

## O regulowaniu alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego. \*) <sup>1)</sup>

Przyglądając się w przeciągu ostatnich kilku kampanij robocie naszych cukrowni, zauważyłem, że w wielu z nich sprawa wyznaczania alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego traktowana jest szablonowo, bez powiązania jej z faktycznym stanem rzeczy na warsztacie. Przyjęty szablon nie znajduje często żadnego uzasadnienia, przyjmowany jest na „wiarę” z jakiejś tradycji, której pochodzenia trudno dociec. Można jakby domyślać się tylko dwóch tradycji różnego pochodzenia: jedna, którą uważałbym za związaną z wyrobem wyłącznie cukru białego, zaleca niskie alkaliczności, druga, związana z wyrobem wyłącznie cukru surowego, zaleca alkaliczności wysokie.

Faktem jest, że w czasie tej samej kampanji przy przerobie takich samych buraków, przy identycznych urządzeniach i metodach fabrykacji: cukrownia A utrzymuje alkaliczność soku rzadkiego równą 0,01 gr CaO w 100 cm<sup>3</sup> soku i alkaliczność soku gęstego również 0,01; cukrownia zaś B: 0,03 dla soku rzadkiego i 0,04 dla soku gęstego; cukrownia wreszcie C, trzymając się „złotego środka”, utrzymuje alkaliczność 0,02 dla soku rzadkiego i soku gęstego.

Sprawa prawidłowego wyznaczania alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego z różnych względów, o których będzie mowa dalej, wydaje mi się dostatecznie poważną, ażeby nią zaprzątnąć uwagę chemika cukrowniczego. Stare szablony, datujące conajmniej z przed lat 30, wymagają rewizji i dostosowania do współczesnych metod fabrycznych. Cały szereg

\*) Gaz. Cukr., 62, 1928 r., str. 93.

<sup>1)</sup> Alkalicznością „soku rzadkiego” w pracy niniejszej nazywamy alkaliczność soku, wchodzącego do wyparki, a więc alkaliczność soku, który przeszedł przez ostatnią saturację i cedzenie, ewentualnie jeszcze przez „przekipianie” i powtórne cedzenie, lub niekiedy przez „sodowanie” i cedzenie. Alkalicznością „soku gęstego” nazywamy alkaliczność soku ostatecznie zagęszczonego w tym stanie, w jakim idzie na gotowanie cukrzy, t. j. ewentualnie odsatutowanego i odcedzonego lub niekiedy jeszcze „sodowanego” i cedzonego.

czynników, wpływających w mniejszym lub większym stopniu na wybór odpowiedniej alkaliczności soku rzadkiego i gęstego, przez ostatnie lat 30 uległ poważnej zmianie. Wyliczymy najważniejsze z tych czynników, które uległy zmianie. Jakość buraków, a przez to i soku surowego, znacznie się poprawiła. Na defekacji (w związku z wyższą czystością soku surowego) dodajemy dziś mniej wapna. Zaniechaliśmy ostatecznie roboty z trzema saturacjami i pracujemy wszyscy na dwóch. Alkaliczność soku po I-ej saturacji utrzymujemy dziś w większości cukrowni niższą, niż to było dawniej w zwyczaju (0,06 — 0,08 zamiast 0,10 — 0,12). Wiele cukrowni zaniechało dodawania t. zw. „klarówki” na II saturację i dodaje ją do soku gęstego. Na całej stacji oczyszczania soków pracujemy dziś naogół znacznie „goręcej”, niż to było dawniej praktykowane. Odcedzony sok rzadki poddajemy „przekipianiu” (w niektórych cukrowniach doprowadza się temperaturę soku przed „przekipiaczem” w zamkniętych ogrzewaczach aż do 110°) i starannemu cedzeniu mechanicznemu. Wprowadzone zostało powszechnie siarkowanie, zwykle soku półgęstego lub gęstego. Układ wyparki wielodziałowej uległ poważnej zmianie, w rezultacie której sok poddawany jest działaniu znacznie wyższych temperatur: zamiast zwykłej czterodziałowej wyparki, w której sok wrzał w dziale I w  $t = 105^\circ$ , a w ostatnim — w  $60^\circ$ , mamy wyparki z 0-działem, w którym temperatura wynosi  $115^\circ$  —  $120^\circ$ , a ostatnio w coraz to większej liczbie cukrowni — wyparkę pod ciśnieniem, w której I dział posiada temperaturę  $125^\circ$  (a nawet  $130^\circ$ ), a ostatni —  $90^\circ$  —  $95^\circ$ . Oprócz fabryk, produkujących wyłącznie biały cukier, mamy dziś w Polsce także fabryki, produkujące wyłącznie cukier surowy, a także pewną liczbę cukrowni, wytwarzających jednocześnie obydwie te gatunki cukru. Zamiast powszechnie dawniej stosowanej roboty z dwoma produktami, mamy dziś cały szereg odmiennych schematów fabrykacyjnych. Wymagania, dotyczące jakości, a szczególnie białości cukru białego, znacznie ostatnio wzrosły. I t. d., i t. d.

Z drugiej strony jesteśmy w okresie usiłowań, dążących do zastąpienia dawnego pojęcia „alkaliczności” jako niedostatecznie sprecyzowanego, przez ściśle naukowe pojęcie „stężenia jonów wodorowych” i opracowania przydatnych do zastosowania w cukrowniach metod oznaczania  $P_H$  („wykładnik wodorowy”).

Wyłuszczone względy skłaniają Centralne Laboratorium Cukrownicze do podjęcia w najbliższym czasie badań zarówno fabrycznych jako też laboratoryjnych, dążących do ustalenia zasad, którymi kierować się należy przy wyznaczaniu alkaliczności („wykładnika wodorowego”) soków rzadkich i gęstych. Ponieważ jednak badania takie mogą potrwać parę lat, a sprawa ujęcia w pewne karby sprawy regulowania alkaliczności soków jest ważną i pilną, decyduję się już dziś wyłuszczyć tu swoje poglądy w tej sprawie, oparte na dzisiejszym stanie wiedzy. Rozejrzenie się w tej sprawie będzie, jak mi się zdaje, pożyteczne zarówno dla kolegów chemików w cukrowniach, jako też dla autora, któremu dopomoże do prawidłowego ułożenia programu przyszłych badań. Poblazliwy czytelnik winien łaskawie wybaczyć nam, że będziemy tu miejscami powtarzali rzeczy powszechnie dobrze znane.

