ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2474
https://elibrary.ru/SNSVIZ

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Химико-термодинамические свойства чистых и многокомпонентных растворов сахарозы

В. И. Тужилкин[1], С. М. Петров[2,*], Н. М. Подгорнова[3]

[1] *Российский биотехнологический университет, Москва, Россия*

[2] *Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (Первый казачий университет), Москва, Россия*

[3] *ООО НТ-Пром, Москва, Россия*

Поступила в редакцию: 30.03.2023
Принята после рецензирования: 12.05.2023
Принята к публикации: 06.06.2023

**С. М. Петров: s.petrov@mgutm.ru, https://orcid.org/0000-0002-5859-7263*
В. И. Тужилкин: https://orcid.org/0000-0003-3279-9649
Н. М. Подгорнова: https://orcid.org/0000-0002-7909-1763

© В. И. Тужилкин, С. М. Петров, Н. М. Подгорнова, 2023

Аннотация.
Расширение и уточнение информативной базы данных в изучении химико-термодинамических свойств растворов сахарозы важно для обоснования технологических режимов процессов выпаривания и кристаллизации в сахарном производстве. Цель работы заключалась в получении уточненных экспериментальных оценок химико-термодинамических свойств чистых и технических многокомпонентных растворов сахарозы.
Использовали модернизированный эбулиометр с двумя циркуляционными трубками, посредством которого измеряли истинные температуры кипения сильновязких концентрированных и пересыщенных гомогенных растворов и гетерогенных кристаллизующихся систем. Изучили повышение температуры кипения чистых и многокомпонентных растворов сахарозы в диапазоне массовой доли сухих веществ 5–93 %, чистоты 60–100 %, давления 20–100 кПа.
Растворы сахарозы не подчиняются законам идеальных растворов Рауля, а правила Рамзая – Юнга и Дюринга носят приближенный характер. Однако установили, что понятия активности теории Льюиса корректно описывают термодинамические свойства этих растворов. Получили термодинамическое уравнение, которое описывает повышение температуры кипения чистых и технических многокомпонентных растворов сахарозы. Установили взаимосвязь констант Рамзая – Юнга и Дюринга с концентрацией и пересыщением растворов сахарозы, а также с изменением энтропии этих растворов. Погрешность определения констант составила 2–3 %. В работе показана возможность определения коэффициента пересыщения растворов путем измерения отношения температур кипения раствора и воды.
В результате исследования предложили практические способы контроля и управления процессом изобарической испарительной кристаллизации на основе измерения дифференциального и относительного эбулиометрических критериев. Результаты работы могут быть использованы при исследовании и оптимизации процесса массовой кристаллизации сахарозы из кипящих растворов.

Ключевые слова. Сахарсодержащие растворы, эбулиометрия, эбулиометрические критерии, константа Рамзая – Юнга, константа Дюринга, коэффициент пересыщения

Для цитирования: Тужилкин В. И., Петров С. М., Подгорнова Н. М. Химико-термодинамические свойства чистых и многокомпонентных растворов сахарозы // Техника и технология пищевых производств. 2023. Т. 53. № 4. С. 742–753. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2474

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2474
https://elibrary.ru/SNSVIZ

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Chemical and Thermodynamic Properties of Pure and Multicomponent Sucrose Solutions

Vyacheslav I. Tuzhilkin[1], Sergey M. Petrov[2,*], Nadezda M. Podgornova[3]

[1] *Russian Biotechnological University, Moscow, Russia*

[2] *K.G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management (the First Cossack University), Moscow, Russia*

[3] *LLC NT-Prom, Moscow, Russia*

Received: 30.03.2023
Revised: 12.05.2023
Accepted: 06.06.2023

**Sergey M. Petrov: s.petrov@mgutm.ru, https://orcid.org/0000-0002-5859-7263*
Vyacheslav I. Tuzhilkin: https://orcid.org/0000-0003-3279-9649
Nadezda M. Podgornova: https://orcid.org/0000-0002-7909-1763

© V.I. Tuzhilkin, S.M. Petrov, N.M. Podgornova, 2023

Abstract.
To select an optimal mode of evaporation and crystallization, sugar producers need comprehensive databases of chemical and thermodynamic properties of sucrose solutions. This article introduces refined experimental estimates of the chemical and thermodynamic properties of pure and technical multicomponent sucrose solutions.
The study involved a modernized ebulliometer with two circulation tubes that measured the true boiling points of concentrated and supersaturated homogeneous solutions, as well as heterogeneous crystallizing systems. The boiling points of pure and multicomponent sucrose solutions were observed for the following variables: 5–93% dry solids, 60–100% purity, 20–100 kPa.
In this study, the sucrose solutions did not obey Raoult's laws for ideal mixtures, while the Ramsay-Young's equation and Dühring's rule were approximate. The thermodynamic properties of these solutions fit in the Lewis theory of activity. The study yielded a new thermodynamic equation for the boiling point in pure and technical multicomponent sucrose solutions. The authors revealed the correlation between the constants of Ramsay-Young and Dühring and the concentration and supersaturation of sucrose solutions, as well as the change in the entropy of these solutions. The error of estimate was 2–3%. The supersaturation coefficient was measured by the ratio of the boiling points of the solution and water.
The authors used differential and relative ebulliometric criteria to develop some practical methods for monitoring and controlling the process of isobaric evaporative crystallization. The new method can improve the commercial mass sucrose crystallization from boiling solutions.

Keywords. Sugar-containing solutions, ebuliometry, ebulliometric criteria, constant of Ramsay-Young, constant of Dühring, supersaturation coefficient

For citation: Tuzhilkin VI, Petrov SM, Podgornova NM. Chemical and Thermodynamic Properties of Pure and Multicomponent Sucrose Solutions. Food Processing: Techniques and Technology. 2023;53(4):742–753. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2474

Введение

В научной литературе имеются сведения, которые касаются химико-термодинамических свойств чистых и технических многокомпонентных растворов сахарозы. Однако их недостаточно. Поэтому изучение данного вопроса актуально для понимания и обоснования технологических процессов пищевых производств [1].

Общие представления о проблемах, изучаемых в разделах химической термодинамики, представлены в работе S. Shimizu и N. Matubayasi [2]. Исследования в области термодинамики растворов сахарозы не раскрывают полную картину происходящих явлений. Значение термодинамических функций растворов сахаров характеризует их структуру, ее изменения и вероятность фазовых превращений, что важно при оптимизации процессов производства глюкозы и фруктозы [3, 4]. Авторы исследований [3, 4] определили термодинамические функции и их изменения, в зависимости от концентрации и температуры вышеуказанных растворов, обосновали устойчивость этих веществ и высказали предположения об их структуре и кристаллизационных свойствах.

