

PRACE GŁÓWNEGO INSTYTUTU PRZEMYSŁU ROLNEGO I SPOŻYWCZEGO

Rok I (1951)

Zeszyt 2

SPIS RZECZY

1. Władysław Żero	Wykorzystanie niecukrów soku dyfuzyjnego	1
2. Jan Brodziak	Zasady prototypu aparatu do szybkiego oznaczania wilgotności ciał sypkich metodą elektryczną	15
3. Anna Kintzel	Uwagi o olejach smarnych ze szczególnym uwzględnieniem olejów turbinowych	24
4. F. Nowotny, M. Rychlik, A. Jankun, K. Matusiak	Przyczyny powstawania kwasów lotnych w winach	33
5. Władysław Ciepliński, Stanisław Malinowski	Otrzymywanie octanu linalylu z polskiego olejku kolendrowego	40
6. Władysław Ciepliński, Stanisław Malinowski	Oznaczanie składu olejku kolendrowego polskiego oraz metoda otrzymywania linaloolu	43



W A R S Z A W A 1 9 5 1

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W A T E C H N I C Z N E

Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego redagowane są przez Komitet Redakcyjny Instytutu.

W skład Komitetu Redakcyjnego wchodzi:

REDAKTOR NACZELNY: Aleksander Żelazny

REDAKTORZY DZIAŁOWI: Marian Kalkhof,

Tadeusz Pietrzykowski, Paweł Wojcieszak

ADRES REDAKCJI: Warszawa, Al. Niepodległości 163, tel. 400-80 do 85, wewn. 46.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЖЕРО ВЛАДИСЛАВ — Использование несахаристых веществ диффузионного сока.
2. БРОДЯК ЯН — Основы прототипа аппарата для быстрого определения влажности сыпучих тел электрическим методом.
3. КИНЦЕЛЬ АННА — Замечания о смазочных маслах а особенно о турбинных маслах.
4. Ф. НОВОТНЫ, М. РЫХЛИК, А. ЯНКУН, К. МАТУСЯК — Причины возникновения летучих кислот в винах.
5. ЦЕПЛИНСКИ ВЛАДИСЛАВ, МАЛИНОВСКИ СТАНИСЛАВ — Получение уксусно-кислого линалила из польского кориандрового масла.
6. ЦЕПЛИНСКИ ВЛАДИСЛАВ, МАЛИНОВСКИ СТАНИСЛАВ — Определение состава польского кориандрового масла и метод получения линалоола.

SOMMAIRE

1. ZERO LADISLAS — Utilisation de substances non-sucrées de jus de diffusion.
2. BRODZIAK JEAN — Les principes d'appareil — prototype pour le dosage rapide d'humidité dans les matières friables par la méthode électrique.
3. KINTZEL ANNE — Quelques considérations sur les huiles de graissage et spécialement des huiles pour le graissage des turbines.
4. NOWOTNY F., RYCHLIK M., JANKUN A., MATUSIAK K. — Les causes de formation des acides volatils dans les vins.
5. CIEPLIŃSKI LADISLAS, MALINOWSKI STANISLAS — Obtention d'acétate de linolye á partir d'huiles essentielles de coriandre polonais.
6. CIEPLIŃSKI LADISLAS, MALINOWSKI STANISLAS — La détermination de la composition d'huile essentielle de coriandre polonais et la méthode d'obtention de linaloole.

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Redaktor techniczny D. Sieński

Korektor J. Załucka

Rysunki dostarczył GIPRIS

Format A-4.

Ark. druku 6

Nakład 1000 egz.

Symbol PWT 72653/IB

Rękopis otrzym. 19.7.51

Papier druk. sat. kl. V, 70 g, 610×860

Druk ukończ. październik 51

Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego
zeszyt 2/1951

Ważniejsze błędy dostrzeżone w druku

Str.	Wiersz	J e s t	Powinno być
3	43 od góry, prawy	Nowsze badania	Nowsze badania (26)
3	tabl. 1, ostatnia rubr. u dołu	50	4,50
16	21 od dołu, lewy	stała dielekt. wypadkowa	objętości próbki, której stała dielektryczna jest wielkością wypadkową.
17	17 od góry, prawy	pojemnościową	pojemnością
19	1 i 2 od góry, lewe	odpowiada wielkości wysokiej częstotliwości	odpowiada wielkości napięcia wysokiej częstotliwości
33	tablica 1	Tytułiki „Sok porzeczkowy” „Sok rabarbarowy” powinny być zamienione miejscami.	
33, 34, 35 i 36		wyraz „jagoda” należy zmienić na „czarna jagoda”.	
37	35 od góry, lewy	30 mg	50 mg
42	pod tablicą 2	lin lyłu	linalyłu
42	40 od dołu, lewy	линалоо	линалоол
42	27 od dołu, prawy	кориандреолго	кориандрового
45	tabl. 1, ostatnia rubr. u dołu	20, Og	250, Og
46	8 od dołu, lewy	линалол	линалоол

WŁADYSŁAW ZERO

Wykorzystanie niecukrów soku dyfuzyjnego

STRESZCZENIE

Autor na podstawie literatury i własnych doświadczeń omawia zagadnienie celowości i technicznej możliwości takiego oczyszczania soków cukrowniczych, które byłoby połączone z wykorzystaniem niecukrów soku dyfuzyjnego

1. OSAD PO WSTĘPNEJ DEFEKACJI JAKO UZUPEŁNIAJĄCY SKŁADNIK WYSŁODKÓW SUSZONYCH

Zagadnienie wykorzystania odpadków cukrowniczych. Planowe wykorzystanie odpadków fabrycznych musi uwzględniać nie tylko możliwe całkowite włączenie ich w obieg gospodarczy, ale i wykonanie tego w sposób najbardziej celowy i najracjonalniejszy, tak pod względem technicznym jak i ekonomicznym.

Zależnie od koniunktury i zapotrzebowania sposób wykorzystania może ulegać zmianom, na przykład zamiast szeroko przedtem stosowanego skarmiania melasu, obecnie, praktycznie w 100%, przerabiamy go na drożdże i alkohol etylowy oraz na butanol i glicerynę.

Niecukry nieorganiczne melasu, składające się przeważnie z soli potasowych, są częściowo wykorzystywane w postaci nawozu potasowego, a także w postaci rafinowanych soli potasowych (1).

W miarę rozwoju przemysłu melasowego, zagadnienie wykorzystania niecukrów organicznych zostanie niewątpliwie rozwiązane.

Wyeleminowanie melasu, jako paszy, nie świadczy jednak bynajmniej aby zagadnienie pasz było obecnie mniej ważne. Wyniszczenie wskutek działań wojennych znacznej części pogłowia bydłęcego i przestawienie struktury państwa z rolniczego na przemysłowo-rolnicze czyni zagadnienie pasz w ogólności, a pasz przemysłowych w szczególności specjalnie aktualnym.

Pasze buraczane w postaci liści i główek oraz wysłodków, są obecnie jednym z najważniejszych czynników, zachęcających plantatorów do uprawy buraka cukrowego.

Wobec tego, że obecnie wysłodki są jedyną paszą zwracaną rolnictwu przez cukrownie, zagadnienie dostarczenia jak największej ilości tych wysłodków, przy jednocześnie jak najwszechstronniejszym ich składzie chemicznym, jest dla cukrownictwa bardzo aktualne. Oddzielenie osadu po wstępnej defekacji i wymieszanie go z wysłodkami prasowanymi, idącymi do suszarni, pozwoliłoby powiększyć ilość substancji suchej wysłodków o około 1% w stosunku do buraków. Otrzymywalibyśmy w wysłodkach, zamiast obecnych 6% substancji suchej, około 7%, a więc przyrost wynosiłby powyżej 15%, licząc na s.s. wysłodków.

Skład chemiczny wysłodków zostałby jednocześnie poprawiony przez domieszkę tych składników, które w wysłodkach znajdują się w ilości niewystarczającej, jak na przykład fosfor i wapń.

Twierdzenie, że tylko świeże wysłodki mają niską zawartość soli mineralnych, a wysłodki suszone i ki-

szzone nie wykazują tego braku (2) jest oparte na nieporozumieniu.

Przez suszenie stosunek substancji mineralnych do organicznych nie ulega żadnej zmianie, a jeżeli stosunek ten w kwaśnych wysłodkach się poprawia, to tylko wskutek strat substancji organicznych przez fermentację i wsiąkanie w ziemię.

Przez zakwaszenie wysłodków substancji mineralnych nie przybywa, natomiast z powodu łączenia się wapnia ze składnikami kwasowymi kiszonki, występuje zwiększone zapotrzebowanie organizmu na wapń.

Osad po defekacji wstępnej dostarczałby wapnia w połączeniu ze słabymi kwasami i zapobiegałby zakwaszeniu i odmineralnieniu organizmu.

Taki sposób pracy powodowałby celowe przerzucenie wartościowej substancji z odpadka mniej cennego (błoto defekacyjne) do odpadka bardziej wartościowego (wysłodki suszone).