Zaznaczamy, że alkaliczności podawane będą w pracy niniejszej wszędzie, jako „fenoloftaleinowe”.



# **1. Ochrona cukru przed rozkładem, przy ogrzewaniu roztworu, jako główny motyw utrzymywania alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.**

Dlaczego sok rzadki i gęsty muszą być alkaliczne? Odpowiedź na to pytanie, dobrze każdemu znana, brzmi: ażeby ochronić zawarty w roztworze cukier od rozkładu (przez inwersję i t. d.) w czasie ogrzewania soku w wyparce, gotowania cukrzyce i t. d. Odpowiedź ta nic nam jednak nie mówi o tem, co nas tu najbardziej interesuje: jaka powinna być alkaliczność (ściślej „stężenie jonów wodorowych”) soków, ażeby cel ten z całą pewnością osiągnięty został? Alkalicznym, w naukowym znaczeniu tego słowa, jest każdy roztwór wodny, który posiada  $P_H$  większe od 7, t. j. stężenie jonów wodorotlenowych większe od stężenia ich w elektrolitycznie czystej wodzie<sup>1)</sup>. Czy wynika z tego, że sok, któryby posiadał np.  $P_H = 7.5$ , a więc byłby alkaliczny w ścisłym znaczeniu tego słowa, ale kwaśny na fenoloftaleinę (różowemu zabarwieniu fenoloftaleiny odpowiada  $P_H = 8,3 - 8,5$ ), byłby dostatecznie zabezpieczony od inwersji? Praktyka odpowiada na to: nie, sok musi posiadać alkaliczność fenoloftaleinową, czyli  $P_H$  wyższe od 8,5. Może więc wystarczy odczyn bardzo słabo alkaliczny na fenoloftaleinę, np. alkaliczność 0,002? Odpowiedź na to pytanie jest już trudniejsza. Brzmieć ona będzie: stopień alkaliczności, potrzebnej do zabezpieczenia roztworu cukru od rozkładu, zależy od różnych czynników, które winny być wzięte pod uwagę; w pewnych warunkach alkaliczność 0,002 może się okazać wystarczającą, w innych nawet 0,01 zbyt niską. Jakież są główne z tych czynników? Przedewszystkiem temperatura, której działaniu poddany jest roztwór; w temperaturze np. 45° — 50° roztwór cukru o alkaliczności choćby 0,002 może być przez czas dłuższy bezkarnie utrzymywany (o ileby w tę sprawę nie wdały się drobnoustroje, niszczące cukier!), w temperaturze 120° roztwór taki prędkoby uległ rozkładowi. Dalej — czas ogrzewania w pewnej temperaturze: przedłużenie ogrzewania wymaga podwyższenia alkaliczności. Dalej — dla warunków fabrycznych — stopień cyrkulacji, ruchliwości roztworu: powierzchnia ogrzewalna posiada zawsze temperaturę wyższą niż ogrzewany roztwór, przy małej ruchliwości roztworu (cukrzyce) cząstki jego dłuższy czas są wystawione na działanie tej wyższej temperatury. Prawdopodobnie wpływa też na szybkość rozkładu stężenie roztworu cukru.

Dalej bardzo ważnym czynnikiem będzie rodzaj zasad, które składają się na daną wielkość alkaliczności (fenoloftaleinowej), stopień mocy tych zasad. Hamujący wpływ na szybkość inwersji cukru okazują jony wodorotlenowe, których stężenie może być różne przy tej samej alkaliczności, zależnie od mocy zasad.

Również ważnym czynnikiem jest skład roztworu, t. j. ilość i rodzaj obecnych w nim składników (niecukrów) poza cukrem i wodą. Największy wpływ okazują tu sole silnych zasad ze słabymi kwasami organicznymi, w rodzaju octanu potasu. Wiemy, że do tej grupy należy przeważająca część niecukrów, zawartych w sokach i produktach cu-

<sup>1)</sup> Krótkie wytłumaczenie pojęć: „stężenie jonów wodorowych” i „wykładnik wodorowy,  $P_H$ ” podane przez nas zostało w pracy, p. t. „Nowe prądy w chemii cukrowniczej”. (Książka ku upamiętnieniu stulecia etc., s. 71 i „Prace” niniejsze, II).

krowni. Możemy więc też powiedzieć, że ważnym czynnikiem jest wysokość spólczynnika czystości roztworu, a mianowicie roztwory o niższej czystości (odcieki, melasy) przy tej samej alkaliczności i pozostałych równych warunkach mniej są narażone na inwersję sacharozy, niż roztwory o wysokiej czystości (soki gęste, klarówki; w jeszcze wyższym stopniu narażone są na inwersję wyższe produkty rafinerskie: ulep rafinadowy, zabiół). Wytlumaczenie tego, na pierwszy rzut oka dziwnego faktu (wielu z praktyków mniema, że właśnie roztwory o niskiej czystości łatwiej ulegają inwersji), szukać należy w prawach fizyko-chemicznych, według których obecność w roztworze wskazanych wyżej soli (t. zw. „buforowych”) zwiększa (przy tej samej alkaliczności) stężenie jonów wodorotlenowych<sup>1)</sup>.

Wiedza chemiczna wskazuje nam, jak widzimy, kierunek wpływu różnych czynników na wysokość alkaliczności, potrzebną do zabezpieczenia roztworu cukru od rozkładu. Nie może nam natomiast podać absolutnej wysokości alkaliczności, potrzebnej do osiągnięcia wskazanego celu w danych warunkach. Tu skazani jesteśmy na korzystanie z doświadczenia praktyki. Ta jednak musi uwzględniać jeszcze jeden pierwszorzędnej wagi czynnik, o którym dotychczas przemilczaliśmy. Mianowicie, przypuszczaliśmy dotychczas, milcząc, że alkaliczność w czasie ogrzewania roztworu nie ulega zmianie. Faktycznie mamy zawsze przy ogrzewaniu soków i produktów do czynienia z pewną zmianą alkaliczności.

