

Д. Е. СИНАТ-РАДЧЕНКО
КТИП

Равновесное состояние вещества из одинаковых частиц (например, воды) определяется двумя интенсивными (не зависящими от количества вещества в системе) параметрами, обычно давлением p , кПа, и температурой t , °С. Система сахароза—вода, а к ней можно отнести продукты рафинадной кристаллизации, является двухкомпонентной, и для определения ее состояния надо знать еще концентрацию одного из компонентов [1], например сахарозы, равную содержанию сухих веществ (СВ, %) в массе бинарной смеси. Систему, описываемую тремя независимыми переменными p , t и СВ, можно изобразить в пространстве трех измерений, т. е. в виде объемной диаграммы состояния [2, 3].

Объемная диаграмма состояния системы сахароза—вода (см. рисунок) выполнена на основе предварительного обобщения данных советских и зарубежных исследователей по растворимости сахарозы, давлению пара над ее водными растворами, по температурам кипения и замерзания растворов. Она построена в прямоугольной изометрии, где показатели искажения по всем трем координатным осям равны. В использованном диапазоне $t = -20 \text{—} 180^\circ\text{C}$ и $\text{СВ} = 0 \text{—} 100\%$, давление водяного пара меняется от 0,1 до 1000 кПа, т. е. в 10 000 раз. Поэтому значения p (вертикальная ось) отложены в логарифмическом масштабе.

На основе правила фаз вероятность системы v (число степеней свободы или независимых способов, которыми можно изменить состояние системы) равна $\kappa + n - \phi$, где κ — число компонентов; n — число параметров состояния, имеющих одно и то же значение во всех фазах; ϕ — число фаз. В отсутствие заметного воздействия электромагнитных, гравитационных и поверхностных сил равновесное состояние системы определяется лишь значениями p и t ($n=2$). Для двухкомпонентной ($\kappa=2$) системы сахароза—вода $v=2+2-\phi=4-\phi$ (исключая плоскости диаграммы с $\text{СВ}=0$ и $\text{СВ}=100\%$, где $\kappa=1$), т. е. одновременно может находиться в равновесии не более четырех фаз.

Согласно принципу соответствия физико-химического анализа каждому равновесному комплексу фаз данной системы соответствует на диаграмме определенный геометрический образ (например, вода и сахароза имеют свои поверхности начала кристаллизации), а каждой реально существующей совокупности значений t , p и СВ — своя точка.

Характерные точки безвариантного равновесия диаграммы: A — тройная точка воды со льдом и паром ($\text{СВ}=0$; $t=0,01^\circ\text{C}$; $p=0,6112$ кПа), K — четвертая точка двух-

компонентной системы лед—раствор—сахар—пар, которая отвечает давлению пара над криогидратной смесью и минимальному давлению пара насыщенного раствора ($\text{СВ}=63,61\%$; $t=-14^\circ\text{C}$; $p=0,181$ кПа). При отводе тепла в точке K будут выпадать две фазы (лед и сахар) без изменения концентрации жидкой фазы вплоть до ее исчезновения.

Одновариантное (одну из переменных, например t , можно варьировать, и тогда значения p и СВ будут полностью определяться величиной t) равновесие на диаграмме отражают следующие кривые: AB — давление пара чистой воды; AI — давление пара льда; AL — плавление льда при разных p ; KA — система лед — ненасыщенный раствор — пар (температуру замерзания раствора можно оценить по формуле $t_{\text{зам}} = 1/(0,17 - 15,36/\text{СВ})$); KE — система лед — сахар — насыщенный раствор; KC — система раствор — сахар — пар, т. е. давление пара под кривой растворимости сахарозы [4], где коэффициент пересыщения раствора $P=1,0$; KT — система лед — сахар — пар (давление пара льда не зависит от того, находится ли лед в соприкосновении с кристаллами сахара). В рассматриваемом интервале p сахарные растворы практически несжимаемы [5], а линии AL и KE — вертикальны.

Пространство между граничными поверхностями двухвариантных равновесий $KABC$ (раствор — пар), $KEDC$ (раствор — сахар) и $KALE$ (раствор — лед) соответствует ненасыщенному сахарному раствору. В пространстве между поверхностями $KALE$, $KTNE$ (лед — кристаллы сахара) и $KTIA$ (лед — пар) находится лед (модификация I , кристаллы гексагональной сингонии). Область, ограниченная поверхностями $KEDC$, $KCST$ (кристаллы сахара — пар) и

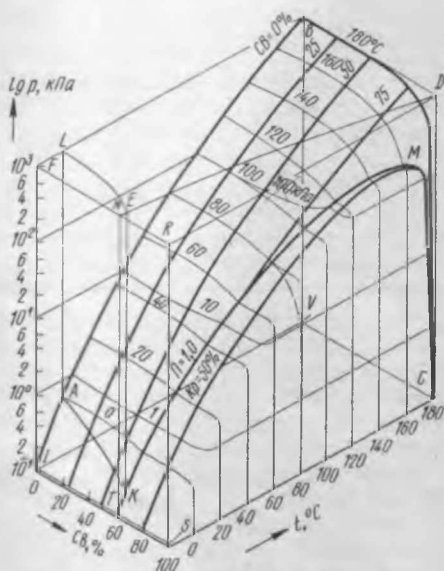


Диаграмма состояния системы сахароза — вода

КТНЕ отвечает кристаллам сахарозы (моноклинная сингония, аксиальный класс, пространственная группа $P2_1$). Пространство под поверхностями $KABC$, $KCST$ и $KTIA$ принадлежит водяному пару.