Błoto defeko-saturacyjne, stosowane na kwaśne gleby jako nawóz wapienny, nie straciłoby swej wartości po oddzieleniu niecukrów dyfuzyjnych zachowując zasadniczy składnik — węglan wapnia. Część, nieprzyswojonych przez organizm bydłęcy, substancji mineralnych i organicznych osadu po wstępnej defekacji, wracałaby z powrotem do gleby w postaci nawozu naturalnego. Myśl wykorzystania niecukrów dyfuzyjnych nurtowała od dawna cukrowników — na przykład prof. K. Smoleński (3) jeszcze w roku 1913, omawiając niecukry buraka, pisał:

„Mało która gałąź przemysłu chemicznego może się pochwalić tak znaczną zawartością w odpadkach cennych składników roślinnych: odnajdujemy w nich znaczne ilości potasu, kwasu fosforowego i całe bogactwo związków organicznych, syntezowanych przez rośliny. Należyte wyzyskanie tych bogactw to jedno z poważniejszych zadań, którego rozwiązania należy się spodziewać od chemików pracujących w cukrownictwie”.

„Błoto defeko-saturacyjne zawiera niecukry strącalne przez działanie wapna i wysokiej temperatury (80—85°). Znajdujemy w nim prawie całkowitą ilość kwasu fosforowego buraków, znaczną część związków białkowych i tłuszczowych, sole wapienne kwasów roślinnych (szczawowego, cytrynowego etc.) itp. Niestety, przy obecnie stosowanym sposobie oczyszczania soku znacznym nadmiarem wapnia, wskazane niecukry zawarte są w błocie w niewielkich ilościach odsetkowych i przytłoczone przez mało wartościową główną część składową, tj. przez węglan wapnia”.

Zarys dotychczasowych doświadczeń nad wykorzystaniem niecukrów dyfuzyjnych. W osadzie po wstępnej defekacji niecukry

soku dyfuzyjnego są „nieobciążone” obecnością CaCO_3 — nie jest więc przypadkiem, że jeden z wynalazców defekacji wstępnej, a mianowicie dr M. Kowalski jest jednocześnie autorem patentu (4) (lipiec 1916 r.) na wykorzystanie osadu, otrzymywanego przy oczyszczaniu soków, jako paszy.

Metoda polegała na zakwaszeniu soku ogrzanego do 80—100°C, przy pomocy 0,01—0,02 n. kwasu siarkowego, a następnie zalkalizowaniu go przy pomocy mleka wapniennego do alkaliczności 0,02% CaO . Wyzyskanie punktu izoelektrycznego w zakresie kwaśnym dawało osad o zawartości białka około 20%. Zakwaszenie soku przed defekacją wstępną (przez dodawanie ciekłego SO_2) uważane z początku przez Teatiniego za jedną z podstaw jego metody, było więc już 20 lat przedtem proponowane przez Kowalskiego.

Metoda otrzymywania odpowiedniego do skarmiania osadu nadawała się, w myśl brzmienia patentu i do wód prasowych. Oczyszczanie wód prasowych, przy pomocy H_2SO_4 i wykorzystanie skoagulowanego osadu do celów skarmiania, patentowane przez Kowalskiego już w 1916 roku, odżyło obecnie w udoskonalonej technicznie, reklamowanej i patentowanej metodzie szwedzkiej Wintzel-Lauritzson'a. (56,7).

Kowalski nie rozwiązał zadawalająco zagadnienia oddzielania osadu po wstępnej defekacji i metoda poszła w niepamięć.

Claassen (8,9,10) współcześnie z Kowalskim otrzymał w doświadczeniach półfabrycznych większe ilości osadu po defekacji wstępnej. Pracował on, jak sam to później przyznaje, według jedynie wówczas znanej metody defekacji wstępnej Kowalskiego.

Sok z osadem ulegał prymitywnej sedymentacji w zbiorniku, a następnie dolna część soku, wraz z zagęszczonym osadem, była wirowana na wirówkach różnego typu, począwszy od mleczarskich i drożdżowniczych, aż do specjalnie do tego celu zaprojektowanych. Osad po odwirowaniu był — bez wysładzania — suszony w specjalnej suszarni walcowej.

Claassen nie zdołał rozwiązać pomyślnie zagadnienia przede wszystkim z następujących przyczyn:

- 1) Oczyszczanie soków ograniczało się tylko do wstępnej defekacji, która powinna być uzupełniana dodatkowym oczyszczaniem.

- 2) Dawka wapna na wstępną defekację była za duża: 0,3—0,4% CaO /buraki.

- 3) Oddzielnie suszony osad po wstępnej defekacji miał zbyt dużą zawartość substancji mineralnych, aby można go było stosować w postaci samodzielnej paszy.

- 4) Oddzielanie osadu było nieopanowane — tak w przypadku cedzenia przez zwykłą błotniarkę, jak i wirowaniu. Przy wirowaniu wydajność była mała, a sok mętny. Sedymentacja osadu była niedostateczna z powodu prymitywnej aparatury.

- 5) Osad nie był wysładzany przy wirowaniu i cedzeniu co powodowało duże straty cukru.

Vytopil (11) (1921 roku) próbował rozwiązać zagadnienie odcedzenia osadu po wstępnej defekacji dodając przed cedzeniem słomy w postaci sieczeni. Słoma dodana w ilości około 0,5% buraki ułatwiała cedzenie i jednocześnie nadawała się, jako część składowa paszy. Osad, osadzony na powierzchni słomy mógłby być suszony lub dołowany.

Sposób taki, w dużej cukrowni, wymagałby olbrzymich ilości słomy i nadawałby się raczej do małych cukrowni rolniczych, pod warunkiem oczywiście, że takie rolnicze cukrownie miałyby jakąś rację bytu.

Dla cukrowni rolniczych był też pomyślany sposób Komers-Cukera (12,13) Nieopanowanie techniczne, oddzielania osadu po defekacji małą dawką wapna (wirówki Shaplesa) i nierozwiązanie sposobu zużytkowania osadu była prawdopodobnie głównym powodem szybkiego upadku tej metody.

Friedrich (14) proponował wstępną defekację pod ciśnieniem, w temperaturze powyżej 100°C. Otrzymywany przy tym osad powinienby, według niego, mieć wyższą wartość odżywczą z powodu dodatkowego wytrącenia białka, pod wpływem wysokiej temperatury. Zestawie-

nie analiz osadów po wstępnej defekacji nie potwierdza tego założenia.

Ponieważ osad po wstępnej defekacji, ze względu na swój skład chemiczny, nie może być stosowany jako samodzielna pasza — proponowałem w 1938 r. (15) mieszanie takiego osadu z wysłódkami prasowanymi, idącymi do suszarni. Wysłódki takie, podobnie jak melasowane, były ciemniejsze od zwykłych, ale ponieważ zabarwienie to nie pochodzi ani od przypalenia, ani od zakopcenia gazami spalinyowymi, jest ono zupełnie nieszkodliwe. Osad, po wysuszeniu z wysłódkami, przylegał do nich bardzo dobrze i tworzył trwały jednolity produkt.

W 1945 r. w cukrowni Józefów (16) miałem możliwość otrzymania kilkudziesięciu kilogramów takich wysłódków i wypróbowania ich jakościowo przez skarmienie. Wysłódki takie były konsumowane tak samo, a nawet w kilku przypadkach chętniej niż podawane dla kontroli wysłódki suszone zwykłe.

Ścisłe, ilościowe badania zootechniczne, o ile miałyby mieć wartość naukową, wymagałyby przynajmniej kilkunastu ton produktu. Musiałyby one być przeprowadzone jednocześnie na większej ilości bydła i uwzględniać przyrost wagi, ilość mleka, stan zdrowotny itp., przy kilkakrotnym przejściu od skarmiania wysłódków zwykłych do wysłódków z osadem po wstępnej defekacji i odwrotnie.

Jeżeli chodzi o wpływ substancji mineralnych na organizmy, to badania takie muszą być długotrwałe, gdyż dopiero wówczas występuje wyraźnie wpływ braku dostatecznej ilości wapnia i fosforu.

Dr E. Troje (17) opatentował (1943) oddzielanie osadu po wstępnej defekacji przez cedzenie (bębnowe — pod próżnią), z dodatkiem pyłu z wysłódków suszonych.

Pył taki otrzymuje się z cyklonów bębnowych suszarni — dodaje się go do soku bezpośrednio przed cedzeniem, co ma zapobiegać jego pęcznieniu. Osad, wraz z cząsteczkami suszonych wysłódków, byłby mieszany z wysłódkami prasowanymi i szedłby do suszarni. Ujemną stroną jest tu przejście suchych cząsteczek wysłódków po raz drugi przez suszarnię, co niezależnie od strony cieplnej zagadnienia, może odbijać się ujemnie na ich przyswajalności.

Użycie wysłódków suszonych, jako środka ułatwiającego cedzenie było proponowane już w 1917 r. przez Herzfelda (18). Wobec katastrofalnego braku tkanin filtracyjnych, dodawał on do soku, zdefekowanego przy pomocy 0,5% CaO , zmielone wysłódkę suszoną i otrzymywał sok sklarowany podobnie jak przy „górnjej” defekacji.

Na zakończenie przeglądu dotychczasowych doświadczeń nad wykorzystaniem niecukrów dyfuzyjnych, wspomnę jeszcze o tak zwanych wysłódkach „Terno” (19,20,21,22).

Jest to niewątpliwie pewnym odstępniem od zasadniczego tematu, gdyż w wysłódkach „Terno” mamy prawie wyłącznie wykorzystanie CaCO_3 , przy minimalnej domieszce właściwych niecukrów dyfuzyjnych.

