенсивное термическое разложение сахарозы.

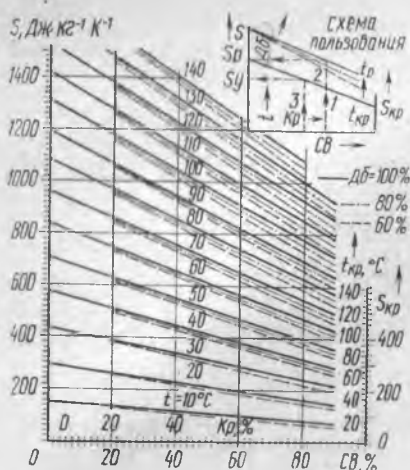


Рис. Энтальпия кристаллической сахарозы, сахарных растворов и утфелей

$D$  — фруктоза) и дисахаридов (например,  $\beta$  — лактоза и  $D$  — мальтоза) в интервале температур от азотных и до  $T_{пл}$  изменяются аналогично  $c_p$  кристаллической сахарозы. Весьма близки и численные значения  $c_p$  всех сахаров, а следовательно, и численные значения их энтальпии и энтропий.

Для практических расчетов важно не столько абсолютное значение  $s$  (от  $0^\circ\text{K}$ ), сколько изменение энтропии в конкретном процессе. Выбор начала точки отсчета  $s$  в этом случае не имеет принципиального значения. Энтропию воды и водяного пара отсчитывают от тройной точки воды ( $273,16^\circ\text{K}$ ), в которой берут  $s=0$  [6]. Часто (как и в данной статье) энтальпию и  $s$  растворов принимают равными нулю при температуре  $t=0^\circ\text{C}$  ( $273,15^\circ\text{K}$ ) и давлении  $p=101325 \text{ Па}$  [3].

Энтропия сахарных растворов с массовым процентным содержанием сухих веществ  $CB$  и доброкачественностью (чистотой)  $Дб$ ,  $s_p = [4190 - CB(29,73 - 0,0377t - 0,046 Дб)] \ln(t/273,15 + 1)$ , энтропия кристаллов сахарозы  $s_{кр} = (1150 + 2t) \ln(t/273,15 + 1)$ , энтропия сахарного утфеля с процентным содержанием кристаллов в его массе  $Кр$   $s_y = s_p - 0,01 Кр (s_p - s_{кр})$ , Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Энтропия раствора понижается с ростом  $CB$  и уменьшением  $t$  и  $Дб$  (это связано с повышением  $\rho$  и вязкости раствора, снижением интенсивности беспорядочного движения молекул компонентов);  $s_{кр}$  — с уменьшением  $t$ , а  $s_y$  при неизменных  $CB$ ,  $Дб$  и  $t$  межкристалльного раствора — с повышением  $Кр$  (см. рисунок, схему пользования номограммой). Например, при  $60^\circ\text{C}$ ,  $CB = 86\%$ ,  $Дб = 60\%$  и  $Кр = 40\%$ ,  $s_p = 410$ ,  $s_{кр} = 252$  и  $s_y = 347$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. При охлаждении этого утфеля без изменения состава до  $50^\circ\text{C}$  его энтропия снизится до  $289$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

В случае передачи раствору с температурой  $T_2$  тепла  $\delta Q$  от теплоносителя с температурой  $T_1$  вследствие необратимости процессов теплообмена происходит производство и передача раствору дополнительной (сверх  $\delta Q/T_1$ ) энтропии  $dS_{необр} = \delta Q(1/T_2 - 1/T_1)$ . Произведенная  $S$  всегда положительна и уничтожение энтропии невозможно [1]. Смешивание растворов с разными  $CB$  и  $t$  — самопроизвольные процессы, приводящие к росту энтропии.

При быстром охлаждении расплава он переходит в стеклообразное состояние,  $s$  в небольшом интервале  $T$  (порядка  $20^\circ\text{K}$ ) резко падает, а далее постепенно уменьшается с понижением  $T$ , приближается к энтропии кристаллической сахарозы  $s_{кр}$ , оставаясь все время выше  $s_{кр}$ . Изобарная массовая теплоемкость  $c_p$ , Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> аморфной сахарозы при всех  $T$  выше, а плотность  $\rho$  ниже, чем у кристаллической.