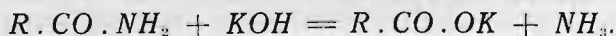
## 2. Zmiana alkaliczności przy ogrzewaniu soków i produktów.

Zmiana ta może być skutkiem rozmaitych przyczyn, z których najważniejsze wyliczymy:

1) Zmiana stężenia roztworu: zagęszczenie roztworu zwiększa alkaliczność roztworu, liczoną na 100  $cm^3$  lub 100 gr roztworu, rozcieńczenie (obojętną wodą) — zmniejsza.

2) Rozkład sacharozy: w wyniku dalszego działania jonów  $H^+$  i  $OH^-$  na glukozę i fruktozę, tworzące się przez inwersję sacharozy, powstają kwasy organiczne (np. mlekowy), przez co alkaliczność roztworu zostaje obniżona.

3) Rozkład niektórych niecukrów: jako przykład dobrze poznanej reakcji tego typu można podać rozkład amidów kwasowych, np. asparaginy, według wzoru:



W rezultacie takiej przemiany, która choć w głównej mierze zająć powinna przy oczyszczaniu soków, jednakże kończyć się może w wyparce, z substancji (grupy amidowej) o charakterze prawie obojętnym tworzy się kwas, który zubożni pewną ilość silnej zasady ( $KOH$ ), przyczem utworzy się odpowiednia ilość słabej zasady ( $NH_4OH$ ), w rezultacie więc ostatecznym alkaliczność obniży się.

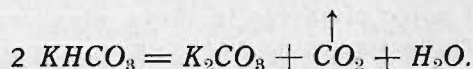
<sup>1)</sup> Ostatnie dwa punkty wskazują nam, jaką wyższość posiada bezpośrednie oznaczanie stężenia jonów wodorowych nad stosowaniem dziś w cukrowniach oznaczaniem alkaliczności.



W podobny sposób reaguje niewątpliwie cały szereg niecukrów; jako dalsze przykłady można podać: rozkład cukru przemienionego, rozkład ciał białkowych.

4) Ułatnianie się lotnej zasady, np.  $NH_3$ , ewentualnie niektórych amin organicznych; ma ono miejsce w wyraźnym stopniu w wyparce, szczególnie w pierwszych działach; wpływa ono na obniżenie alkaliczności.

5) Rozkład dwuwęglanów alkalicznych: przy ogrzewaniu do wysokiej temperatury, szczególnie jeżeli jednocześnie ma miejsce usilne parowanie wody i usuwanie oparów i gazów (w przekipiaku, w pierwszych działach wyparki), dwuwęglany alkaliczne, które mogą w pewnych warunkach powstać na ostatniej saturacji, ulegają rozkładowi według wzoru:



W rezultacie tej przemiany z substancji o bardzo niskim stopniu alkaliczności (dwuwęglan) powstanie, po ulotnieniu się  $CO_2$ , substancja o znacznie wyższej alkaliczności ( $K_2CO_3$ ), a więc alkaliczność zostanie podwyższona.

Prawdopodobnie przy ogrzewaniu soków mogą mieć miejsce i inne reakcje, które spowodować mogą podwyższenie alkaliczności.

Jest jeszcze jeden proces, przez który ulega zmianie alkaliczność: rozdzielanie mieszaniny kryształów cukru i syropu międzykryształowego — czyli cukrzy — na kryształ i odciek. „Alkaliczność” cukrzy przechodzi przytem prawie całkowicie — przy cukrze białym — lub w przeważającej części — przy cukrze surowym i cukrach dalszych rzutów — do odcieku. Odciek posiada więc alkaliczność znacznie wyższą, niż cukrzyca, z której otrzymany został. Odciek (niedzielony) od cukrzy I, posiadającej alkaliczność 0,02, będzie miał alkaliczność ok. 0,04; z cukrzy ostatniego rzutu z alkalicznością 0,05 otrzymamy melas z alkalicznością ok. 0,07. Ten wzrost alkaliczności odcieku w porównaniu z alkalicznością cukrzy uchodzi uwagi techników cukrowniczych i jest jednym z powodów nadmiernie wysokiej (bo dochodzącej niekiedy do 0,10—0,12) alkaliczności cukrzy ostatniego rzutu.

### 3. Inne motywy utrzymywania alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.

Oprócz ochrony przed rozkładem cukru przy ogrzewaniu roztworu są jeszcze inne przyczyny, dla których soki muszą posiadać dostatecznie wysoką alkaliczność.

a) Gotowe cukry sprzedażne powinny posiadać pewną alkaliczność. Dotyczy to szczególnie cukrów surowych, które, według obowiązujących norm handlowych, powinny posiadać wyraźną alkaliczność fenoloftaleinową a więc  $P_H$  ok. 8,5—9,0; w przeciwnym razie mogą być zdyskwalifikowane. Żądanie takie znajduje swoje uzasadnienie w tym fakcie, zaobserwowanym przez praktykę i potwierdzonym przez ściślejsze badania, iż cukry surowe,

nie posiadające alkaliczności fenoloftaleinowej, łatwo i szybko ulegają przy przechowaniu w składzie rozkładowi, przy którym znaczna część cukru ulega inwersji, cukry zaś o wyraźnej alkaliczności fenoloftaleinowej przechowywane być mogą przez czas dłuższy bez zmiany. Względem alkaliczności cukru białego wyraźnie ustalonych norm handlowych nie ma. Jednakże i ten cukier dla bezpiecznego przechowania w składzie przez czas dłuższy winien być przynajmniej obojętnym na fenoloftaleinę, a w żadnym razie nie posiadać wyraźnej kwasowości fenoloftaleinowej.