Д. Г. Черкасов и др. пришли к выводу, что 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 изучения его макроскопического состояния [5]. В работах [6, 7] публикуется ряд сведений о термодинамических коэффициентах сахарных растворов и рассматриваются парциальные свойства компонентов раствора.

Разными учеными изучались термодинамические свойства растворов сахарозы и их осмотическое давление, теплофизические свойства водных растворов сахарозы, а также повышение температуры кипения чистых и производственных растворов сахарозы [3, 6, 8–15].

Представленный анализ состояния химико-термодинамических свойств растворов сахарозы не раскрывает основных закономерностей, характерных для данного научного направления [9]. Например, закон Рауля, термодинамическая активность воды и растворенного вещества Льюиса, практически отсутствуют сведения о т. н. правилах Рамзая – Юнга и Дюринга.

Термодинамический подход к описанию свойств веществ и процессов, протекающих в таких растворах, является важной составляющей научного и практического исследования [16, 17]. Изучение вопросов, касающихся термодинамических свойств растворов неэлектролитов, к которым относятся растворы углеводов, необходимо для решения научно-технологических и прикладных задач [18–20].

Целью исследования являлось получение уточненных экспериментальных оценок химико-термодинамических свойств чистых и технических многокомпонентных растворов сахарозы. Расширение и уточнение информативной базы данных в изучении указанных свойств растворов является актуальным и важным для обоснования технологических режимов процессов выпаривания и кристаллизации в сахарном производстве.

Объекты и методы исследования

Температура – это один из важнейших параметров системы, определяющий термодинамические характеристики протекания процесса. Она характеризует изменение химических превращений и физических процессов в целом. Температура является параметром, который положен в основу распространенного в технологии сахара эбулиометрического контроля процесса изобарической испарительной и политермической кристаллизации сахарозы. Поэтому знания, которые касаются этого показателя, важны для теории и практики сахарного производства [21]. Для определения температуры используются устройства, которые не позволяют определить точные значения температур кипения высококонцентрированных растворов, в т. ч. растворов сахарозы [12, 18, 22, 23].

Объектами исследования являлись сильновязкие концентрированные и пересыщенные гомогенные растворы и гетерогенные кристаллизующиеся системы.

На рисунке 1 изображена эбулиометрическая установка, которая является модификацией конструкции эбулиометра Свентославского [24, 25]. Отличием модернизированного эбулиометра является возможность измерения истинных температур кипения сильновязких концентрированных и пересыщенных гомогенных растворов и гетерогенных кристаллизующихся систем.

Устройство состоит из двух обогреваемых каналов *1*, электронагревателей *2*, патрубка для отбора проб раствора *3*, циркуляционных трубок *4*, трубки для отвода конденсата в раствор *5*, счетчика капель *6*, термодатчиков *7* и *11*, крана отбора конденсата *8*, холодильника *9*, термометрического сосуда *10*, патрубка для подачи раствора и твердой фазы *12*, буферной ёмкости *13*, патрубков для установки электрофизических датчиков *14* и *15*, смотровой части с параллельными стенками *16*, опускного канала циркуляционного контура *17*. Стрелками показано направление циркуляции раствора или суспензии.

Эбулиометрическая установка позволяет моделировать в изотермо-изогидрических условиях сгущение сиропов и уваривание утфелей в циркуляционных вакуум-аппаратах. Для этого изучали влияние содержания кристаллов сахара на повышение темпе-

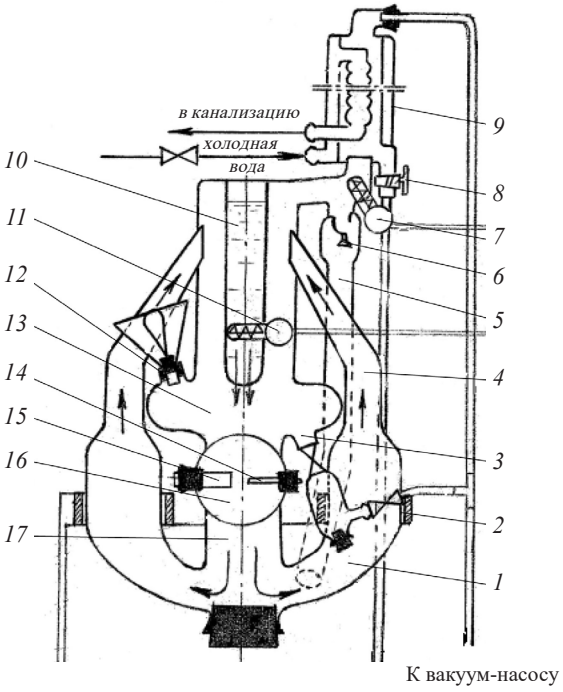

Рисунок 1. Эбулиометр для определения температуры кипения растворов сахарозы

Figure 1. Ebulliometry of boiling point of sucrose solutions

ратуры кипения ΔT насыщенных чистых и производственных растворов сахарозы. Раствор сахарозы сгущали в эбулиометре до состояния насыщения.

Также мы изучили растворимость сахарозы в насыщенных растворах для температурного диапазона 60–90 °С при интенсивном кипении, т. к. имеющиеся в литературе таблицы растворимости получены в статических условиях. Раствор сахарозы сгущался до состояния насыщения при 90 °С, измерялась температура насыщенного раствора $T_р^н$ и рефрактометрически определялось содержание сахарозы. Затем дискретно понижалась температура раствора с шагом 2–3 °С до 80 °С, для чего увеличивалось разрежение в эбулиометре и определялась растворимость при каждом новом значении температуры.

Результаты растворимости сахарозы в условиях динамического кипения в циркуляционном контуре эбулиометра постоянно сравнивались с известными для статических условий данными. Это позволияло сделать вывод об отсутствии перегрева раствора в разработанной конструкции эбулиометра и возможности его применения для исследования ΔT насыщенных растворов сахарозы.