Изобарные молярные теплоемкости моно- и дисахаридов различны [2]. Но проведенное нами сравнение их истинных  $c_p$  показало, что (в отсутствие фазовых переходов из одной кристаллической модификации в другую) они для кристаллов моносахаридов (например,  $D$  — глюкоза и

В случае упаривания или замораживания растворов  $\Delta s_{\phi} = \delta Q_{\phi}/T$ , где  $\delta Q_{\phi}$  — дифференциальная теплота фазового перехода при парообразовании или замерзании воды раствора. С ростом СВ при постоянной  $T$  теплоты парообразования растут, а теплоты замерзания снижаются.

При изотермическом изменении давления  $\Delta s = -(\int_{p_1}^{p_2} \beta_T dp/p)/T = -\beta_T (p_2^2 - p_1^2)/(2Tp)$ , где  $\beta_T$  и  $\rho$  — коэффициенты изотермической сжимаемости ( $\text{МПа}^{-1}$ ) и средняя плотность раствора ( $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) в данном интервале давлений от  $p_1$  до  $p_2$  [7]. Используемые в сахарном производстве давления обычно не превышают  $p_2 = 1$  МПа, и их влияние на энтропию раствора (по сравнению с  $p_1 = 0,1$  МПа) весьма мало. Например, для раствора с СВ = 60 % в  $t = 50^\circ\text{C}$   $\Delta s = -3^{-4} (1^2 - 0,1^2) \cdot 10^9 / (2 \cdot 323,15 \cdot 1270) = 3,62 \cdot 10^{-4}$  Дж·кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$ .

Растворение сахара в воде является самопроизвольным и эндотермическим процессом. Разделение ранее на две отдельные группы молекулы сахарозы и воды становится случайным образом перемешанными, а повышение беспорядка вызывает рост  $s$ . Если при  $50^\circ\text{C}$  0,6 кг сахарозы растворить в 0,4 кг воды, получится 1 кг раствора. При этом энтропии кристаллов, воды, их смеси и раствора составляют соответственно 210,1, 703,5, 407,5 и 469,9 Дж·кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$ . Молекулы сахарозы получают возможность свободного перемещения в объеме раствора, а молекулы воды за счет водородных связей образуют вокруг молекул сахарозы упорядоченные гидратные оболочки. При этом  $s_{\text{сх}} = 320,9$ , а  $s_{\text{в}} = 693,4$  Дж·кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$  [8].

При отклонениях от равновесия (флуктуациях) раствор переходит в менее вероятное (с меньшей  $s$ ) состояние. Чем больше флуктуация (например, плотности), тем меньше вероятность ее появления.

Зная значения  $S$  взаимодействующих веществ, можно рассчитать изменение изотермических потенциалов, например изобарно-изотермического  $G$  (максимальная полезная работа, которая может быть получена в самопроизвольном изобарно-изотермическом процессе равна  $\Delta G$ ). В эксергическом анализе (эксергия — это энергия, которая может быть преобразована в любую другую форму энергии), который ведется с целью определения степени совершенства использования энергии, также нужны данные об  $S$  (потери эксергии в необратимом процессе равны произведению  $T$  окружающей среды на  $\Delta S$  в этом процессе). Влияние энтропийного фактора возрастает с повышением температуры.

Образование новой поверхности (например, при кипении) сопровождается ростом  $S$  раствора. Оно происходит за счет энергии и изменения  $S$  окружающей среды ( $\Delta S_{\text{сист}} + \Delta S_{\text{окр}} > 0$ ) [4]. Например, при образовании новой поверхности в  $1 \text{ м}^2$  в водном растворе сахарозы с СВ = 60 % при  $80^\circ\text{C}$   $\Delta S = -\Delta F (\partial \sigma / \partial T)_p = -1 (-0,17 \cdot 10^{-3} + 60 \cdot 5 \cdot 10^{-7}) = 1,4 \cdot 10^{-4}$  Дж·К $^{-1}$ . Одновременно на  $7,1 \cdot 10^{-2}$  Дж увеличивается  $\Delta G$  раствора, и при постоянном поверхностном натяжении  $\sigma$  самопроизвольные процессы, сопровождающиеся увеличением поверхности, протекать не могут.