Chęć otrzymania cukrów o pewnym stopniu alkaliczności zmusza do utrzymywania pewnej dostatecznie wysokiej alkaliczności cukrzyc, choćby z innych względów alkaliczność ta mogła być nieco niższa. Niestety, brakuje ściśle ustalonego poglądu na to, jaka winna być *minimalna* alkaliczność cukrzyc, gwarantująca otrzymanie cukrów o pożądanej alkaliczności. Według doświadczenia i pojęć piszącego te słowa, alkaliczność ta winna wynosić dla cukrzyc, przeznaczonych na biały cukier, co najmniej 0,015—0,02, dla cukrzyc, przeznaczonych na cukier surowy, — 0,02—0,03. Chęć znów otrzymania cukrzyc o pożądanym stopniu alkaliczności, każe utrzymywać odpowiedni poziom alkaliczności soków gęstych i klarówek, z których cukrzyce te są gotowane.

b) Według poglądów niektórych autorów (C l a a s s e n) sok rzadki powinien posiadać taką alkaliczność, która nie tylko zabezpieczałaby cukier od rozkładu w wyparce, lecz sprzyjałaby zachodzeniu w wyparce procesów rozkładu pewnych niecukrów pod wpływem dostatecznie wysokiego stężenia jonów wodorotlenowych. Ażeby osiągnąć ten efekt w dostatecznym stopniu, sok rzadki winien, według C l a a s s e n'a, posiadać taką alkaliczność, iżby sok gęsty (nie saturowany) miał alkaliczność do 0,07—0,10. Dla soków, które nie ulegają w wyparce spadkowi alkaliczności, oznaczałoby to konieczność utrzymywania alkaliczności soku rzadkiego (o stężeniu ok. 15° Bx) na poziomie ok. 0,02; w razie spadku alkaliczności w wyparce, alkaliczność ta musiałaby wynosić jeszcze więcej, np. 0,03—0,04.

c) Sok gęsty (ewentualnie pół-gęsty) poddawany bywa saturacji, zwykle siarkowej, w celu obniżenia zbyt wysokiej alkaliczności i odbarwienia. Ażeby saturacja ta, szczególnie siarkowanie, dała pożądany efekt, konieczne jest, ażeby sok gęsty posiadał pewną, niezbyt niską alkaliczność, np. przynajmniej 0,05. W razie zbyt niskiej alkaliczności efekt odbarwienia przy siarkowaniu ma być niższy, wytworzony zaś osad jest zbyt „rozproszony” i przechodzi przez tkaninę cedzidła. W razie zbyt niskiej alkaliczności soku pół-gęstego, czy gęstego, można sobie zresztą zaradzić przez dodanie do soku przed siarkowaniem pewnej ilości mleka wapiennego.

#### 4. Ujemne skutki utrzymywania zbyt wysokiej alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego.

Mówiliśmy dotychczas o korzyściach, wynikających z utrzymywania dostatecznie wysokiej alkaliczności soków. Rozpatrywanie sprawy z tej tylko jednej strony mogłoby doprowadzić do fałszywego wniosku, iż alkaliczności soku rzadkiego i gęstego winny być utrzymywane co najwyższe. Wniosek byłby fałszywy, gdyż istnieje cały szereg okoliczności, które sprawiają, iż utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności jest szkodli-



we, i z racji których, alkaliczności winny być raczej jak najniższe. Wyliczymy główne z tych okoliczności.

1) Utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności daje soki o niższej czystości. Niektóre niecukry organiczne ulegają wytrąceniu z roztworu dopiero przy dostatecznie niskiej alkaliczności. Niestety, nic nie potrafimy szczegółowszego powiedzieć o tem, jakie są te niecukry i jaki jest efekt ich usunięcia. Pewnem jest natomiast, że dopiero dostatecznie niska alkaliczność gwarantuje usunięcie jonów  $Ca^{++}$  i przez to poprawia czystość soku. Poziom alkaliczności, do której dojść należy, ażeby usunąć możliwie znaczną ilość jonów  $Ca^{++}$ , jest zależnym od składu chemicznego soku. Decyduje tu stosunek ilości (stężenia) jonów  $K'$  i  $Na'$  do ilości (stężenia) jonów (resztek) kwasowych. W roztworze takim, jakim jest sok, poddawany ostatniej saturacji, mamy — obok cząsteczek niezdisocjowanych (sacharozy, „obojętnych“ niecukrów) — zdisocjowane w mniejszym lub większym stopniu: cząsteczki soli rozmaitych zasad z rozmaitemi kwasami oraz cząsteczki wolnych zasad. Jeżeli pominąć (dla uproszczenia sprawy) sole słabych zasad (takich jak  $NH_4OH$ , zasady organiczne) i wolne słabe zasady, a mówić tylko o solach silnych zasad [takich jak  $KOH$ ,  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ ] z rozmaitemi kwasami (głównie organicznymi) i o silnych wolnych zasadach, to — wobec tego, że sole te i zasady są prawie całkowicie zdisocjowane, — w soku poddawany ostatniej saturacji mamy w pewnem stężeniu jony:  $K'$ ,  $Na'$ ,  $Ca^{++}$ , jony kwasowe ( $R'_1$ ,  $R'_2$  i t. d., odpowiadające solom  $Me R_1$ ,  $Me R_2$  i t. d.) oraz jony  $OH'$  (a także ściśle biorąc, pewne stężenie jonów  $H'$ , które jednak dla roztworu mocno alkalicznego jest bardzo małe). W ustosunkowaniu wzajemnem sumy jonów  $K'$  i  $Na'$  z jednej strony, a sumy jonów kwasowych ( $R'_1$ ,  $R'_2$ ) z drugiej, mogą zajść trzy przypadki:

a) liczba jonów  $K'$  i  $Na'$  jest większa niż jonów kwasowych; wtedy jony  $Ca^{++}$  mogą być usunięte przez saturację prawie do końca (t. j. aż do granicy rozpuszczalności  $CaCO_3$  w soku) przy zachowaniu alkaliczności (fenaloftaleinowej), przyczem alkaliczność, przy której usunięcie to nastąpi, będzie tem wyższa, im większa jest różnica:  $(K' + Na') - (R'_1 + R'_2 + \dots)$

b) liczba jonów  $K'$  i  $Na'$  jest równa liczbie jonów kwasowych; wtedy jony  $Ca^{++}$  będą usunięte prawie do końca dopiero przy bardzo niskiej alkaliczności, w pobliżu punktu rzeczywistej obojętności ( $P_H = 7$ ); a więc poniżej alkaliczności fenaloftaleinowej, czyli po „przesaturowaniu“ soku.

c) liczba jonów  $K'$  i  $Na'$  jest mniejsza niż liczba jonów kwasowych; w tym przypadku jony  $Ca^{++}$  nie mogą być usunięte do końca przez saturację  $CO_2$ , gdyż po osiągnięciu obojętnego odczynu  $CO_2$ , jako dający w roztworze wodnym bardzo słaby kwas węglowy ( $H_2CO_3$ ), nie może strącać więcej jonów  $Ca^{++}$ , nie może, jak się mówi „rozkładać soli wapniowych“<sup>1)</sup>. Przeciwnie, przy dalszem saturowaniu po osiągnięciu obojętnego odczynu, pewna część strąconego  $CaCO_3$  mogłaby przejść do roztworu w postaci dwuwęglanu.