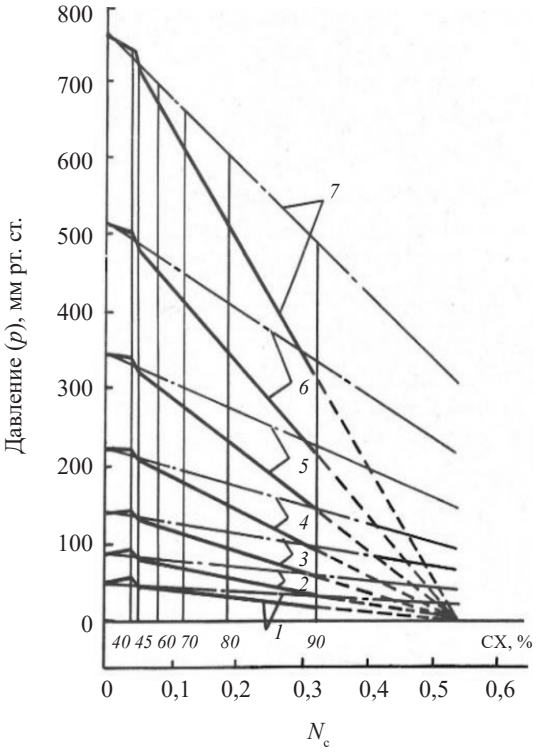

Рисунок 2. Зависимость давления паров над чистыми растворами сахарозы от концентрации (СХ и $N_с$) при различных температурах: 1 – 40 °С; 2 – 50 °С; 3 – 60 °С; 4 – 70 °С; 5 – 80 °С; 6 – 90 °С; 7 – 100 °С

Figure 2. Effect of concentration (CX and N_c) on vapor pressure at different temperatures: 1 – 40°C; 2 – 50°C; 3 – 60°C; 4 – 70°C; 5 – 80°C; 6 – 90°C; 7 – 100°C

С помощью представленного эбулиометра мы получили экспериментальные данные, на основе которых составили таблицы для повышения температуры кипения (ΔT) в диапазоне массовой доли сухих веществ СВ = 5–93 %, чистоты $Ч_р$ = 60–100 % и давления p = 20–100 кПа.

Эти данные использовали для расчета давления пара над растворами и теоретического обоснования ряда физико-химических законов и правил применительно к чистым и техническим многокомпонентным растворам сахарозы.

Результаты и их обсуждение

По экспериментальным данным эбулиометрического исследования мы построили графические зависимости давления паров над чистыми растворами сахарозы от концентрации при различных температурах для идеальных (штрихпунктирные линии) и реальных (сплошные линии) водных растворов сахарозы (рис. 2).

Зависимость давления пара над идеальным раствором ($p_р$) от концентрации нелетучего неэлектролита определяется законом Рауля

$$\frac{p_р}{p_в} = N_в = 1 - N_с \qquad (1)$$

где $p_в$ – давление насыщенного пара над растворителем (водой); $N_в$ – мольная доля растворителя (воды); $N_с$ – мольная доля растворенного вещества (сахарозы).

Согласно Льюису реальные водные растворы неэлектролитов характеризуются величиной термодинамической активности воды ($a_в$)

$$\frac{p_р^р}{p_в} = a_в \qquad (2)$$

где $p_р^р$ – давление пара над раствором.

Для практических расчетов и анализа получаемых экспериментальных данных используются не активности, а коэффициенты активностей, которые характеризуют величину отклонения свойств реального раствора от идеального. Коэффициент активности воды (γ) определяется отношением

$$\gamma = \frac{a_в}{N_в} \qquad (3)$$

На рисунке 2 сплошными линиями изображено давление паров растворителя над реальными водными растворами сахарозы, а штрихпунктирными линиями – для идеальных растворов. До концентрации $N_с$ = 0,0369 (СХ = 40 %) водные растворы сахарозы имеют положительные отклонения от закона Рауля, а при $N_с$ > 0,0369 – отрицательные. Изотермы изменений p и $N_с$ для реальных растворов изображены прямыми линиями. Как выглядит эта зависимость для $N_с$ выше 0,2741 (СВ = 87,87 %) неизвестно. При продолжении изотерм все они

пересекаются в точке $N_с = 0{,}572$ (СВ = 96,2 %), в которой на 1 моль воды приходится 1,34 моля сахарозы.

Эмпирический закон Бабо применительно к реальным растворам записывается в виде

$$\frac{p_р^р}{p_в} = \text{const} \quad (4)$$

Данный эмпирический закон справедлив для раствора определенной концентрации, когда давление паров над раствором и насыщенных паров чистой воды измерено при одной и той же температуре кипения. Как видно из уравнения (4), константа закона Бабо является величиной термодинамической активности воды в уравнении (2).

На основании развернутого анализа полученных экспериментальных данных предложено термодинамически обоснованное уравнение (5) для расчета повышения температуры кипения растворов сахарозы (ΔT), которое с высокой точностью описывает опытные данные

$$\Delta T = -RT_в \frac{\ln a_в}{\left(\Delta S_в + \ln a_в\right)} \quad (5)$$

где $T_в$ – температура кипения чистой воды, K; $a_в$ – активность воды в растворе; $\Delta S_в$ – изменение энтропии чистой воды при переходе 1 моля из жидкого в парообразное состояние, Дж/(моль·град); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град).

Математическая обработка этих данных позволила охарактеризовать активность воды ($a_в$), в зависимости от температуры кипения чистой воды ($T_в$) и мольной доли сахарозы ($N_с$), уравнением (6)

$$\ln a_в = -\ln N_с - \left(\frac{3767{,}2}{T_в} - 4{,}27\right) \times N_с^2 + 2{,}602 N_с^3 \quad (6)$$

Активность сахарозы ($a_с$) с учетом температуры воды ($T_в$) и мольных долей сахарозы ($N_с$) и воды ($N_в$) можно определить по уравнению (7), используя теорию Дебая – Хюккеля [26]

$$\ln a_с = -\ln N_с + \left(9{,}52 - 7534{,}45 / N_в\right) \times N_с + \\ + \left(3767{,}22 / T_в - 0{,}367\right) N_с^2 - 2{,}602 N_с^3 \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) играют важную роль в теории строения растворов сахарозы и обосновании возможности применения эбулиометрического метода косвенного измерения движущей силы процесса кристаллизации сахара – коэффициента пересыщения.

Применение в химической термодинамике правил Рамзая – Юнга и Дюринга к чистым и техническим многокомпонентным растворам сахарозы представляет теоретический и практический интерес. Так как указанные правила получены для жидкостей, то мы исходили из представления о том, что раствор определенной концентрации можно рассматривать как индивидуальную жидкость, которая имеет при данном давлении и концентрации свою определенную температуру кипения.