Wysłódki „Terno” są wysuszoną mieszaniną wszystkich trzech odpadków cukrowniczych: wysłódków, melasu i błota defeko-saturacyjnego. Melas stosuje się w mieszance w ilości zbliżonej do stosowanej przy melasowaniu wysłódków. Melas jest tu składnikiem niezbędnym, gdyż błoto defeko-saturacyjne, po wysuszeniu na powierzchni wysłódków, bez domieszki melasu, bardzo łatwo odpada. Zjawisko takie nie występuje przy osadzie po wstępnej defekacji, gdyż osad ten, dzięki kleistości, doskonale łączy się z wysłódkami na trwały produkt.

Konieczność zastosowania melasu wyklucza z góry produkcję wysłódków „Terno” tam, gdzie nie planuje się użycia melasu jako paszy i przeznacza go wyłącznie na cele przemysłowe.

Błoto defeko-saturacyjne stosuje się w takiej proporcji, aby zawartość CaCO_3 w wysłódkach „Terno” wynosiła około 5%. Jest to niewątpliwie cyfra za wysoka, gdyż przy dawce na przykład 4 kilogramów suchych wysłódków, domieszka CaCO_3 wynosi 200 gramów, a więc według przyjętych norm, więcej niż połowa

CaCO₃ będzie tylko obciążającym balastem, który bez szkody — ale i bez korzyści przejdzie przez organizm.

Zawartość w błocie saturacyjnym wszystkich niecukrów organicznych i nieorganicznych wynosi tylko około 30% w stosunku do CaCO₃. Przy zawartości w wysłódkach 5% CaCO₃, udział w nich niecukrów dyfuzyjnych wynosiłby tylko około 1,5%, licząc na wagę wysłódków „Terno”.

Zawartość fosforu jest w takich wysłódkach minimalna (około 0,1% P₂O₅) i przy tak niekorzystnym stosunku węglanu wapnia do bezwodnika kwasu fosforowego (około 50 : 1) samo działanie wapnia nie może być skuteczne, jak to dowodzi wynalazca.

Nawet przyjmując, że suszy się 100% wysłódków na „Terno” zużycie błota będzie wynosiło tylko około 10% otrzymanego błota, a zatem tylko około 10% niecukrów soku dyfuzyjnego zostanie wykorzystane w postaci paszy.

Dodanie do innych pasz, wraz z melasem, całości otrzymanego błota, wymagałoby więcej melasy, niż go cukrownia w ogóle otrzymuje. Istotnym składnikiem błota saturacyjnego w „Terno” jest CaCO₃, który działa tak, jak na przykład dodawana do pasz kreda; prościej byłoby suszyć po prostu błoto i dodawać je w potrzebnych dawkach bezpośrednio do paszy przed skarmianiem. Przy wysłódkach „Terno” nie mamy oczywiście żadnych trudności technicznych, ale i korzyści tej metody, w porównaniu z oddzielaniem osadu po wstępnej defekacji są minimalne.

Skład chemiczny osadu po defekacji wstępnej. Skład osadu po wstępnej defekacji zależy między innymi od: 1) składu i ilości niecukrów buraka, 2) dawki wapnia i jego zanieczyszczeń i 3) metody otrzymywania soku dyfuzyjnego i przeprowadzania koagulacji osadu. Na przykład skład i ilość osadu z soku wyciśniętego będzie inny niż z dyfuzyjnego a przy dyfuzyjnym też będzie różny zależnie od: temperatury na dyfuzji, odciągu, czasu dyfundowania itp. Przy koagulacji w punkcie izoelektrycznym, w zakresie kwaśnym, osad będzie zawierał więcej białka niż przy punkcie w zakresie zasadowym, na przykład prof. K. Smoleński (23) przy koagulacji kwaśnej otrzymywał w osadzie około 50% białka.

Dla porównania zestawilem w tablicy 1, mniej lub więcej pełne, analizy wykonane w różnym czasie, przez poszczególnych badaczy. Różnice pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami występują wyraźniej o ile przeliczyć wyniki na substancję bezcukrową, co jest w pewnych przypadkach wobec znacznych różnic w zawartości cukru konieczne — na przykład w danych Claassena 10,33% białka przy 35,12% cukru wynosiłoby w przeliczeniu na substancję bezcukrową — 15,92% białka.

Z wyników tablicy możemy średnio przyjąć:

- 1) Zawartość popiołu około 30% w tym Ca⁺⁺ w połączeniach tak organicznych jak i nieorganicznych około 12% i P₂O₅ około 5%.

- 2) Substancji organicznych około 70% w tym białka surowego 10—12% (w stanie wysłodzonym).

Skład wysłódków z osadem otrzymanym po wstępnej defekacji zależeć będzie od jakości poszczególnych składników i od ich procentowego udziału w mieszaninie. Skład wysłódków suszonych podlega mniejszym wahaniom niż skład osadu po defekacji wstępnej. Dla przykładu podaję tu skład wysłódków według Claassena (24).

Substancji suchej	90 %
Popiołu	5%
Subst. organicznej	85 %
Cukru	5 %
Surowego białka	8,1%
z tego strawnego białka	4,1%
Ekstraktu bezazotowego	51 %
Włókna surowego	13 %

Susząc 50% wysłódków będziemy mieli: 3% s. s. z wysłódków, przy dodatku — 1% s. s. z osadu po wstępnej defekacji, osad po wstępnej defekacji będzie stanowił 25% całości.

Susząc 75% wysłódków będziemy mieli: 4,5% s. s. z wysłódków, przy dodatku — 1% s. s. z osadu po wstępnej defekacji, udział osadu po wstępnej defekacji będzie wynosił około 18% całości.

Te składniki, które w osadzie znajdują się w postaci zbyt skoncentrowanej, po rozproszczeniu ich na powierzchni wysłódków, będą miały stężenie odpowiednie do potrzeb skarmiania.

Szczegółowiej rozpatrzmy tu: 1) białko, 2) wapń, 3) fosfor.

Białko. Białko zwierząt trawożernych powstaje zasadniczo tylko z białka pasz. Ponieważ białko zwierzęce jest nieomal zawsze inne od białka pokarmowego, roślinnego, organizm musi białko pokarmowe rozłożyć na aminokwasy i z tych — do budowy własnego białka — wybrać te, które są do utworzenia tego lub innego białka potrzebne.

Organizm zwierzęcy zasadniczo nie może bezpośrednio syntezować aminokwasów. Nowsze badania 1939—1941 (W. Klein — stacja doświadczalna w Bonn) wykazują jednak, że przeżuwacze mogą wykorzystywać ciała azotowe niebiałkowe, za pośrednictwem mikroflory żwacza. Ponieważ dla rozwoju odpowiedniej mikroflory w zawartości żwacza potrzebny jest pewien okres czasu, (mikroby odnośnej grupy muszą w żwaczu wziąć przewagę nad innymi grupami mikrobów) przeto pozytywne wyniki, ze skarmianiem pasz bogatych w amidy, mogą być uzyskane dopiero po dłuższym żywieniu takimi paszami.

Według H. Schmida 95% azotu podanego w paszach azotowych, niebiałkowych już w krótkim czasie przechodzi w żwaczu z roztworu do bakterii, które rozpa-

Zestawienie analiz osadu po wstępnej defekacji

T a b l i c a 1

		Kowalski 4)	Claassen 10)	Komers- Cuker 13)	Sazavsky Sandra Ruzicka 25)	Friedrich 14)	Smoleński i Koss 24)	Zero
Nieorganiczne	Popiół ogólny %		36,70	28,00	30,70	24,96	35,70	34,20
	Ca ⁺⁺ w połączeniach organ. i nieorgan. %		11,70					13,92
	P ₂ O ₅ %	8	4,54	4,60		5,00		4,80
Organiczne	Subst. ogólna organ. %		64,30	72,00	69,30	75,04	64,30	65,80
	Surowe białko %	20	10,33		8,00	8,37	10,60	10,89
	Tłuszcz %		1,98			6,10		
	Cukier %		32,12	26,00	22,00	23,50		50

dając się dostarczają ustrojowi zwierzęcemu materiałowi białkotwórczego. Miałaby tu więc miejsce analogia do tworzenia przez drożdże białka, z azotu niebiałkowego.

Zawartość surowego białka w osadzie po wstępnej defekacji jest niewątpliwie wyższa, niż w wyśódkach suszonych (o 30—50%) tak, że w mieszance stosunek białka do ciał niebiałkowych ulegnie poprawie.

Stosunek ten, dla większości zwierząt domowych, powinien wynosić przeciętnie 1:8, przy czym zwierzęta młode, rosnące — wymagają stosunku 1:6, zaś stare wykorzystują dostatecznie białko paszy nawet przy stosunku 1:10.

Jeżeli chodzi o stopień wykorzystania białka z osadu po wstępnej defekacji, to Claassen (10) na podstawie badania, otrzymanego przez siebie osadu na stacji doświadczalnej w Bonn, oraz Szavsky Sandera i Ruzicka (25) na podstawie laboratoryjnych prób wykonanych przy pomocy pepsyny i kwasu solnego, podają wykorzystanie białka na około 50%.

Jest to praktycznie taki sam procent wykorzystania, jaki mamy w wyśódkach suszonych. Na przykład z danych Claassena: białko surowe 8,1% — białko strawne 4,1%, czyli procent wykorzystania

$$\frac{4,1 \cdot 100}{8,1} = 50,6\%$$

Można więc przyjąć, że białka z wyśódków i osadu po wstępnej defekacji mają wartość bardzo do siebie zbliżoną.