W cukrowniach naszych przy normalnych warunkach (dojrzałe, nieze-psute buraki) mamy prawie zawsze do czynienia z przypadkiem a lub co najwyżej b. Mamy więc możność przez prawidłowe wykonanie ostatniej

<sup>1)</sup> Silniejszy kwas, np.  $H_2SO_4$  (saturacja siarkowa), mógłby strącać dalej jony  $Ca^{++}$  (w kwaśnym roztworze).

saturacji otrzymać sok rzadki o minimalnej zawartości jonów  $\text{Ca}^{++}$  („soli wapniowych”) przy zachowaniu wyraźnej alkaliczności fenoloftaleinowej.

Przypadek c występuje rzadko (lata nadmiernej suszy, przerób zepsutych buraków). W tym przypadku sok odsaturowany choćby do obojętnego odczynu zawiera sole wapniowe.

Utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności zatrzymuje też w roztworze:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>1)</sup> i  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  w postaci glinianu i krzemianu alkalicznego.

2) Utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności wzmacnia tworzenie się osadów na powierzchni ogrzewalnej wyparki (ewentualnie i warników) oraz powstawanie mętnego soku gęstego i cukrzycy.

Przyczyna tego zjawiska leży w omówionej już w punkcie 1) większej zawartości soli wapniowych oraz glinki i krzemionki w soku rzadkim o wysokiej alkaliczności. Związki te przy zagęszczaniu soku stopniowo wypadają z roztworu. O przykrych skutkach zbyt szybkiego zarastania wyparki osadem nie mam tu potrzeby rozwodzić się.

3) Utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności wzmacnia zabarwienie soków przy zagęszczaniu w wyparce i w warnikach. Jest to fakt znany oddawna, o którym się jednak niekiedy zapomina, szczególnie przy gotowaniu cukrzyc, które posiadają często nadmiernie wysoką alkaliczność.

4) Utrzymywanie zbyt wysokiej alkaliczności utrudnia wrzenie, gotowanie się soku, prawdopodobnie przez wpływ, jaki okazuje na napięcie powierzchniowe roztworu. Trudne gotowanie występuje w silniejszej postaci głównie przy gotowaniu cukrzyc. Praktycy oddawna wiedzieli, że ciężkie gotowanie w wielu przypadkach może być usunięte przez obniżenie nadmiernej alkaliczności soku gęstego.

## 5. Główna zasada regulowania alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego.

Teraz, kiedy już wiemy: 1) że soki rzadkie i gęste winny posiadać dostatecznie wysoką alkaliczność, ażeby przy zagęszczaniu soku w wyparce i przy gotowaniu cukrzyc nie miał miejsca wyraźniejszy rozkład cukru; 2) że soki te powinny posiadać dostatecznie niską alkaliczność, w celu osiągnięcia wysokiej ich czystości, uniknięcia nadmiernego zarastania powierzchni ogrzewalnej osadem, zmniejszenia wzrostu zabarwienia soku w wyparce i cukrzyc w warnikach, uniknięcia trudnego gotowania cukrzyc i 3) że alkaliczność soków ulega zmianie przy zagęszczaniu, możemy sformułować główną zasadę regulowania alkaliczności soku rzadkiego i soku gęstego. Brzmieć ona będzie jak następuje:

Alkaliczność soku rzadkiego i soku gęstego winna być utrzymywana — z uwzględnieniem zachodzących zmian alkaliczności — na takim poziomie, ażeby: 1) alkaliczność soku zagęszczanego w wyparce oraz gotowanych cukrzyc i otrzymywanych cukrów była dostatecznie wysoka dla uniknięcia rozkładu cukru i t. d.,

<sup>1)</sup> Porównaj: K. Smoleński, Wodorotlenek glinu, jako osad w cedzidłach mechanicznych, *Zapiski*, 39 (1909), s. 140.



ale, ażeby 2) nie była, z drugiej strony, bez potrzeby, wyższa, niż to jest konieczne dla osiągnięcia tego celu, gdyż w przeciwnym razie występuje szereg skutków ujemnych.

Zasada ta uwyrażnia, że niema i nie może być szablonowo raz na zawsze przepisanej normy alkaliczności soku rzadkiego i gęstego. Alkaliczność tę chemik fabryczny winien ustalać w każdym okresie fabrykacji, kierując się wskazaną już zasadą oraz pomiarami alkaliczności i obserwacjami, poczynionymi na warsztacie.

Ażeby ułatwić chemikom cukrowniczym orientowanie się w zawiłych okolicznościach, które im nasunąć może praktyka, podajemy jeszcze szczegółowe rozpatrzenie częściej powtarzających się kombinacji czynników, wpływających na wybór alkaliczności.

## 6. Zmiana alkaliczności w wyparce.

Należy tu odróżniać dwie formy wyrażania alkaliczności: 1) bezpośrednio na 100 cz. soku—rzadkiego i gęstego (ewent. pół-gęstego) i 2) na 100 cz. substancji suchej (100 Bx) lub na 100 cz. cukru.