С одной стороны, правило Рамзая – Юнга констатирует, что для раствора постоянной концентрации и давления пара над раствором и водой отношение температуры кипения раствора к температуре кипения чистой воды постоянно. Оно записывается в виде

$$T_р / T_в = \text{const} = K_1, \quad \text{СХ} = \text{const} \quad (8)$$

С другой стороны, при постоянной концентрации, согласно правилу Дюринга, отношение разности температур кипения раствора к разности температур кипения чистой воды, измеренных при двух различных значениях давлениях пара над раствором и водой, представляет собой постоянную величину

$$\frac{T_р - T_р'}{T_в - T_в'} = \text{const} = K_2 \quad \text{СХ} = \text{const} \quad (9)$$

Первоначально это правило применяли для чистых жидкостей и испытали на пятидесяти веществах в широком диапазоне давлений. Позднее проверяли его применимость на водных растворах неорганических веществ [25]. При низких давлениях опытные данные укладываются в прямые линии, подтверждая возможность применения правила Дюринга для растворов [13, 26].

Мы рассмотрели справедливость применения обоих правил к водным растворам сахарозы. Результаты проверки правила Рамзая – Юнга $T_р/T_в = K_1$ для чистых концентрированных растворов сахарозы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты проверки применимости правила Рамзая – Юнга для чистых концентрированных растворов сахарозы

Table 1. Ramsay-Young rule for pure concentrated sucrose solutions

Сухие вещества, % / Давление (p), кПа	60	70	80	90
70	1,0072 ± 0,0109	1,0131 ± 0,0109	1,0247 ± 0,0111	1,0599 ± 0,0114
47	1,0071 ± 0,0113	1,0130 ± 0,0113	1,0244 ± 0,0115	1,0597 ± 0,0119
31	1,0070 ± 0,0117	1,0127 ± 0,0117	1,0240 ± 0,0119	1,0595 ± 0,0123
20	1,0068 ± 0,0125	1,0125 ± 0,0126	1,0237 ± 0,0127	1,0593 ± 0,0131

Из таблицы 1 видно, что величина K_1 уменьшается при снижении давления (СХ = const), а при повышении массовой доли сахарозы СХ (p = const) имеет выраженную тенденцию к росту.

Отмеченные выше изменения для константы K_1 характерны и для константы K_2, которую определили по правилу Дюринга $\left(T_р - T_р^{'}\right) / \left(T_в - T_в^{'}\right) = T_р / T_в = K_2$ (табл. 2). Однако закономерность ее изменения для исследуемого диапазона давлений проявляется в меньшей степени, чем для K_1. Это связано с тем, что измеряемые разности температур, используемые для константы K_2, выражаются небольшими величинами по сравнению с абсолютными значениями температур, которые применяют для расчета константы K_1 по правилу Рамзая – Юнга. Поэтому даже незначительная погрешность в их определении приводит к вариациям K_2. Следовательно, необходимо использовать точные методики и аппаратуру для измерения этой константы. При увеличении массовой доли сахарозы СХ (p = const) значение K_2 возрастает.

С целью выявления закономерностей изменения указанных констант для производственных растворов мы провели исследования с растворами различной чистоты. Из таблицы 3 следует ($Ч$ = 90 и 80 %), что зависимости, отмеченные для чистых растворов сахарозы, сохраняются и для производственных растворов. Можно отметить, что при снижении чистоты этих растворов отклонение от постоянства проявляется более заметно.

Попытки эмпирически установить взаимосвязь между углом наклона линий Дюринга и концентрацией для различных водных растворов приведены в работах [5, 27–29]. Однако подобный подход к изучаемому явлению не раскрывает физическую сущность констант K_1 и K_2.

В данной работе предложено теоретическое обоснование изменения констант K_1 и K_2 от переменных параметров. Для анализа изменения констант K_1 и K_2 применяли уравнение Клапейрона – Клаузиуса для жидкостей. Применительно к чистым водным растворам сахарозы это уравнение запишется в виде

$$\ln \frac{p_в}{p_р} = \frac{\Delta H_р}{R} \left(\frac{I}{T_в} - \frac{I}{T_р} \right) \quad (10)$$

В соответствии с законом Рауля [4]

$$\ln \frac{p_в}{p_р} = -\ln N_в \quad (11)$$

После преобразования растворов получается следующее уравнение:

$$\frac{T_р}{T_в} = 1 - \frac{R}{\frac{\Delta H_р}{T_р}} \times \ln N_в \quad (12)$$

Однако $\Delta H_р / T_р$ – это $\Delta S_р$, т. е. изменение энтропии при фазовом переходе из раствора одного моля воды

Таблица 2. Результаты проверки применимости правила Дюринга для чистых концентрированных растворов сахарозы

Table 2. Dühring's rule for pure concentrated sucrose solutions

Сухие вещества, % / Давление (p), кПа	60	70	80	90
70	1,012 ± 0,011	1,022 ± 0,011	1,036 ± 0,011	1,067 ± 0,012
47	1,012 ± 0,011	1,020 ± 0,011	1,036 ±0,012	1,066 ± 0,012
31	1,011 ± 0,012	1,020 ± 0,012	1,035 ± 0,012	1,065 ± 0,012
20	1,011 ± 0,013	1,019 ± 0,013	1,035 ± 0,013	1,065 ± 0,013

Таблица 3. Закономерности изменения K_2 для технических многокомпонентных растворов сахарозы

Table 3. Patterns for Constant K_2 for technical multicomponent sucrose solutions

Сухие вещества, % / Давление (p), кПа	60	70	80	90
$Ч$ = 90 %				
70	1,0083 ± 0,0109	1,0145 ± 0,0110	1,0268 ± 0,0111	1,0637 ± 0,0115
47	1,0081 ± 0,0113	1,0142 ± 0,0114	1,0263 ± 0,0115	1,0631 ± 0,0119
31	1,0079 ± 0,0117	1,0139 ± 0,0118	1,0258 ± 0,0119	1,0625 ± 0,0123
20	1,0077 ± 0,0125	1,0135 ± 0,0126	1,0252 ± 0,0127	1,0619 ± 0,0132
$Ч$ = 80 %				
70	1,0094 ± 0,0109	1,0160 ± 0,0110	1,0288 ± 0,0111	1,0675 ± 0,0115
47	1,0091 ± 0,0113	1,0156 ± 0,0114	1,0282 ± 0,0115	1,0666 ± 0,0119
31	1,0088 ± 0,0117	1,0151 ± 0,0118	1,0275 ± 0,0119	1,0655 ± 0,0124
20	1,0085 ± 0,0125	1,0146 ± 0,0126	1,0267 ± 0,0127	1,0644 ± 0,0132

в пар при температуре кипения этого раствора. С учетом сказанного уравнение (12) запишется в виде

$$\frac{T_р}{T_в} = 1 - \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в \qquad (13)$$