Stopień wykorzystania białka nie jest zresztą sztywną cyfrą, na przykład wiemy, że młode organizmy przyswajają to samo białko w większym stopniu, niż starsze. Znany też jest fakt, że stopień przyswajalności białka jest wyższy przy skarmianiu świeżych, niż przy stosowaniu starych pasz zielonych. Zawartość białka, w osadzie po wstępnej defekacji, wynosząca 10—12%, można by podnieść, prowadząc koagulację niecukrów kolejno w punktach izoelektrycznych, w zakresach kwaśnym i zasadowym.

Rola fosforu i wapnia w odżywianiu. Zwierzęta niechętnie przyjmują pasze pozbawione smaku soli mineralnych.

Wśród składników mineralnych wapń i fosfor wysuwają się na pierwsze miejsce co do ilości potrzebnej organizmowi, jak i pod względem osiąganych korzyści. Według nowszych badań decydujące znaczenie ma nie tylko sama ilość związków mineralnych, pobranych z pasz przez ustrój zwierzęcy.

Równe, a może i większe znaczenie ma zachowanie odpowiedniego stosunku pomiędzy poszczególnymi związkami, przede wszystkim między wapniem i fosforem. Według Diakowa i GołubieŃcowej przy normowaniu ilości związków mineralnych uwzględniać powinniśmy następujące wytyczne:

1) Stosunek pasz o odczynie fizjologicznie kwaśnym do pasz o odczynie fizjologicznie zasadowym powinien być tak uregulowany, aby odczyn popiołu całej dawki pokarmowej był obojętny, albo słabo alkaliczny, gdyż wtedy organizm zwierzęcy ma najkorzystniejsze warunki do pobierania związków mineralnych.

2) Pasza zawierająca powinna określone ilości Ca i P i to w odpowiednim dla danego organizmu stosunku, na przykład dla samic w okresie laktacji stosunek P do Ca powinien wynosić 0,5:0,6.

Racjonalny stosunek Ca do P jest zachowany w osadzie po wstępnej defekacji, w przeciwieństwie niż w wyśódkach „Terno”, gdzie mamy za dużo Ca przy minimalnej ilości P.

Zawartość Ca i P w paszach roślinnych jest różna, zależnie od składu gleby i stopnia jej wilgotności.

W suchych latach zawartość związków fosforowych może spaść w roślinach pastwiskowych poniżej 0,08%, podczas gdy wiosenne trawy po deszczach mogą ich zawierać powyżej 0,8%.

Rośliny z miejsc naśloniecznionych mają więcej soli mineralnych i witamin niż rosnące w cieniu.

W bardzo cennych otrębach połowę zawartości popiołu wynosi P_2O_5 . Owies ma, w porównaniu z innymi zbożami, więcej Ca — jęczmień więcej P. Nasiona roślin strączkowych mają więcej P i Ca, niż ziarna zbóż. Związki mineralne stanowią 3—5% wagi ciała zwierzęcego — z czego około 80% stanowią Ca i P (po około 40%).

P_2O_5 jest też jednym z głównych składników mineralnych w soku mięśniowym. Sole mineralne biorą żywy udział w przemianie materii.

Dłużej trwający brak wapnia i kwasu fosforowego w paszy wywołuje u młodych zwierząt rozmiękczenie kości (*rachitis*), a u starszych łamkost (*osteofagię*). Kupfer wykazał możliwość ratowania zwierząt chorych na osteofagię przez dodawanie do paszy mineralnych dodatków fosforowych. Theiler, badając bydło chore na łamkost, trzymał jedną partię zwierząt na pastwisku, mającym w paszy 0,07% P_2O_5 , a drugą na pastwisku, wynawożonym nawozem fosforowym, które miało paszę o 0,3% P_2O_5 . Nawożenie superfosfatem podniosło 4-krotnie zawartość P_2O_5 w trawach pastwiskowych i usunęło w stosunkowo krótkim czasie objawy chorobowe. Niebezpieczeństwo braku wapnia i fosforu powstaje przy intensywnym skarmianiu pasz ubogich w te składniki. Do pasz takich zaliczamy między innymi także wyśódkę buraczane, a z drugiej strony cukrownie mają nieraz kłopot z usuwaniem dużej ilości Ca i P w postaci błota saturacyjnego.

Du Toit i Green (1930 rok) wykazali o 33% większy przyrost zwierząt dokarmianych związkami fosforowymi (większy wzrost, szersza klatka piersiowa, szersza linia międzybiodrowa itp.). Ci sami badacze wykazali większą płodność zwierząt, przy żywieniu których w wystarczającej mierze uwzględniono zapotrzebowanie na sole mineralne.

Cielęta, zrodzone z krów żywionych produktami o niedostatecznej ilości Ca i P rozwijają się daleko słabiej, niż po krowach, otrzymujących w dostatecznej ilości wapń, a przede wszystkim fosfor.

Pasza dla samczych reproduktorów musi też zawierać dostateczną ilość fosforu. W ciągu pierwszego roku życia przyswajają ciele około 7,5 kg Ca i około 7 kg P_2O_5 , czyli po około 20 gramów dziennie każdego z tych składników. Wychów cieląt udaje się więc dobrze tylko wtedy, gdy pasza pochodzi z łąk, bogatych w sole mineralne, albo gdy uzupełniamy pasze fosforanami wapnia.

Pasze, stosowane zwykle przy opasie bydła, zawierają przeważnie za mało soli nieorganicznych i wymagają uzupełnienia mineralnego. Zagadnienie wapnia i fosforu jest specjalnie ważne dla krów mlecznych, gdyż wydzielają one wraz z mlekiem znaczne ilości tych składników. Popiół mleka krowiego wynosi od 0,6% do 0,86%, przy czym składa się on w znacznej części z P i Ca, np. według — Fleischnanna: 24,7% CaO i 21,6% P_2O_5 .

Wapń i fosfor znajdują się w mleku przede wszystkim w postaci soli wapniowej kazeiny, która jest *fosforoproteidem*.

Van Zyl (1928 r.) stawia słuszną tezę: im więcej krowa daje mleka, tym więcej potrzebuje wapnia i fosforu.

Według Kellnera pasza dla krowy, o wadze 500 kg i dającej 20 kg mleka dziennie, powinna zawierać w paszy vegetacyjnej 50 gramów wapnia i 25 gramów kwasu fosforowego, a w paszy produkcyjnej 70 — 110 gramów wapnia i 60 — 90 gramów kwasu fosforowego. Wynosi to w paszy vegetacyjnej, na każde 100 kg wagi, 10 gramów wapnia i 5 gramów kwasu fosforowego, a w paszy produkcyjnej, na każdy kilogram mleka, 3,5 do 5,5 gramów wapnia i 3 do 4,5 gramów kwasu fosforowego. W razie krótkotrwałego braku Ca i P, ilość i skład mleka nie ulega wyraźnej zmianie — krowa czerpie niezbędne składniki mineralne z własnego organizmu. W miarę jednak przedłużania się w paszy niedostatku Ca i P następuje spadek ilości mleka, a nawet w dalszej konsekwencji osteofagia. Według Funkquist'a i Wöl-

iera, niedobór soli mineralnych, przy jednoczesnym forsownym żywieniu, jest najczęstszym powodem febry mlecznej.

Z przytoczonych przykładów widzimy, że doniosły wpływ Ca i P występuje we wszystkich nieomal przejawach fizjologicznych. Wpływ ten jest przez świadomych hodowców od dawna doceniany. W podręcznikach mamy podawane dawki kredy lub fosforanu wapnia, które należy w danym przypadku stosować.

Takie przepisy mogą mieć praktyczne zastosowanie tylko we wzorowo prowadzonych dużych oborach. Małorolny gospodarz powinien dysponować paszą, w której potrzeby mineralne już zostały uwzględnione. Jedną z takich pasz byłoby wysłódki suszone z dodatkiem osadu po wstępnej defekacji.

Z innych substancji mineralnych, cennych dla organizmu zwierzęcego, mamy w osadzie po wstępnej defekacji żelazo i magnez.

Rola witaminy D w przyswajaniu wapnia i fosforu. Mechaniczne dawkowanie Ca i P nie jest jednak zupełnie wystarczające nawet w przypadku połączeń organicznych. Czynnikiem, wpływającym na asymilację Ca i P w ustroju i regulującym wzajemny stosunek tych pierwiastków, jest przeciwkrzywicowa witamina D, a właściwie grupa tych witamin. Skład tej witaminy zależy od prowitamin, z których ona powstaje w organizmie.

Przemiana prowitamin w witaminę D następuje pod wpływem nasłaniania promieniami słonecznymi (promienie ultrafioletowe). Wypędzanie zwierząt przy każdej sposobności na słońce uaktywnia prowitaminę, wprowadzane z paszą i znajdujące się w ustroju.

Witamina D znajduje się w kielkach zbóż, sianie itp. Prowitamina (*ergosteryna*) znajdująca się w dużej ilości w drożdżach pastewnych, może być przy pomocy nasłaniania promieniami ultrafioletowymi zamieniona w witaminę D.

Wartość odżywcza osadu po wstępnej defekacji w porównaniu z wartością wysłódek suszonych. Podstawową zasadą przy tworzeniu pasz mieszanych musi być takie ich zestawienie, aby substancje jednego składnika uzupełniały te substancje, których brakuje w składniku drugim.

Osad po wstępnej defekacji możemy więc zmieszać tylko z paszą ubogą w składniki mineralne, a bogatą w włókno celulozowe. Typową paszą tego rodzaju są właśnie świeże lub suszone wysłódki buraczane. Zmieszanie wysłódek z osadem od wstępnej defekacji jest niczym innym, jak ponownym włączeniem wyługowanych podczas dyfuzji cennych naturalnych składników roślinnych, do szkieletu buraka.