1) Alkaliczność, wyrażona według pierwszej formy, prawie zawsze wzrasta na skutek zagęszczania soku. Jeżeli alkaliczność soku rzadkiego o brix'ie  $b_1$  wynosiła  $a_1$ , to alkaliczność  $a_2$  soku gęstego o brix'ie  $b_2$ , w razie jeżeli nie było zmiany alkaliczności, liczonej na 100 Bx, wyniesie:

$$a_2 = a_1 \times \frac{b_2}{b_1} \times \frac{d_2}{d_1} \text{ i } \frac{a_2}{a_1} = \frac{b_2}{b_1} \times \frac{d_2}{d_1}$$

gdzie  $d_1$  i  $d_2$  oznacza ciężar właściwy soku rzadkiego i soku gęstego<sup>1)</sup>.

Jeżeli  $b_1 = 15,0$ , zaś  $b_2 = 65,0$  i odpowiednio:  $d_1 = 1,061$  i  $d_2 = 1,319$ , to alkaliczność soku gęstego będzie:  $\frac{65 \times 1,32}{15 \times 1,06} = 5,4$  razy większa od alkaliczności soku rzadkiego. Jeżeli np. alkaliczność soku rzadkiego wynosiła  $a_1 = 0,015$ , to alkaliczność soku gęstego  $a_2 = 0,081$ .

Przypadek, kiedy alkaliczność, mierzona w ten sposób, t. j. na 100 cm<sup>3</sup> (lub 100 gr) soku, byłaby niższa dla soku gęstego, niż dla soku rzadkiego, zdarza się bardzo rzadko i dowodzi, iż cukrownia przerabia zupełnie nienormalne buraki.

2) Chcąc właściwie sądzić o zmianie, jakiej uległa alkaliczność w wyparce, należy porównywać alkaliczność soku gęstego i rzadkiego przeliczone na 100 Bx. Wtedy dla wskazanego wyżej przykładu będziemy mieli:

$$\text{alkaliczność soku rzadkiego na 100 Bx: } A_1 = a_1 \times \frac{100}{b_1 d_1};$$

$$\text{i alkaliczność soku gęstego „ „ „ } A_2 = a_2 \times \frac{100}{b_2 d_2};$$

<sup>1)</sup> Alkaliczności  $a_1$  i  $a_2$  są tu rozumiane na 100 cm<sup>3</sup> soku; alkaliczność soku gęstego lepiej jest oznaczać na 100 gr. W tym przypadku:

$$a'_{12} = a_1 \times \frac{b_2}{b_1 d_1} \text{ i } \frac{a'_{12}}{a_1} = \frac{b_2}{b_1 d_1}$$

Teraz w praktyce mogą być wszystkie trzy przypadki:

- 1)  $A_2 = A_1$ , mówimy wtedy, że alkaliczność nie ulega zmianie,
- 2)  $A_2 > A_1$ , mówimy wtedy o wzroście alkaliczności i
- 3)  $A_2 < A_1$ , mówimy wtedy o spadku alkaliczności.

Przyczyny, które wywołują wzrost lub spadek alkaliczności, są natury chemicznej i zależą głównie od rodzaju niecukrów buraka. W rozdziale 2 były wymienione główne z tych przyczyn.

Z badań, wykonanych przez nas przed wielu laty<sup>1)</sup>, a potwierdzonych w różnym czasie przez innych autorów, wynika, że spadek alkaliczności w wyparce zachodzi na większą skalę w latach nadmiernej suszy w czasie wegetacji buraka. Spadek alkaliczności w wyparce może wtedy dochodzić do 80—90%, a wyjątkowo może się nawet zdarzyć, że alkaliczność soku zanika i sok gęsty staje się obojętny lub kwaśny.

Jednocześnie w latach takich obserwujemy wysoki stosunek:

$$\frac{\text{niecukier organiczny}}{\text{popiół}} = 2,5 \text{ i więcej}$$

oraz większą zawartość soli wapniowych.

Nieznaczny spadek alkaliczności, lub niekiedy nawet wzrost jej, przeciwnie, znajdujemy w latach nadmiernie mokrych; jednocześnie obserwujemy wtedy niski stosunek:

$$\frac{\text{niecukier organiczny}}{\text{popiół}} = 1,6 - 1,8$$

i małą zawartość soli wapniowych.

W latach o normalnej ilości opadów obserwujemy nieznaczną tylko zmianę alkaliczności w wyparce, zwykle nieznaczny spadek.

Lata nadmiernie suche są w Polsce względnie rzadkie (ostatnio rok 1921/22), to też rzadko cukrownie nasze mają do czynienia z większym spadkiem alkaliczności w wyparce. Najczęściej zaś, rzecz można, normalnie w cukrowniach naszych niema większej zmiany alkaliczności (na 100 Bx) w wyparce; w niektórych latach jest tendencja nawet do wzrostu alkaliczności.

Oprócz warunków klimatycznych, charakter niecukrów buraka, a w związku z nim zmiana alkaliczności soku w wyparce, zależy od całego szeregu innych przyczyn, trudnych do poznania. Buraki niedojrzałe, chore lub zepsute przy przechowywaniu dają soki, zachowujące się nienormalnie w wyparce, zwykle skłonne do znacznego spadku alkaliczności.

Wreszcie zmiana alkaliczności w wyparce zależy od sposobu pracy na stacji oczyszczania soku. Soki, niedostatecznie oczyszczone, mają tendencję do spadku alkaliczności w wyparce.

Przy gotowaniu cukrzyc mogą w dalszym ciągu zachodzić zmiany alkaliczności (na 100 Bx), zwykle jednak już w stopniu słabszym, niż w wyparce.

## 7. Regulowanie alkaliczności soku rzadkiego.

Alkaliczność soku rzadkiego, prawidłowo uregulowana, wahać się może, przy dzisiejszych warunkach roboty, w granicach od 0,00 do 0,03, zwykle

<sup>1)</sup> K. Smoleński: O składzie niecukrów buraka w latach suchych i mokrych. Gaz. Cukr., 54 (1922), str. 61.



0,01 — 0,02. Przypadki, kiedy alkaliczność należy utrzymywać powyżej 0,03 lub poniżej 0,00 (sok przesaturowany) należą do niezmiernie rzadkich, zupełnie nienormalnych i przy dzisiejszym stanie wiedzy przewidziane być nie mogą.