Из сопоставлений уравнений (8) и (13) получается, что

$$K_1 = 1 - \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в \qquad (14)$$

Из уравнения (13) (при p = const и СХ = const) определяется $T_р$, которое выражается в виде

$$T_р = T_в - \frac{R \times T_в}{\Delta S_р} \times \ln N_в \qquad (15)$$

Для давления p' = const и той же концентрации уравнение (15) запишется в виде

$$T_р' = T_в' - \frac{R \times T_в'}{\Delta S_р'} \times \ln N_в \qquad (16)$$

После вычитания уравнения (16) из уравнения (15) и деления на $\left(T_в - T_в'\right)$ получается следующее:

$$\frac{T_р - T_р'}{T_в - T_в'} = 1 - \frac{T_в - \frac{\Delta S_р}{\Delta S_р'} \times T_в'}{T_в - T_в'} \times \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в \qquad (17)$$

Таким образом, левая часть уравнения представляет собой константу K_2, которая равна

$$K_2 = 1 - \frac{T_в - \frac{\Delta S_р}{\Delta S_р'} \times T_в'}{T_в - T_в'} \times \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в \qquad (18)$$

Уравнения (13) и (18) представляют физическую сущность правил Рамзая – Юнга и Дюринга. Они показывают сложную зависимость этих констант от концентрации, температур раствора и воды, изменений энтропии в системе.

Известно соотношение вида [30]

$$\frac{T_р - T_р'}{T_в - T_в'} = \frac{T_р}{T_в} \qquad (19)$$

Покажем условие, при котором это утверждение справедливо. Пусть в уравнении (18)

$$\frac{\Delta S_р}{\Delta S_р'} = 1 \qquad (20)$$

тогда уравнение (18) запишется в виде:

$$\frac{T_р - T_р'}{T_в - T_в'} = 1 - \frac{T_в - T_в'}{T_в - T_в'} \times \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в = 1 - \frac{R}{\Delta S_р} \times \ln N_в = \frac{T_р}{T_в} \qquad (21)$$

Следовательно, равенство справедливо при $\Delta S_р = \Delta S_р'$ и при $N_в$ = const, что возможно лишь при условии одинаковых давлений, т. е. при $p = p'$. Во всех других случаях

$$\frac{T_р - T_р'}{T_в - T_в'} \simeq \frac{T_р}{T_в} \qquad (22)$$

Таким образом, установили взаимосвязь констант Рамзая – Юнга и Дюринга с концентрацией раствора и изменением энтропии при фазовом переходе воды из раствора. Из анализа этих уравнений следует, что для данной концентрации постоянство отношений справедливо лишь в том случае, если $\Delta S_р$ остается неизменным. Поскольку значения этих величин изменяются при колебаниях в системе давления и концентрации, то постоянство K_1 и K_2 в этих уравнениях носит приближенный характер. Представленное выше термодинамическое обоснование объясняет закономерности изменения экспериментальных данных в таблицах 1–3. Погрешность определения констант K_1 и K_2 составила 2–3 %.

Закономерности изменения рассматриваемых выше правил применительно к насыщенным и пересыщенным чистым и техническим многокомпонентным растворам имеют практическую значимость при разработке эбулиометрических способов измерения степени пересыщения кристаллизующихся сахарсодержащих растворов. В работе измерялись температуры кипения таких растворов и температуры кипения чистой воды при одном и том же давлении над раствором и чистой водой.

На рисунке 3 представлена зависимость $T_р$ от $T_в$ насыщенных производственных растворов разной чистоты, а именно *Ч* = 100, 90 и 80 %. Из графика следует, что линии постоянного насыщения имеют отклонения от прямолинейной зависимости (обозначено пунктиром).

Это отклонение характерно для пересыщенных растворов и увеличивается с ростом пересыщения. Это

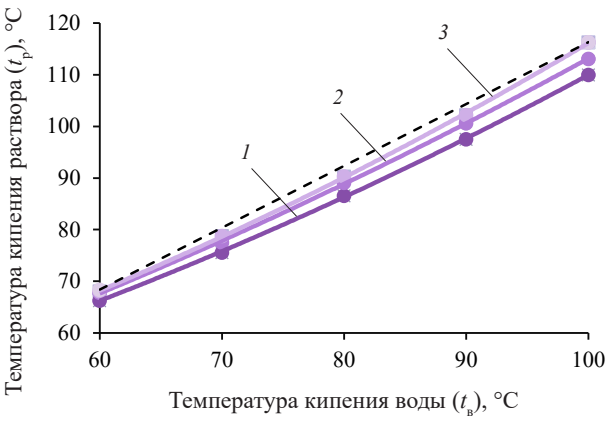

Рисунок 3. Зависимость между температурами кипения раствора ($t_р$) и воды ($t_в$) при насыщении *П* = 1,0: 1 – *Ч* = 100 %; 2 – *Ч* = 90 %; 3 – *Ч* = 80 %

Figure 3. Correlations between the boiling temperatures of solution ($t_р$) and water ($t_в$) at 1.0 saturation: 1 – 100% purity; 2 – 90% purity; 3 – 80% purity