Если раствор некипящий и ненасыщенный, можно произвольно менять в определенных пределах его p , t и СВ, не изменяя числа фаз.

Температура плавления кристаллов сахарозы (точка C) по разным данным различна (от 170 до 188 °C). Она зависит от вида растворителя, из которого получены кристаллы, от наличия примесей и скорости нагрева. Положение точки C показано условно, так как в ней должно быть $p=0$, а логарифм нуля не существует.

Сахароза — нелетучий компонент. Она понижает p пара тем значительнее, чем выше СВ. В насыщенных растворах ($P=1,0$) рост t сопровождается ростом СВ. Вначале рост t оказывает на p пара преобладающее влияние. В дальнейшем рост СВ препятствует повышению p и кривая KC , достигнув максимума (точка M), круто падает вниз. В результате при постоянном давлении могут существовать две температуры кипения насыщенного раствора: одна — обычно наблюдаемая, другая — близкая по величине к температуре плавления сахарозы и соответствующая как бы температуре кипения воды в расплавленном сахаре.

На диаграмме показан ход 10 изотерм (0, 20...180 °C) и 3 изобар (1, 10, 100 кПа) для растворов и утфелей (суспензий сахара), находящихся в равновесии с водяным паром. Изобара 100 кПа (750 мм рт. ст.) соответствует атмосферному давлению.

Критические параметры сахарных растворов выше, чем у воды (374,15 °C и 22 120 кПа) и увеличиваются с ростом СВ, но так как сахароза термически неустойчива и разлагается при значительно более низкой температуре, их включение в качестве квазикритических представляет интерес только для возможности использования метода термодинамического подобия.

Свойства системы меняются непрерывно, пока не изменится число или характер фаз (принцип непрерывности физико-химического анализа). Поэтому, например, переход свойств раствора от ненасыщенного к пересыщенному состоянию будет происходить плавно (без изломов в районе $P=1,0$) до тех пор, пока не появятся кристаллы. При этом непрерывно и плавно меняется не только давление пара, но и плотность, теплоемкость, электропроводность и другие физические свойства.

В отсутствие центров зарождения кристаллов и посторонних, инициирующих кристаллизацию воздействий, растворы с небольшим пересыщением являются относительно устойчивыми, так как энергетический барьер, связанный с работой образования зародышей критического размера, не может быть преодолен за счет естественных флук-

туаций СВ. Кристаллизация пересыщенных растворов будет начинаться правее поверхности $KEDC$, а их замерзание — на продолжении поверхности $KALE$ за линию KE , т. е. при температуре более низкой, чем криогидратная. Если очень быстро охладить раствор с высоким СВ или расплав сахарозы, то из-за резкого возрастания вязкости не успевают образоваться кристаллы и наблюдается переход в нетипичное для рассматриваемой системы стеклообразное состояние. Появление кристаллов изменяет число фаз и степеней свободы системы, а на диаграмме состав—свойство появляется излом, обусловленный переходом в другую область равновесия.

Факторы внешних воздействий на находившуюся в равновесии систему смещают равновесие в направлении, где ослабляется эффект этих воздействий (принцип Ле Шателье). Например, снижение температуры утфеля вызывает дополнительную кристаллизацию сахара, которая протекает с выделением тепла.

При изобарном (например, $p=100$ кПа) выпаривании раствора его температура будет расти с ростом СВ только до тех пор, пока раствор не станет насыщенным.

Изотермическое испарение воды идет при постепенно понижающемся p пара до момента начала кристаллизации. В дальнейшем состав насыщенного при данной температуре межкристалльного раствора не меняется, но за счет кристаллизации в утфеле новых порций сахара количество раствора уменьшается вплоть до его полного высыхания. Давление пара над раствором с $P=1,0$ и над утфелем (например, с содержанием кристаллов по массе $Kp=50\%$) при одной и той же температуре одинаково. В отсутствие кристаллизации давление пара над пересыщенным (например, при 80 °C) раствором с ростом СВ снижается по штриховой линии.

При интенсивном испарении мелких капель раствора сахароза может быть получена в аморфном виде.

Таким образом, объемная диаграмма наглядно отражает возможные фазовые состояния термодинамической системы сахароза—вода в их взаимосвязи со свойствами сахарных растворов и утфелей.

Список использованной литературы

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976. — 584 с.
2. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
3. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. — Л.: Химия, 1972. — 464 с.
4. Синат-Радченко Д. Е. О растворимости сахарозы в воде. — Сахарная промышленность, 1982, № 4, с. 30—33.
5. Синат-Радченко Д. Е. Некоторые термодинамические термические коэффициенты сахарных растворов. — Сахарная промышленность, 1983, № 12, с. 20—22.