Wybór alkaliczności we wskazanych normalnych granicach zależy głównie od tego, co się staje z alkalicznością w wyparce. Jeżeli alkaliczność (na 100 Bx) ulega w wyparce nieznacznej tylko zmianie, alkaliczność soku rzadkiego może być utrzymywana w pobliżu dolnej granicy i wynosić może np. 0,01 (na 100  $\text{cm}^3$  soku). Jeżeli alkaliczność w wyparce silnie spada, wtedy alkaliczność soku rzadkiego winna być podwyższona, np. do 0,02. Jeżeli alkaliczność w wyparce wzrasta, to alkaliczność soku rzadkiego może być obniżona np. do 0,005 lub nawet do 0,00.

Reguluje się więc alkaliczność soku rzadkiego w taki sposób, ażeby alkaliczność soku gęstego niesaturowanego trzymała się na pożądanym poziomie, np. 0,05—0,06 (na 100  $\text{cm}^3$ ). Jeżeli sok półgęsty poddawany jest siarkowaniu (czy saturacji wogóle), to reguluje się alkaliczność soku rzadkiego według alkaliczności soku półgęstego, niesaturowanego, starając się utrzymać tę ostatnią na pożądanym poziomie, np. 0,04 — 0,05.

Poza tem należy zwracać uwagę na zawartość soli wapniowych w soku rzadkim (przed wejściem do wyparki) lub w soku gęstym niesaturowanym ewent. w niesaturowanym soku półgęstym. Jeżeli zawartość  $\text{CaO}$  (oznaczona np. mydłem) przewyższy pewną normę, np. 0,050—0,100 gr na 100 Bx, należy spróbować obniżyć alkaliczność soku rzadkiego, np. z 0,02 do 0,01, jeżeli to jest jeszcze możliwe ze względu na spadek alkaliczności w wyparce. W przeciwnym razie należy próbować obniżyć zawartość „soli wapniowych” (jonów  $\text{Ca}^{++}$ ) przez „sodowanie”, t. j. gotowanie soku z sodą. Ze względu na korzyści, płynące z usunięcia „soli wapniowych” przed wejściem soku do wyparki (zmniejszenie osadów w wyparce), lepiej jest „sodować” sok rzadki. Sprawę „sodowania” soków, które, zdaniem mojem, w wielu naszych cukrowniach stosowane jest nieprawidłowo i przez to albo nie przynosi żadnej korzyści, albo nawet jest szkodliwe, uważam za bardzo ważną i mam zamiar poddać ją rewizji doświadczenia. Dziś pozwolę sobie tylko wskazać, jak sobie wyobrażam sodowanie soku rzadkiego w przypadku dopiero co wskazanym. Sok rzadki, odsaturowany do niskiej alkaliczności, np. do 0,01 lub jeszcze niżej, w celu usunięcia możliwie znacznej ilości  $\text{CaO}$ , a także glinki i krzemionki, dobrze zagrzany (ewent. zagotowany), winien być starannie odcedzony; do odcedzonego soku winna być dodana soda, sok z sodą dobrze gotowany (w przekłapiaczu) i teraz powtórnie odcedzony, przez cedzidła mechaniczne. Ilość sody, jaka winna być dodana, powinna być określona nie na „zdaje mi się”, jak to się często czyni, lecz na zasadzie prób wykonanych w laboratorium, z takim wyrachowaniem, ażeby po wykonaniu sodowania odcedzony sok rzadki posiadał alkaliczność pożądaną (ze względu na alkaliczność soku gęstego).

Według rady C l a s s e n'a, wspomnianej przez nas w rozdziale 3, alkaliczność soku rzadkiego należy utrzymywać na takim poziomie, ażeby alkaliczność soku gęstego wynosiła 0,07 — 0,10. Norma ta wydaje mi się dla dzisiejszych warunków zbyt wysoką; alkaliczność soku gęstego 0,05 — 0,06 uważam za wystarczającą. Przy prawidłowo wykonanej defekacji i saturacji, przy „gorącej” robocie na stacji oczyszczania soków, przy prawidłowo wykonaniem „przekłapianiu” soku rzadkiego, chemiczne działanie wysokiej

alkaliczności soku na niecukry nie ma już dziś takiego jak dawniej pola do popisu w wyparce. Zresztą, stosujemy dziś w wyparce temperatury znacznie wyższe, niż przed laty, i pożądane reakcje rozkładowe mogą zajść dostatecznie już przy niższej alkaliczności.

Alkaliczność ok. 0,05 — 0,06 wystarcza do prawidłowego wykonania saturacji (siarkowania) soku gęstego. Gdyby zaś otrzymane przy tej saturacji osady (męty) przechodziły przez tkaninę cedzideł, to można tego zawsze uniknąć przez dodanie do soku gęstego przed saturacją pewnej ilości mleka wapiennego lub też obojętnego środka, zatrzymującego męty. Można do tego celu polecać proponowany przez p. Br. Nowakowskiego mielony, dobrze wypalony, węgiel drzewny.

## 8. Regulowanie alkaliczności soku gęstego.

Alkaliczność gotowego (t. j. odsaturowanego, ewent. „sodowanego” i t. p.) soku gęstego, przeznaczonego do gotowania cukrzycy I, prawidłowo uregulowana, wahać się może, przy gęstości soku ok. 60° Bx, w granicach 0,01—0,04, zwykle 0,01—0,02, na 100 gr soku. Wytyczną jest tutaj alkaliczność zgotowanej cukrzycy I. Alkaliczność ta winna być nieco wyższa i wynosić np. ok. 0,025—0,03 na 100 gr cukrzycy przy wyrobie z cukrzycy I cukru surowego (porówn. rozdział 3 a), przy wyrobie zaś cukru białego może być niższa i wynosić 0,015—0,02. Jeżeli alkaliczność przy gotowaniu cukrzycy I, liczona na 100 Bx, nieznacznej tylko ulega zmianie (zwykle spadkowi), to dla otrzymania cukrzyc o wskazanej alkaliczności, sok gęsty winien posiadać alkaliczność: przy wyrobie cukru surowego—ok. 0,02, przy wyrobie cukru białego—ok. 0,015. W razie jeżeli przy gotowaniu cukrzycy zachodzi znaczny spadek alkaliczności, alkaliczność soku gęstego winna być odpowiednio podwyższona.