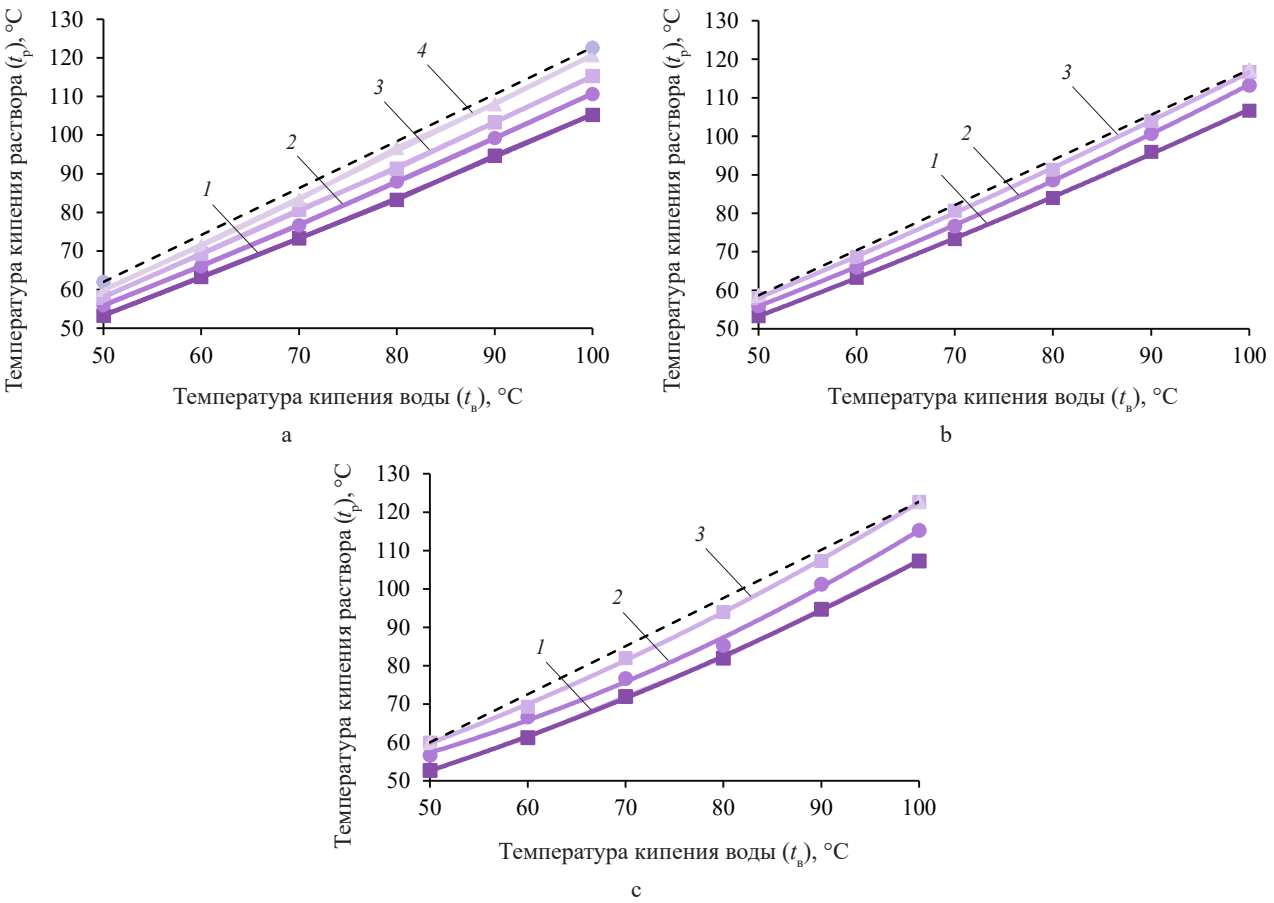

Рисунок 4. Зависимость температуры кипения раствора $t_р$ от температуры кипения чистой воды $t_в$ для различных значений коэффициента пересыщения: a) *Ч* = 100 %; b) *Ч* = 90 %; c) *Ч* = 80 %; 1 – *П* = 0,6; 2 – *П* = 1,0; 3 – *П* = 1,4; 4 – *П* = 1,8

Figure 4. Correlation betwwen boiling temperature of the solution $t_р$ on the boiling point of pure water $t_в$ for different supersaturation values: a) 100% purity; b) 90% purity; c) 80% purity; 1 – 0.6 saturation; 2 –1.0 saturation; 3 –1.4 saturation; 4 –1.8 saturation

не совпадает с представлениями Холвена, который в основу расчета пересыщения положил правило Дюринга при условии линейности зависимостей постоянного пересыщения [31]. Расчет показывает, что обнаруженное отклонение от линейности может дать погрешность 10–15 % при измерении пересыщения в пределах рабочих температур кристаллизации сахарозы.

Другие авторы допускают, что при применении уравнения Дюринга для интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных между $T_р$ и $T_в$ применительно к чистым и производственным растворам сахарозы существуют линейные зависимости [14, 32, 33]. Однако в этом случае ошибки не исключаются.

Из рисунка 4 следует, что представленные зависимости $t_р$ от $t_в$ для различных значений чистоты (*Ч*) и пересыщения (*П*) имеют изогнутый вид, который следует из теоретической интерпретации правила Рамзая – Юнга.

Из рисунка 4b и c видно, что зависимости температуры кипения раствора от температуры кипения чистой воды при одинаковых величинах коэффициента пересыщения для растворов с *Ч* = 90 и 80 %, как и для чистых растворов сахарозы, характеризуются изогнутостью линий постоянного пересыщения. Эти зависимости имеют еще более выраженный криволинейный характер. Кроме этого, с уменьшением чистоты раствора угол наклона линий постоянного пересыщения возрастает, а сами линии смещаются выше.

Математическая обработка результатов эксперимента позволяет описать их уравнением (23)

$$\Pi = -60,6 + 60,95\frac{T_р}{T_в} + \left(0,375 - 0,376\frac{T_р}{T_в}\right)\times\left(T_в - 273,16\right) \quad (23)$$

Из уравнения (23) следует практическая возможность определения коэффициента пересыщения путем измерения отношения температур кипения $T_р/T_в$.

Достоинством предложенного способа является то, что его применение обеспечивает измерение

Таблица 4. Результаты проверки способа измерения коэффициента пересыщения по относительному эбулиометрическому критерию

Table 4. Measuring supersaturation coefficient by relative ebulliometric criterion

Коэффициент пересыщения (*П*)	Отношение повышения температур кипения ($\Delta T/\Delta T_н$)					
0,8	0,796 ± 0,016	0,798 ± 0,016	0,813 ± 0,016	0,790 ± 0,016	0,809 ± 0,016	0,804 ± 0,016
1,0	1,000 ± 0,025	1,000 ± 0,025	1,000 ± 0,025	1,000 ± 0,025	1,000 ± 0,025	1,000 ± 0,025
1,2	1,202 ± 0,036	1,205 ± 0,036	–	1,202 ± 0,036	1,195 ± 0,036	1,196 ± 0,036
1,4	1,405 ± 0,049	1,415 ± 0,050	–	1,409 ± 0,049	1,391 ± 0,049	1,402 ± 0,049

коэффициента пересыщения в пределах *П* = 0,5–1,5 для диапазона *Ч* = 60–100 %, давления (разрежения) $p_д$ = 20–100 кПа и кристаллосодержания $K_р$ = 0–50 % при колебаниях состава несахаров по зонам свеклосеяния. В данном случае вместо семейства линий, расслаивающихся по *Ч*, $p_д$ и $K_р$, получается одна градуировочная линия. Это упрощает контроль пересыщения при кристаллизации сахарозы.