W melasie mamy nieukrzy zmienione przez długotrwałą fabrykację, natomiast nieukrzy dyfuzyjne nie ulegają w czasie krótkotrwałej dyfuzji większym zmianom, a fakt, że po wstępnej defekacji mamy je częściowo w postaci soli wapniowych jest, jak to wynika z poprzednich rozważań, czynnikiem raczej dodatnim. Dodatek soli wapniowych słabych kwasów organicznych do paszy o charakterze kwaśnym, jaką są wysłódki, zapobiega zakwaszeniu organizmu, pobudza apetyt i przez to wpływa dodatnio na przyrost, ilość i jakość mięsa oraz tłuszczu i na wykorzystanie paszy.

Porównywanie wartości paszy metodą skrobiową (Kellner 1905 rok) polegającą na pomiarze przyrostu tłuszczu, tworzącego się z zasadniczych składników pokarmowych, nie jest miarodajne bez jednoczesnego uwzględnienia procentu strawnego białka. Liczba skrobiowa białka jest niższa (0,94) od odpowiedniego współczynnika dla włókna surowego (1,02) — taka schematyczna arytmetyka mogłaby doprowadzić do fałszywych wniosków. Nils Hansson, biorąc za podstawę wartość mlekotwórczą pasz, powiększył współczynnik białkowy z 0,94 do 1,43.

Niezależnie jednak od metody porównania pasz faktem jest, że dwie pasze o bardzo podobnym składzie ilościowym różnych składników odżywczych mogą mieć bardzo różną wartość odżywczą. Różnice występują

nie tylko w produkcji mleka, ale również w rozwoju młodych, w działaniu na zdrowotność sztuk dojrziałych oraz w płodności i rozwoju płodu.

Tylko ściśle, doświadczalne, praktyczne wypróbowanie każdej paszy może decydować o możliwości jej zastosowania i wartości w stosunku do innych pasz. Obecność w wysłódkach suszonych kilkunastu procent surowego włókna celulozowego, obniża ich wartość odżywczą, gdyż nie tylko część włókna przechodzi niestrawiona, ale obniża się i strawność pozostałych składników. Zawartość włókna w wysłódkach zależy od stopnia drzewiastości buraka i w burakach bardzo drzewiastych jest o około 50% większa niż w burakach normalnych. Taki „balast organiczny” paszy, chociaż obciąża przewód pokarmowy, jest jednak niezbędny i zbyt mała ilość tego balastu jest jednym z powodów kolek, zlegania kału w okrężnicy i kiszce odchodowej, zatykania jelit itp. Gdybyśmy chcieli wykorzystać osad po wstępnej defekacji, jako samodzielną paszę, to część składników mineralnych stanowiłaby poważny „balast nieorganiczny”, obniżający jej wartość odżywczą, a nawet stawiający pod znakiem zapytania możliwość w ogóle zastosowania takiej paszy. W połączeniu jednak z małomineralnymi wysłódkami przeciętna zawartość substancji mineralnych w mieszaninie spada do odpowiedniego dla pasz poziomu. Na przykład, ponieważ w wysłódkach suszonych otrzymuje się około 6% suchej substancji, zawartej w buraku, to przy suszeniu w cukrowni połowy produkcji wysłódek, otrzymujemy w nich około 3% suchej substancji, licząc na buraki. Suchej substancji w osadzie po wstępnej defekacji mamy 1%, licząc na buraki, a więc w odpowiedniej mieszance wysłódek z osadem będziemy mieli 75% s. s. z wysłódek i 25% s. s. pochodzącej z osadu po wstępnej defekacji. Przyjmując w wysłódkach suszonych 5% popiołu na suchą substancję, a w osadzie po wstępnej defekacji 30% popiołu na suchą substancję, zawartość popiołu w mieszance wyniesie:

100

$$\frac{75.5 + 25.30}{100} = 11,25\%$$
 licząc na suchą substancję mieszanek. Przy suszeniu 75% produkcji wysłódek procent popiołu w mieszance wyniesie odpowiednio 9,55%.

Na dzienną dawkę 4 kg wysłódek suszonych przypadaby (przy suszeniu 50% produkcji wysłódek) 1 kg osadu po wstępnej defekacji o zawartości około 50 gramów P_2O_5 . Odpowiada to w pierwszym przybliżeniu zapotrzebowaniu na P_2O_5 według norm Kellnera i świadczy, że zawartość popiołu nie byłaby zbyt duża.

W tak racjonalnie zestawionej mieszance „balast nieorganiczny” osadu przestawałby być właściwie balastem, a stawałby się składnikiem — wprawdzie nie posiadającym wartości odżywczej, którą daby się wyrazić w kaloriach, jednostkach skrobiowych lub mlekotwórczych — ale tym nie mniej niezbędnym w tej proporcji dla organizmu.

Jeżeli chodzi o wartość odżywczą wysłódek mieszanych, to uwzględniając „balast organiczny” wysłódek i „balast nieorganiczny” osadu, mielibyśmy wartość mieszaniny zbliżoną do wartości odżywczej normalnych wysłódek suszonych, powiększoną brakującymi składnikami.

Drugą korzyścią byłoby poważne zwiększenie ilości wyprodukowanych wysłódek. Zysk ten zawdzięczalibyśmy wyłącznie racjonalnemu wykorzystaniu odpadków fabrycznych, co jest jedną z podstaw technologii.

Zagadnienie powiększenia ilości produkowanych wysłódek suszonych. Ilość substancji suchej osadu po wstępnej defekacji zależy oczywiście od rodzaju buraków i sposobu fabrykacji. Ilości oznaczane doświadczalnie przez różnych badaczy są niejednakowe: na przykład Claassen otrzymywał około 1,2% s.s./buraki, a według metody Komers-Cukera ilość ta miała wynosić około 2% s.s./buraki. Podczas kampanii 1947/48 w próbach wykonanych w Kościanie znalazłem około 0,9% s.s. na sok dyfuzyjny co wynosi po uwzględnieniu odciagu około 1% na buraki. Osad był wysłódzony do 4,5% cukru licząc na substancję suchą, co odpowiada stratom cukru 0,045% n. b.

Cukier w takim osadzie, przy jego wykorzystaniu, ma wartość cukru pastewnego z wysłódków lub melasu, podczas gdy cukier w błocie defeko-saturacyjnym nie tylko nie ma żadnej wartości, ale jako czynnik łatwo ulegający fermentacji, przyczynia się do nieprzyjemnej konsystencji błota.

Przyjmując 1% s.s. osadu na buraki, zwiększenie ilości suszonych wysłódków (licząc 10% wody w wysłódkach) wynosiłoby około 1,1% na buraki. Ponieważ według umowy zbiorowej plantator powinien otrzymywać 45% wysłódków o 10% s.s., a więc 4,5% s.s. na buraki — cukrowni pozostaje zasadniczo 1,5 — 2% s.s. wysłódków na buraki.

Oprócz analiz soków zostały przez prof. K. Smoleńskiego i inż. A. Kossę wykonane również analizy błot (24):

1) Po defekacji zwykłej przy dawce 1,5% CaO (w tym def. wst. 0,2% CaO).

2) Po defekacji wstępnej 0,2% CaO.

3) Po defekacji uzupełniającej, wykonanej na odcedzonym soku po wstępnej defekacji przy użyciu 1,3% CaO.

Wyniki przeliczone na gramy niecukrów organicznych, usuwanych z litra soku dyfuzyjnego, zawiera tabela 3.

Widzimy, że defekacja przy pomocy teoretycznej dawki wapna usuwa około 40% mniej niecukrów organicznych niż defekacja przy pomocy 1,5% CaO.

T a b l i c a 2

Rodzaj defekacji	Sok gęsty na 100 Bx							
	Q pozorny	Q rzeczywisty	Q niecukr. rzeczywisty	Popiół (spalanie) %	Popiół (konduktometryczny) %	Sole wapniowe CaO wagowo	Sole wapniowe CaO mydłem	Asot ogólny %
1,5 % CaO wstępna zimna	95,0	95,1	4,9	1,70	1,73	72	64	0,43
Teoretyczna dawka (0,2% CaO) na zimno	94,2	94,4	5,6	1,78	1,79	180	161	0,49
	—	—	+15%	—	—	+150%	—	+14%
								+87%

Dodatkowy 1% s.s. z osadu po wstępnej defekacji wynosiłby więc około 50% tych wysłódków, które pozostają do dyspozycji cukrownictwa po zaspokojeniu potrzeb plantatorów. Zwiększenie ilości substancji suchej w wysłódkach z 6% na 7% dawałoby około 15% więcej wysłódków.

Dla cukrowni przerabiającej 500 000 q — 1,1% wysłódków suszonych wynosiłoby dodatkowo 5 500 q.

Obecnie około 75% cukrowni suszy wysłódki, przy czym ponieważ suszą przede wszystkim cukrownie większe, ilość buraków, przerabianych przez cukrownie posiadające suszarnie, wynosiłaby powyżej 80% i na przykład dla kampanii 1947/48 przekraczałaby 28 000 000 q buraków.

Dla całego naszego cukrownictwa dodatkowa ilość wysłódków suszonych mogłaby więc wynosić powyżej 300 000 q.