Jeżeli do gotowania cukrzycy I razem z sokiem gęstym używana jest t. zw. „klarówka”, to sprawa się nieco komplikuje, ale główne wskazanie, t. j. otrzymanie cukrzycy o potrzebnej alkaliczności, pozostaje w sile. Jeżeli klarówka poddawana jest oczyszczaniu, polegającemu na nawapnianiu i saturacji (zwykle siarkowej)<sup>1)</sup>, wtedy alkaliczność oczyszczonej klarówki winna być taka sama, jak soku gęstego. Jeżeli zaś klarówka dodawana jest do soku gęstego bez żadnego oczyszczania, to alkaliczność jej wypada rozmaita, zależnie od alkaliczności żółtych mączek, odcieku i soku rzadkiego. Jeżeli alkaliczność klarówki jest wyższa od pożądanej, to można obniżyć nieco alkaliczność soku gęstego, tak, ażeby alkaliczność mieszaniny soku gęstego i klarówki utrzymać na potrzebnym poziomie. Jeżeli alkaliczność klarówki jest niższa od pożądanej, to trzeba podwyższyć alkaliczność soku gęstego.

## 9. Alkaliczność odcieków i cukrzyc dalszych rzutów.

Od alkaliczności cukrzycy I zależy alkaliczność otrzymanych z niej: cukru (białego lub surowego) oraz odcieków, a w dalszym ciągu alkaliczność gotowanych z odcieków cukrzyc dalszych rzutów, otrzymywanych z nich mączek i odcieków (melasu). Jeżeli weźmiemy najprostszy przypa-

<sup>1)</sup> Takie oczyszczanie klarówki należy jak najgoręcej polecać cukrowniom, szczególnie tym, które chcą produkować dobry konsumcyjny cukier biały.



dek schematu przerobowego przy wyrobie cukru białego, t. j. robotę z trzema rzutami, to przyjmując pod uwagę myśli, wypowiedziane w rozdziale 2 (w końcu rozdziału), znajdziemy w przybliżeniu następujące alkaliczności dla różnych produktów:

cukrzyca I . . . . .	0,015—0,020
odciek od niej (niedzielony) . .	0,03 —0,04
cukrzyca II . . . . .	0,03 —0,04
odciek od niej . . . . .	0,05 —0,07
cukrzyca III . . . . .	0,05 —0,07
melas . . . . .	0,07 —0,10.

Przy wyrobie zaś cukru surowego, np.:

cukrzyca I . . . . .	0,025—0,030
odciek od niej . . . . .	0,05 —0,06
cukrzyca II. . . . .	0,05 —0,06.

Alkaliczności te oszacowane są we wskazanej wysokości w przypuszczeniu, że w czasie gotowania cukrzyce niema większej zmiany alkaliczności (na 100 Bx).

W tych warunkach ostatnie cukrzyce posiadają niepotrzebnie zbyt wysoką alkaliczność, ujemnie wpływającą na gotowanie i krystalizację cukrzyce oraz na ich zabarwienie. Byłoby, jak się nam zdaje, rzeczą pożyteczną obniżanie alkaliczności odcieków, z których gotowane są ostatnie cukrzyce, przez saturowanie ich (siarkowanie) ewentualnie po uprzednim nawapnieniu.

## 10. Kontrola alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.

Samo wyznaczenie przez laboratorium prawidłowej alkaliczności soków, oczywiście, nie wystarcza. Potrzebna jest ciągła kontrola wykonywania. Główne znaczenie posiadają tu możliwie często wykonywane próby doraźne. Próby te częściowo mogą być wykonywane na samym warsztacie przez zmianowego lub jego pomocnika. Pomocne tu mogą być (tymczasowo, aż do czasu ustalenia innych wskaźników, odpowiadających pożądanemu  $P_H$ ) specjalne papierki fenoloftaleinowe, czerwieniejące przy określonej alkaliczności.

Kończąc, raz jeszcze powtarzamy, że prawidłowe regulowanie alkaliczności soku rzadkiego i gęstego jest sprawą z różnych względów ważną, która nie może być traktowana szablonowo, lecz winna być przedmiotem stałej troski i opieki chemika.

Centralne Laboratorium Cukrownicze.

Trzech Króli, 1928 r.

## STRESZCZENIE.

W artykule niniejszym omówił autor sprawy następujące:

1. Ochrona cukru przed rozkładem, przy ogrzewaniu roztworu, jako główny motyw utrzymywania alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.

2. Zmiana alkaliczności przy ogrzewaniu soków i produktów.
  3. Inne motywy utrzymywania alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.
  4. Ujemne skutki utrzymywania zbyt wysokiej alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.
  5. Główna zasada regulowania alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.
  6. Zmiana alkaliczności w wyparce.
  7. Regulowanie alkaliczności soku rzadkiego.
  8. Regulowanie alkaliczności soku gęstego.
  9. Alkaliczność odcieków i cukrzyc dalszych rzutów.
  10. Kontrola alkaliczności soku rzadkiego i gęstego.
- 

Prof. K. SMOLENSKI.

## **Sur la régularisation de l'alcalinité des jus dilués et des sirops.**

### *Résumé.*

*L'auteur traite dans l'article présent les questions suivantes:*

1. *Protection du sucre contre sa décomposition pendant le chauffage des solutions comme motif principal du maintien de l'alcalinité des jus dilués et des sirops*
  2. *Changement de l'alcalinité pendant le chauffage des jus et des produits.*
  3. *Autres motifs conduisant au maintien de l'alcalinité des jus dilués et des sirops.*
  4. *Les mauvaises conséquences d'une alcalinité trop forte des jus dilués et des sirops.*
  5. *Le principe essentiel de la régularisation de l'alcalinité du jus dilué et du sirop.*
  6. *Changement de l'alcalinité dans l'appareil d'évaporation.*
  7. *Régularisation de l'alcalinité des jus dilués.*
  8. *Régularisation de l'alcalinité des sirops.*
  9. *Alcalinité des égouts et des masses-cuites des arrière-produits.*
  10. *Contrôle de l'alcalinité des jus dilués et des sirops.*
-