По способу контроля коэффициента пересыщения, основанного на измерении дифференциального эбулиометрического критерия, путем изменения давления определяются соответствующие ему приращение температуры кипения чистой воды и повышение температуры кипения кристаллизуемого раствора. Контроль коэффициента пересыщения осуществляется по разности текущего и предыдущего значений повышения температуры кипения раствора; приращение температуры кипения чистой воды поддерживается постоянным. В этом случае вместо семейства линий получается одна градуировочная кривая, что повышает точность контроля коэффициента пересыщения [24].

Результаты экспериментальных и теоретических исследований применимости закона Рауля, закономерностей изменения констант Рамзая – Юнга и Дюринга на основе развернутых измерений температуры кипения чистых и многокомпонентных технических растворов сахарозы стали основой для разработки L. Rózsa и др. новых способов контроля коэффициента пересыщения [34, 35].

По предложенному нами способу контроля коэффициента пересыщения, основанного на измерении относительного эбулиометрического критерия ($\Delta T/\Delta T_н$), определяется приращение температуры кипения увариваемого раствора в состоянии насыщения, соответствующего давлению, при котором протекает процесс кристаллизации. Коэффициент пересыщения определяется по величине отношения приращения температуры кипения исходного кристаллизуемого раствора при данных давлении и концентрации к приращению температуры кипения этого раствора в состоянии насыщения [36, 37]. Результаты проверки этого способа представлены в таблице 4.

Научным обоснованием вышеприведенного утверждения служит теория физико-химического подобия. Оно заключается в том, что зависимость свойства «*y*» от независимого параметра «*t*» подобна для сравниваемых веществ если кривые, представленные в декартовой системе координат $t - y$, геометрически родственны (подобны). Дальнейшее развитие теория подобия зависимостей физико-химических свойств вещества от независимых параметров получила в теории (принципе) соответственных состояний, которая изложена в [38].

Выводы

На основании экспериментального исследования применимости закона Бабо, Рауля, правил Рамзая – Юнга и Дюринга получили следующие результаты:

– в пределах исследованных давлений и концентраций законы строго не выдерживаются как для чистых, так и для производственных сахарсодержащих растворов;
– раскрыт физический смысл констант Рамзая – Юнга и Дюринга и дано термодинамическое обоснование зависимости этих констант от концентрации, давления и изменения энтропии испарения;
– эбулиометрический метод может быть использован для измерения коэффициента пересыщения в пределах рабочих температур кристаллизации сахарозы;
– полученную нелинейную зависимость $T_р$ от $T_в$ необходимо учитывать в расчетах, связанных с определением повышения температуры кипения растворов и коэффициентов пересыщения. В противном случае это может привести к погрешностям результатов до 10–15 %;
– использование правил Рамзая – Юнга и Дюринга для аппроксимации экспериментальных данных дает ошибочные результаты из-за того, что константы в этих уравнениях являются переменными коэффициентами.

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в подготовке и написании статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and bear equal responsibility for information published in this article.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Обозначения

$T_в$ – температура кипения чистой воды, K;

$a_в$ – активность воды в растворе;

$\Delta S_в$ – изменение энтропии чистой воды при переходе 1 моля из жидкого в парообразное состояние, Дж/(моль·град);

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град);

$p_р$ – давление паров растворителя над раствором при температуре $T_в$, кПа;

$p_в$ – давление паров над чистым растворителем при той же температуре, кПа;

$N_в$ и $N_с$ – концентрации в виде мольной доли воды и растворенного вещества (сахарозы);

$K_р$ – кристаллосодержание в суспензии, %;

СВ – массовая доля сухих веществ, %;

СХ – массовая доля сахарозы, %;

$Ч_р$ – чистота производственного раствора сахарозы, %;

$T_р$ и $T_в$ – температуры кипения раствора и воды при p = const, K;

$T_р'$ и $T_в'$ – температура кипения раствора и воды при p′ = const, K;

ΔT – повышение температуры кипения раствора сахарозы, K;

$t_р$ и $t_в$ – температуры кипения раствора и воды при p = const, °C;

K_1 – константа Рамзая – Юнга;

K_2 – константа Дюринга;

$\Delta H_р$ – изменение энтальпии раствора, Дж;

$\Delta S_р$ – изменение энтропии при фазовом переходе из раствора 1 моля воды в пар при температуре кипения этого раствора, Дж/К.

References/Список литературы

1. Borji A, Borji F-E, Jourani A. Sucrose crystallization: Modeling of thermodynamic equilibrium in impure aqueous solutions. International Journal of Innovation Engineering and Science Research. 2019;3(3):7–16.

2. Shimizu S, Matubayasi N. Sorption: A statistical thermodynamic fluctuation theory. Langmuir. 2021;37(24):7380–7391. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00742

3. Masimov EA, Pashaev BG, Hasanov GS. Structure of aqueous solutions of sucrose, derived from viscosimetry data and IR spectroscopy. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017;91(4):644–647. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0044453717040173

4. Mikhailik VA, Dmitrenko NV, Snezhkin YuF. Investigation of the influence of hydration on the heat of evaporation of water from sucrose solutions. Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2019;92(4):945–952. (In Russ.). [Михайлик В. А., Дмитренко Н. В., Снежкин Ю. Ф. Исследование влияния гидратации на теплоту испарения воды из растворов сахарозы // Инженерно-физический журнал. 2019. Т. 92. № 4. С. 945–952.]. https://www.elibrary.ru/LBMYLH

5. Cherkasov DG, Danilina VV, Il'in KK. Phase equilibria, critical phenomena, and extractive crystallization of the salt in the sodium chloride – water – diisopropylamine ternary system. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021;66(6):883–890. https://doi.org/10.1134/S0036023621060073

6. Merino A, Acebes LF, Alves R, de Prada C. Real Time Optimization for steam management in an evaporation section. Control Engineering Practice. 2018;79:91–104. https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2018.07.010

7. Chantasiriwan S. Modification of conventional sugar juice evaporation process for increasing energy efficiency and decreasing sucrose inversion loss. Processes. 2020;8(7). https://doi.org/10.3390/pr8070765

8. Subbiah B, Blank UKM, Morison KR. A review, analysis and extension of water activity data of sugars and model honey solutions. Food Chemistry. 2020;326. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126981

9. Blankschtein D. Criteria of phase equilibria, and the Gibbs Phase Rule. In: Blankschtein D, editor. Lectures in classical thermodynamics with an introduction to statistical mechanics. Cham: Springer; 2020. pp. 281–289. https://doi.org/10.1007/978-3-030-49198-7_27

10. Soares RM, Câmara MM, Feital T, Pinto JC. Digital twin for monitoring of industrial multi-effect evaporation. Processes. 2019;7(8). https://doi.org/10.3390/pr7080537

11. Cyklis P. Effect of fouling on falling film evaporator performance in industrial conditions of fruit juice concentrate production. Journal of Food Engineering. 2020;317. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110884

12. Simon AI, Grigoras CG, Rusu L, Dabija A. Modeling of the thermo-physical properties of aqueous sucrose solutions ii. Boiling point, specific heat capacity and thermal conductivity. Food and Environment Safety. 2017;10(4):49–56.