Licząc według cen eksportowych z 1938 roku, po 100 złotych za tonę wysłódków suszonych, dałoby to cukrownictwu zysk w wysokości około 3 000 000 złotych przedwojennych.

Użyte planowo, dodatkowo wyprodukowane wysłódki suszone, przy racjonalnej propagandzie, mogłyby się przyczynić do rozszerzenia terenów plantacyjnych.

II. WPLYW ODDZIELANIA OSADU PO WSTĘPNEJ DEFEKACJI NA OCZYSZCZANIE SOKÓW

Oczyszczanie soku przy pomocy teoretycznej dawki wapna. Efekt oczyszczania — osiągany przez defekację wstępną jest tak duży, że pozornie sok po dobrze wykonanej wstępnej defekacji bardzo mało się różni od soku po I saturacji.

Twierdzenie jednak Teatiniego (27), że przy pomocy samej tylko defekacji wstępnej, można uzyskać taki sam efekt, jak przy oczyszczaniu z zastosowaniem głównej defekacji, jest mylne, jak to w sposób ścisły udowodnili prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin (28).

Zestawienie, wykonanych przeze mnie analiz przeciętnych prób soków, oczyszczonych metodą zwykłą z 1,5% CaO (w tym 0,2% CaO — wstępna na zimno) oraz metodą Teatiniego podaje tabela 2.

Wnioski z tablicy tej są następujące:

1) Zabarwienie soków oczyszczonych przy pomocy tylko defekacji wstępnej jest około dwa razy wyższe, niż przy oczyszczaniu normalnym.

2) Zawartość soli wapniowych jest około 2,5-krotnie wyższa.

3) Współczynnik nieczystości (ilość niecukrów na 100 Bx) o około 15% wyższy.

Z analiz wynika, że defekacja wstępna usuwa prawie wszystkie możliwe do usunięcia niecukry organiczne, nierozpuszczalne w rozcieńczonym HCl (białko, saponiny, część substancji pektynowych itp.), natomiast defekacja uzupełniająca usuwa większość niecukrów organicznych rozpuszczalnych w HCl, a więc przede wszystkim soli wapniowych kwasów organicznych obok wagowo nieznacznych ilości substancji barwnych i koloidalnych.

Uzupełniające oczyszczanie soku po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji. Prof. K. Smoleński i inż. M. Werkenthin (28) udowodnili, że:

1) Sodowanie soków oczyszczonych uprzednio teoretyczną dawką wapna zmniejsza wprowadzie w nich zawartość soli wapniowych, ale ilość ich pozostaje około dwukrotnie wyższa niż w odpowiednio sodowanych sokach po zwykłej defekacji.

2) Zastąpienie — przy saturacji soku, oczyszczonego teoretyczną dawką wapna — CO₂ przez SO₂ daje znaczny efekt odbarwienia (około 30%), ale takimże odbarwieniu ulega sok oczyszczony zwykłą dawką wapna — 1,5% CaO, tak iż sok, oczyszczony teoretyczną dawką, pozostawał zawsze jeszcze o około dwa razy silniej zabarwiony.

3) Soki siarkowane zawierają więcej soli wapniowych niż nawęglane.

4) Dodatkowe oczyszczanie niedostatecznie oczyszczonego soku przy pomocy węgla aktywowanych byłoby droższe przy ówczesnym stosunku cen, niż oczyszczanie przy pomocy normalnej dawki wapna.

Szereg cukrowni belgijskich pracowało przy stosowaniu tylko teoretycznej dawki wapna. Pracować w ten sposób można, lecz kosztem otrzymywania gorzej oczyszczonych soków. Takie gorsze oczyszczanie odbija się na pracy produktowni, ilości i jakości klarówek oraz na

T a b l i c a 3

Ilość gramów niecukrów organicznych usuwanych z litra soku dyfuzyjnego

	Niecukry organiczne	Niecukry organ. nierozpuszczal. w HCl pH = 2,5	Niecukry organ. rozpuszczalne w HCl pH = 2,5
Defekacja zwykła 1,5% CaO (def. wst. - 0,2% CaO)	7,08	2,17	4,61
Defekacja wstęp. 0,2% CaO	4,10	2,10	1,70
Defekacja uzupełniająca 1,3% CaO	2,79	0,21	2,58

wydatku melasu, i niweczy znaczną część korzyści, jakie osiągamy przez wyeliminowanie defekacji głównej, i saturacji, pieca wapiennego itp.

Ponieważ słabą stroną wszystkich metod pracy z teoretyczną dawką wapna jest wysoka zawartość soli wapniowych, nie brak usiłowań rozwiązania tego zagadnienia.

O. Spengler i Tödt (29) usuwali sole wapniowe z soków, po oczyszczeniu teoretyczną dawką wapna, przez dodatek 0,02%—0,04% KH_2PO_4 .

W tak oczyszczonych sokach otrzymywali oni tyle samo, a nawet w pewnych przypadkach mniej soli wapniowych niż przy defekacji 2% CaO .

Przy takiej metodzie tylko część soli wapniowych jest usuwana w postaci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ część jest adsorbowana przez CaCO_3 , gdyż przed dodaniem KH_2PO_4 dodawano do soku odcedzonego po wstępnej defekacji 0,1% CaO i odsaturowano. Bez takiej uzupełniającej defekacji, przy pomocy małej dawki wapna, efekt samego fosforowania był niewielki. Opieranie się na zawartości soli wapniowych, jako kryterium stopnia oczyszczenia soków, jest w tym przypadku niezupełnie słuszne. Zamiast wytrącanego Ca^{++} wchodzi do soku K^+ , zamiast soli wapniowych mamy sole potasowe, które wprawdzie nie są groźne dla powierzchni ogrzewalnych, ale tym niemniej przejdą całą produktownię i zwiększą ilość melasu. Proponowana wymiana jonów: Ca , Mg , Na , K , przez jony H (30) może wprawdzie obniżyć do minimum zawartość popiołu w sokach, ale ciała organiczne przejdą pod postacią kwasów lub innych związków do melasu.

Taka wymiana jonów, dokonana na przykład przy pomocy patentowanych, syntetycznych „wymenników” organicznych, obniżałaby pH soków i stwarzała niebezpieczeństwo inwersji.

Drogie preparaty, wielokrotnie już, w historii cukrownictwa, proponowane, nie wytrzymywały nigdy konkurencji z najtańszym odczynnikiem CaO .

Adsorpcja przy pomocy CaCO_3 . Wapno jest nie tylko najtańszym odczynnikiem chemicznym, ale jednocześnie i najtańszym „adsorbentem”. Przy obecnym stanie cukrownictwa, najtaniej można uzyskać dodatkowe oczyszczanie soku, po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, przy pomocy uzupełniającej defekacji, wykorzystując siłę adsorbcyjną wytrącanego CaCO_3 . Sposób taki uważałem za celowy przede wszystkim z tego względu, że można by tu jednocześnie za darmo wykorzystać olbrzymią powierzchnię adsorbcyjną CaCO_3 do oczyszczania klarówek. Klarówki były dodawane na defekację z reguły nierównomiernie, co nie tylko powodowało duże wahania w zabarwieniu soku, ale odbijało się też na cedeniu w błotniarkach.

Proponowane przez inż. R. Szarejkę (31) dodawanie klarówki na mierniki rozwiązuje praktycznie zagadnienie

ku zwykłej roboty, tj. bez oddzielania osadu po wstępnej defekacji. Efekt odbarwienia, a więc w pierwszym przybliżeniu i usunięcia przez adsorpcję także innych niecukrów koloidalnych, klarówek wynosił 90—95%.

Efekt odbarwienia w odniesieniu do samej klarówki był wyliczany z zabarwień i Bx: 1) Soku gęstego otrzymywanego przy normalnym oczyszczaniu z 1,5% CaO . 2) Klarówki nieoczyszczonej z uwzględnieniem jej ilości w stosunku do soku gęstego. 3) Soku gęstego z klarówką, otrzymanego z soku po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, poddanego uzupełniającej defekacji (1,3% CaO) i saturacji łącznie z klarówką.

Klarówka obniżyła zabarwienie soku gęstego proporcjonalnie do procentowego w nim udziału, licząc na substancję suchą.

Sok gęsty otrzymywany z soku po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, oczyszczonego przez defekosaturację (1,3% CaO) wraz z klarówką był, jak to wielokrotnie doświadczałem stwierdziłem, jaśniejszy od soku gęstego otrzymywanego przy zwykłej robocie, bez dodatku klarówki.

Tak wysoki efekt odbarwienia był łatwy do przewidzenia, na podstawie badań Prof. K. Smoleńskiego (32) gdyż stosując oddzielne oczyszczanie klarówek już przy dawce 1,5% CaO na s. s. klarówki otrzymywano efekty odbarwienia 60—65%. Dawka 1,3% CaO na buraki wynosi około 30% na s. s. klarówki z III mączki, a więc powierzchnia adsorbcyjna jest około 20 razy większa, niż przy dawce 1,5% CaO na s. s. klarówki III mączki. Część powierzchni adsorbcyjnej jest tu wprawdzie zużyta na samo dodatkowe oczyszczenie soku po wstępnej defekacji, ale część przypadająca na klarówkę jest znacznie większa, niż przy oddzielnym oczyszczaniu klarówek.

Niezależnie od powiększenia powierzchni adsorpcji i wyeliminowania ujemnego wpływu bezpostaciowego osadu, efekt odbarwienia klarówek był większy, gdyż przy pracy z sokiem 15—20 Bx mamy mniejszy wpływ hamujący sacharozy na adsorpcję, niż to ma miejsce przy roztworze 50 Bx, stosowanym przy oddzielnym oczyszczaniu klarówek.