Растение сахарной свеклы можно рассматривать как сложную открытую систему (ввод и вывод вещества и энергии, химические реакции в системе), находящуюся в неравновесном, но стационарном состоянии при сбалансированности процессов синтеза сложных молекул (сопровождается уменьшением  $s$ ) и процессов распада. Химические реакции в тканях растения (в константу их скорости входит вероятностный член  $\exp(\Delta s/R)$ ) протекают в водных растворах при постоянных  $p$ ,  $V$  и  $t$ . Тепло в такой системе не может быть превращено в работу. Зато происходят взаимопревращения химической, световой,

электрической и механической энергии. Каждая необратимость вызывает рассеивание энергии (и рост  $s$ ), потери которой восполняются из окружающей среды (за счет питательных веществ и солнечного излучения). Несамостоятельные химические процессы растение объединяет с самостоятельными или использует солнечную энергию для поддержания низкой энтропии. Нужные скорости реакций достигаются с помощью ферментов, выполняющих роль катализаторов.

Живая клетка представляет собой весьма маловероятное квантовое состояние системы. Скорость процессов переноса в клетках определяется совместным действием градиентов всех потенциалов и значениями коэффициентов диффузии [9]. В результате роста и развития растения происходит изменение и усложнение его структуры. Энтропия ткани корнеплода сахарной свеклы при  $t \leq 80^\circ\text{C}$   $s = [4185 \text{ CB} (48 - 0,0375 T)] \ln(T/273,15)$ . При средней температуре  $290^\circ\text{K}$  повышение СВ от 20 до 25 % вызывает уменьшение энтропии ткани корнеплода на  $11,1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Значительное количество энергии клетка сохраняет в виде потенциальной энергии молекул, накапливаемой в процессе фотосинтеза. Например, энергетическая ценность сахарозы  $15,7 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$  (разложение сахарозы — сложный процесс, включающий около тридцати стадий). Секрет высокой эффективности метаболических процессов (превращение веществ в клетке) в минимальном переходе различных видов энергии в теплоту.

С увеличением сахаристости свеклы затраты энергии на получение сахара из каждой ее тонны возрастают. Поэтому нормативы расхода тепловой и электрической энергии целесообразно давать на тонну готовой продукции (сахара). Иначе не будут в должной мере стимулированы повышение сахаристости свеклы, выхода сахара из нее.

Термодинамический подход не требует знания молекулярных механизмов рассматриваемых процессов (они часто неизвестны), а энтропия является одной из наиболее удобных характеристик хаотичности частиц вещества и вероятности осуществления его макроскопического состояния.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бэр Г. Д. Техническая термодинамика.— М.: Мир, 1977.— 520 с.
2. Васильев И. А., Петров В. М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений.— Л.: Химия, 1984.— 240 с.
3. Гинзбург А. С., Громов М. А., Красовская Г. И. Теплофизические характеристики пищевых продуктов.— М.: Пищ. пром-сть, 1980.— 288 с.
4. Киреев В. А. Курс физической химии.— М.: Химия, 1975.— 776 с.
5. Принципы технологии сахара / Под ред. П. Хонига.— М.: Пищепромиздат, 1961.— 616 с.
6. Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара.— М.: Энергия, 1980.— 424 с.
7. Синат-Радченко Д. Е. Некоторые термодинамические термические коэффициенты сахарных растворов // Сах. пром-сть.— 1983.— № 12.— С. 20—22.
8. Синат-Радченко Д. Е. Парциальные свойства компонентов раствора // Пищ. пром-сть: Респ. межвед. науч.-техн. сб.— 1984.— Вып. 30.— С. 13—17.
9. Эдсолл Дж., Гатфренд Х. Биотермодинамика.— М.: Мир, 1986.— 296 с.

Поступила в редколлегию 15.04.87.