13. Yadav D, Sharma TK, Sharma V, Verma OP. Optimizing the energy efficiency of multiple effect evaporator house using metaheuristic approaches. International Journal of System Assurance Engineering and Management. 2021. https://doi.org/10.1007/s13198-021-01429-9

14. Verma P, Iyer SR, Shah N, Mahajani S. Insights into the crystallization phenomenon in the production of non-centrifugal sugar. Journal of Food Engineering. 2021;290. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110259

15. Tuzhilkin VI, Balykhin MG, Petrov SM, Podgornova NM, Lukin ND, Kovalyonok VA. Mathematical description of the isobaric vaporizing crystallization of sucrose. Journal of Food Engineering. 2021;306. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110614

16. Dias RM, Chiavone-Filho O, Bernardo A, Giulietti M. Vapour-liquid equilibria for (water + ethanol + fructose): Experimental data and thermodynamic modelling. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2017;115:27–33. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.021

17. Lei Q, Wang H. Noise-tolerant co-trained semisupervised soft sensor model for industrial process. IEEE Sensors Journal. 2022;22(20):19411–19423. https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3201706

18. de Castro BJC, Marciniuk Junior M, Giulietti M, Bernardo A. Sucrose crystallization: Modeling and evaluation of production responses to typical process fluctuations. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2019;36(3):1237–1253. https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180240

19. Kuruba EK, Jagannadha Rao PVK, Khokhar D, Patel S. Technologies for preparation of solid and granular jaggery: A review. Current Journal of Applied Science and Technology. 2020;39(30):105–113. https://doi.org/10.9734/cjast/2020/v39i3030978

20. Xiao Z, Liao X, Guo S. Analysis of sugarcane juice quality indexes. Journal of Food Quality. 2017;2017. https://doi.org/10.1155/2017/1746982

21. Martins MJN, Guimarães B, Polachini TC, Telis-Romero J. Thermophysical properties of carbohydrate solutions: Correlation between thermal and transport properties. Journal of Food Process Engineering. 2020;43(9). https://doi.org/10.1111/jfpe.13483

22. Mncube FS, Love DJ, Sikhakhane P, Ogle D, Mtembu T. Automation of white pans at the Tongaat Hulett refinery. International Sugar Journal. 2018;120.

23. Taguchi H, Nakakubo J, Matsuda H, Kurihara K, Tochigi K. Determination of vapor – liquid equilibria at elevated pressures using ebulliometer. Journal of Chemical Engineering of Japan. 2016;49(4):317–323. https://doi.org/10.1252/jcej.14we263

24. Tuzhilkin VI. Sugar crystallization. Moscow: Moscow State Univetsity of Food Production; 2007. 336 p. (In Russ.). [Тужилкин В. И. Кристаллизация сахара. М.: Московский государственный университет пищевых производств, 2007. 336 с.]. https://www.elibrary.ru/WDJLDC

25. Ivanov IV, Lotkhov VA, Tikhonov AY, Kulov NN. Vapor-liquid-liquid phase equilibrium in four-component benzene-heptane-n-methylpyrrolidone-sulfolane system. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015;49(2):131–143. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0040357115020049

26. Sun L, Lei Q, Peng B, Kontogeorgis GM, Liang X. An analysis of the parameters in the Debye-Hückel theory. Fluid Phase Equilibria. 2022;556. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113398

27. Paese LT, Spengler RL, Soares RP, Staudt PB. Predicting phase equilibrium of aqueous sugar solutions and industrial juices using COSMO-SAC. Journal of Food Engineering. 2020;274. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109836

28. Guedes AR, Corazza ML, Zanoelo EF. Boiling point, specific heat and density measurements and modeling of soybean molasses and its aqueous solutions. Journal of Food Process Engineering. 2015;39(3):283–295. https://doi.org/10.1111/jfpe.12221

29. Fowkes N, Hennessy MG, Moyles I, Thompson S, Fareo G, Atherfold J. Hard to boil massecuite. Food and Drink. 2021:30–53. https://doi.org/10.33774/miir-2021-thlbl

30. Moghimi M, Roosta A. Physical properties of aqueous mixtures of (choline chloride + glucose) deep eutectic solvents. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2019;129:159–165. https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.09.029

31. Agarwal R, Gupta RR. Computational study of crystallization. In: Gangawane K, Dwivedi M, editors. Advanced computational techniques for heat and mass transfer in food processing. Boca Raton: CRC Press; 2022. pp. 211–234. https://doi.org/10.1201/9781003159520

32. Elsayed ML, Wu W, Chow LC. High salinity seawater boiling point elevation: Experimental verification. Desalination. 2021;504. https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114955

33. Umo AM, Alabi SB. Advances in super-saturation measurement and estimation methods for sugar crystallisation process. International Journal of Food Engineering. 2016;2(2):108–112. https://doi.org/10.18178/ijfe.2.2.108-112

34. Rozsa L, Arriaza GM, Romero MT. Advanced control of crystallisation based on the direct use of on-line data on supersaturation: Theory and Practice. In: Sugar industry technologists annual meeting. China: Guangzhou; 2015.

35. Rózsa L, Rózsa J, Kilpinen S, Mielonen E. Selection of the operating parameters in sugar crystallization control. In: Sugar Industry Technologists' Annual Conference. Florida: Bonita Springs; 2018.

36. Tuzhilkin VI, Klemeshov DA, Donenko GA, Lukin ND. Operational accounting and control of sugar-beet manufacturing. Storage and Processing of Farm Products. 2019;(1):20–34. (In Russ.). [Оперативный учет и контроль свеклосахарного производства / В. И. Тужилкин [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. 2019. № 1. С. 20–34.]. https://www.elibrary.ru/EFOWXD

37. Petrov SM, Zagorulko YeA. Impedancemetric control of sugar massecuite boiling. International Sugar Journal. 2005;107(1284):693–699.

38. de Cindio B. Thermodynamic properties of food materials. In: Jafari SM, editor. Engineering principles of unit operations in food processing. Volume 1: Unit operations and processing equipment in the food industry. Woodhead Publishing; 2021. pp. 65–106. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818473-8.00002-5