Hamujący wpływ sacharozy na adsorpcję ilustruje tablica 4, zaczerpnięta z pracy Prof. K. Smoleńskiego i Dr F. Polaka.

Podobny wpływ sacharozy na odbarwianie soków przy pomocy węgla aktywowanych stwierdził J. Vasałko (33), przy czym obniżenie siły adsorbcyjnej należy tłumaczyć zużyciem części powierzchni adsorbcyjnej na adsorpcję samej sacharozy.

Saturowanie klarówek od razu do alkaliczności 0,005—0,01% CaO musi powodować pewne ich ciemnienie

Tablica 4

Hamujący wpływ stężenia sacharozy na odbarwienie

Stężenie sacharozy w gramach na 100 cm^3	0	1,59	3,08	6,16	12,32	24,64	46,2
% odbarwienia	30,7	28,2	29,2	27,0	24,1	19,7	15,3

równomierności dawkowania klarówki, ale i w tym przypadku siła adsorbcyjna CaCO_3 ulega znacznemu obniżeniu, wskutek oblepienia kryształów węglanu wapnia przez bezpostaciowy osad niecukrów.

Stwierdziłem to doświadczałem, dodając takie same ilości klarówki do zwykłego soku zdefekowanego i do soku w ten sam sposób zdefekowanego, lecz po uprzednim odcedeniu osadu po wstępnej defekacji. Ilość wapna, dodawana przy tym do soku, po usunięciu osadu po wstępnej defekacji, odpowiadała ilości, stosowanej na główną defekację, zmniejszonej o ilość dodaną na defekację wstępną.

Klarówkę stosowano w proporcjach spotykanych w praktyce.

Zabarwienie łącznie soku gęstego z klarówką było w tym przypadku o około 20% niższe, niż w przypad-

w końcowym okresie, wskutek „resorpcji” zachodzącej w miarę spadku stężenia jonów wapnia.

Zjawisko „resorpcji” było badane przez Prof. K. Smoleńskiego i Dr. F. Polaka; wyniki zawiera tablica 5.

O wpływie „resorpcji” przekonałem się doświadczałem, próbując saturować nawapnioną mieszaninę soku po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji i klarówki od razu do alkaliczności II saturacji.

Soki w ten sposób otrzymane były wyraźnie ciemniejsze, niż soki saturowane kolejno do alkaliczności I i II saturacji.

Wykorzystując jednocześnie bardzo dużą powierzchnię adsorpcji CaCO_3 do usuwania niecukrów soku po wstępnej defekacji i klarówki, i stosując dwie saturacje, możemy polepszyć dodatkowo efekt oczyszczania kla-

rowki, gdyż unikamy „resorpcji”, która musi występować przy oddzielnej saturacji klarówki od razu do alkaliczności 0,005—0,01% CaO, jak to się stosuje w praktyce.

T a b l i c a 5

Zależność % odbarwienia od przesaturowania

Czas saturacji	CaO g/100 cm	pH	Wydzielony	
			CaCO ₃ %	% odbarwienia
0 minut	0,138		0	0
10 minut	0,026		81,2	41,1
12 minut	0,008	9,6	93,9	39,7
14 minut	0,003	9,0	97,9	33,6
15 minut	0,000	8,4	100,0	27,6

Czy na warsztacie można by otrzymać soki gęste z klarówką jaśniejsze od soków gęstych bez klarówki, zależałoby w dużym stopniu od opanowania zjawiska ciemnienia na wyparce.

Przepuszczenie soku przez wyparkę razem z „adsorbentem”, na przykład z węglem aktywowanym (34), niewątpliwie redukuje ciemnienie do minimum.

W praktyce ciemnienie występuje w silnym stopniu przede wszystkim w wyparkach, w których poszczególne działy składają się z kilku korpusów i w których cyrkulacja jest słaba, a czas przebywania soku bardzo długi.

Intensywne, szybkie odparowanie i dobra cyrkulacja, proponowane przez Claassena (35), w patentowanej (1932 r.) wyparce, z zewnętrznym grzewczym i przymusową cyrkulacją przy pomocy pompy, zmniejszyłoby niewątpliwie ciemnienie soku.

Jeżeli chodzi o siłę adsorbcyjną CaCO₃, powstającego przy saturowaniu soku nawapnionego po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, to jest ona tak duża, że nawet przy dodatku klarówki nie jest jeszcze całkowicie wykorzystana. Przekonałem się o tym, gdy próbując zwiększyć alkaliczność naturalną soku dyfuzyjnego, przy pomocy soli potasowych melasu, przeprowadzałem defekację wstępną nie samym mlekiem wapiennym, ale mieszaniną melasu i mleka wapiennego. Dzięki nadmiarowi powierzchni adsorbcyjnej, przy defeko-saturacji po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, melas był również odbarwiany i użyty w niewielkich ilościach nie psuł soków.

Możliwość racjonalnej pracy, bez potrzeby oddzielnej stacji oczyszczania klarówek jest więc dodatnią stroną oddzielania osadu po wstępnej defekacji. Wyeliminowanie kosztów instalacji i prowadzenia takiej stacji byłoby, niezależnie od zwiększenia ilości wyśrodków suszonych, drugim czynnikiem pokrywającym i uzasadniającym koszt oddzielania osadu po wstępnej defekacji.

Zagadnienie przechodzenia osadu po wstępnej defekacji z powrotem do roztworu. Podczas defeko-saturacji zachodzi równowaga, pomiędzy adsorpcją i resorpcją z jednej strony, a wytrącaniem osadu i przechodzeniem tego osadu do roztworu, z drugiej strony. Oddzielenie osadu po wstępnej defekacji usuwa radykalnie niebezpieczeństwo ewentualnego przechodzenia osadu do roztworu, ułatwia adsorpcję i przesuwą równowagę w kierunku pomyślnym dla oczyszczania soków.

Przechodzenie osadu po wstępnej defekacji do roztworu, chociaż przez szereg badaczy bagatelizowane, istnieje niewątpliwie.

Prosty eksperyment jakościowy, polegający na ogrzewaniu dobrze przemytego osadu po wstępnej defekacji w wodzie z dodatkiem mleka wapiennego, przekonał mnie, że występuje wówczas wyraźny żółty kolor soków cukrowniczych, co świadczy o niewątpliwiej peptyzacji osadu.

Ujemny wpływ peptyzacji osadu jest częściowo od razu niwelowany wskutek adsorpcji przez powstający na saturacji osad CaCO₃.

Według Stanęka (36,37), który szczegółowo badał rozpuszczalność oddzielonego po wstępnej defekacji osadu podczas dalszej głównej defekacji i saturacji, maksymalne obniżenie współczynnika czystości soku na defekacji, wyliczone ze szczegółowych analiz, wynosiło 0,35%.

Około 50% z tego, co przeszło do roztworu na defekacji, było usuwane z powrotem na saturacji.

Różnice pomiędzy efektami oczyszczania soku, przy oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji i bez jego oddzielenia, należy, moim zdaniem, badać nie przy zachowaniu idealnie stałych prawidłowych: temperatur, dawek wapna i alkaliczności oraz przestrzegania co do sekundy czasów danych procesów, ale właśnie w warunkach ewentualnych błędów w fabrykacji, które niestety zdarzają się w najprawdopodobniej prowadzonych realnych warsztatach.

Nawet jednak przy ścisłym przestrzeganiu normalnych parametrów: czasu, temperatury, alkaliczności itp., występuje przy oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji i uzupełniającej głównej defekacji pewne polepszenie soków w stosunku do otrzymywanych przy zwykłej pracy, wyrażające się w podwyższeniu współczynnika czystości i zmniejszeniu zawartości soli wapiennych oraz popiołu, jak to wykazały obszerne badania Spenglera i współpracowników (38).

Wpływ oddzielenia osadu po wstępnej defekacji na prowadzenie warsztatu. Po oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, dalsze oczyszczanie soku będzie niewątpliwie bardzo ułatwione.

Jeżeli chodzi o praktykę warsztatową, to za oddzieleniem osadu po wstępnej defekacji przemawiałyby następujące względy:

1) Oddzielanie osadu po wstępnej defekacji usuwałoby jednocześnie z soku przed główną defekacją drobne cząsteczki miazgi. Rozkład miazgi na głównej defekacji powiększa zawartość substancji pektynowych, utrudniających cedzenie w błotniarkach. Jest to szczególnie szkodliwe przy soku dyfuzyjnym, pochodzącym z buraków nadpsutych, zawierającym nienormalnie dużą zawartość substancji pektynowych.

2) Na głównej uzupełniającej defekacji nie byłoby, jak dotychczas, uzależnienia od chwilowych wahań w dawkowaniu wapna. Przyjmując za zasadę, że obniżanie dawki wapna poniżej 1,5% CaO na buraki zasadniczo się nie opłaca, moglibyśmy jednak, na przykład w razie chwilowych zaburzeń w biegu pieca, przez pewien czas pracować z dawką o wiele mniejszą lub w ogóle wyłączyć główną defekację, przy równoczesnym zaprzestaniu dodawania klarówki do soku.

3) Sok na I saturacji o wiele mniej by się pienił, niż przy normalnej pracy; dawałoby to możliwość utrzymywania wyższego słupa soku i zwiększenia przez to procentu wykorzystania gazu.

Sok idący na saturację byłby niewątpliwie mniej lepki — pęcherzyki gazu byłyby prawdopodobnie mniejsze i wskutek większego rozwinięcia powierzchni zetknięcia faz, szybkość saturacji i wyzyskanie gazu byłoby większe.

Uwzględniając większą możliwość wahań w dawkowaniu wapna, uniezależniałoby to saturację od chwilowego braku gazu, który często w praktyce powoduje wahania w przerobie, a nawet obniżenie przerobu dobowego.

4) Uniezależniałoby błotniarki, odciedzające prawie czysty CaCO₃, od ewentualnych błędów saturacji, a przede wszystkim od tak szkodliwego niedosaturowania soku. Współczynnik szybkości cedzenia byłby przy cedzeniu CaCO₃, według moich pomiarów, 5 do 10 razy wyższy, niż przy zwykłym błocie saturacyjnym — szybkość cedzenia byłaby bardzo duża, a wyładowanie błotniarek bardzo dobre.

5) Proste rozwiązanie oczyszczania klarówek i możliwość otrzymywania soku gęstego, łącznie z klarówką, o zabarwieniu niższym od zabarwienia soku bez klarówki, uprościłoby bardzo schemat pracy produktowni i przyczyniłoby się do otrzymywania bardziej równego cukru białego.

Obecnie, np. przy chwilowym zmniejszeniu dopływu soku gęstego, dodaje się nieraz, aby nie hamować pracy, klarówkę, niedostatecznie oczyszczoną, już w początkowym okresie gotowania I cukrzycy. Jest to niewątpliwie najważniejsza przyczyna znanego faktu, że cukier z pewnych warów zawiera wewnątrz kryształów substancje barwne, które nie dają się usunąć przez zabelanie i psują wygląd zewnętrzny cukrów.

Zagadnienie regeneracji wapna. Osad po saturacji, który byłby węglanem wapnia z dodatkiem głównie soli wapniowych, w tych cukrowniach, których okolice nie potrzebują nawapniania gleby, mógłby być zużyty do innych celów przemysłowych lub, jak to ostatnio proponował inż. R. Szarejko (31) regenerowany do CaO i używany z powrotem do oczyszczania soków.

Regeneracja wapna jest przede wszystkim aktualna tam, gdzie ze względu na odległość terenów buraczanych od złóż wapniaka, występują duże koszty transportowe. Przypuszczam, że ta okoliczność spowodowała wykonanie fabrycznych prób nad regeneracją już w 1832 r. w okręgu Kijowskim. Sachs próbował wówczas rozwiązać to zagadnienie, wypalając na wagonikach cegiełki błota saturacyjnego w piecu tunelowym.

nerowanym wapnie głównie w postaci $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, właściwe zanieczyszczenie uwzględniając wapno związane przez fosfor, będzie wyższe niż to podaje „balast” w tablicy 6 — alkalia, których nie przyjmuje się pod uwagę z powodu ich lotności w temperaturze wypalania wapna, też niewątpliwie częściowo pozostaną w regenerowanym wapnie i następnie mogą przejść do oczyszczanego soku.

Dominującą pozycję w tablicy 6 zajmują: P_2O_5 , MgO , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ i SO_3 , a więc te składniki, które są zasadniczo usuwane z osadem po wstępnej defekacji.

Zanieczyszczenia osadu węglanu wapnia przy saturacji soku, po uprzednim oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji, wynosiłyby prawdopodobnie tylko około 10% zanieczyszczeń zwykłego błota defeko-saturacyjnego

Abstrahując od wpływu zanieczyszczeń CaO na jakość soków oczyszczanych, już względy czysto praktyczne, jak lasowanie wapna i obciążenie warsztatu, a przede wszystkim błotniarek balastowymi zanieczyszczeniami ograniczyłyby możliwość regeneracji zwykłego błota saturacyjnego do 2. maximum 3 razy. Przypuszczam, że to właśnie było przyczyną dla czego regeneracja błota, w cukrowniach kijowskich, została po dwóch latach przerwana.

T a b l i c a 6

Skład chemiczny regenerowanego wapna

Rodzaj wapna	CaO początkowe	CaO raz regenerowane		CaO dwa razy regenerowane		CaO trzy razy regenerowane	
Signum	0	IA	IB	IIA	IIB	IIIA	IIIB
Skład chemiczny							
CaO	99,65	92,07	93,00	89,13	88,37	85,00	84,45
MgO	—	1,64	1,40	2,41	1,90	3,16	2,71
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0,11	2,19	1,60	3,59	4,01	6,35	5,52
SO_3	0,19	0,62	0,42	0,91	0,84	1,18	0,93
P_2O_5	—	1,87	1,38	3,33	2,76	4,38	4,15
SiO_2 i nierozpuszczalne	0,04	0,15	0,19	0,24	0,22	0,36	0,38
Balast (bez alkaliów)	0,34	6,47	4,99	10,48	9,73	15,43	13,69

Jednym z pierwszych, który zajmował się praktycznie regeneracją wapna i wypalał, wysuszone uprzednio przy pomocy gazów spalinowych, błoto w specjalnych reortach z żelaza lanego, był Ryszard Krajewski (39) (1907 r. Młodzieszyn). W ZSSR zagadnienie to było przed ostatnią wojną aktualne. Jednym z pomysłów (Kondak i Zubricki) było prasowanie błota na nitki i wypalanie ich w komorze (1200—1250°C).

Według Blocka (40) do wypalania błota defekacyjnego nadają się raczej piece obrotowe (pierwszy patent francuski w 1912 r.).

Rozwiązanie techniczne procesu wypalania błota wydaje się możliwe do praktycznego przeprowadzenia, natomiast ze względu na koszt instalacji i eksploatacji takiego pieca, musimy uwzględnić w kalkulacji wielokrotność regeneracji.

W przypadku poprzedniego oddzielenia osadu po wstępnej defekacji, osad po saturacji byłby prawie czystym CaCO_3 z dodatkiem soli wapniowych organicznych, które przy wypalaniu dawałyby CaO, z małą ilością zaadsorbowanych domieszek nieorganicznych. Przy zwykłym błocie saturacyjnym musimy wziąć pod uwagę niecukry nieorganiczne buraków.

Drobna ich domieszka na przykład 0,1% licząc na buraki, w przeliczeniu na stosowane w ilości 2% wapno, wrośnie 50-krotnie i daje, już przy jednokrotnej regeneracji 5% zanieczyszczeń w wypalonym wapnie.

Zagadnienie to było szczegółowo badane przez O. Spenglera i W. Dörfeldta (41). Zanieczyszczenia regenerowanego wapna zależą głównie od składu buraka; jako przykład przytaczam tablicę 6 z pracy O. Spenglera, wykonaną dla dwóch gatunków buraków: A i B.

Wapno zastosoane do oczyszczania było o bardzo wysokiej czystości. Ponieważ P_2O_5 występuje w rege-

Natomiast przy uprzednim oddzieleniu osadu po wstępnej defekacji moglibyśmy regenerować wapno około 20 razy, a więc praktycznie aż do całkowitego zużycia, gdyż około $\frac{1}{20}$ części wapna i tak każdorazowo wychodziłaby z obiegu z osadem po wstępnej defekacji w postaci domieszki mineralnej do wysłodków suszonych. Przy wypalaniu zwykłego błota, substancje organiczne, które powinny być racjonalnie wykorzystane, byłyby bezpowrotnie stracone.

Widzimy więc, że w przypadku regeneracji błota, oddzielenie niecukrów dyfuzyjnych oddałoby usługi, które decydowałyby o opłacalności takiej metody. Oddzielenie niecukrów od węglanu wapnia zmniejszyłoby również ilość powstającego przy suszeniu błota saturacyjnego pyłu, co miałoby znaczenie praktyczne podczas procesu wypalania.

Dodatni wpływ oddzielenia osadu po wstępnej defekacji na dalszy przebieg fabrykacji cukru jest niewątpliwie tak samo, jak bezsprzecznie korzystne jest zużytkowanie niecukrów dyfuzyjnych, w postaci domieszki do wysłodków suszonych.

Pozostaje do rozwiązania kwestia czysto techniczna: oddzielenia osadu po wstępnej defekacji.

Korzyści wynikające z takiego oddzielenia, nie tylko usprawiedliwiają całkowicie dotychczasowe wysiłki, ale i zachęcają do dalszych prac.

III. ZAGADNIENIE ODDZIELANIA OSADU PO WSTĘPNEJ DEFEKACJI

Odwirowywanie osadu po wstępnej defekacji. Wirówki bez sit, działające w sposób ciągły i oddzielające osad odpadowy, kanalizacyjny w Hannowerze, były dla Claassena (8, 9, 10), przykładem możliwości odwirowywania osadu w cukrowni.

Wyniki jednak otrzymywane przy wirowaniu osadu po wstępnej defekacji w wirówkach, stosowanych do mleka lub drożdży i w specjalnie do tego celu skonstruowanej wirówce, były według autora negatywne.

1) Podwyższenie liczby obrotów wirówki i przedłużenie czasu wirowania polepszało oddzielenie osadu, ale polepszenie to występowało tylko do pewnej granicy, potem ani dalsze podwyższenie liczby obrotów, ani przedłużenie czasu, nie wpływały na jakość otrzymywanej warstwy błota.

Osad, odwirowany przy najwyższych (stosowanych przez Claassena) obrotach 6000—7000 obrotów/minutę, w czasie 5 minut, zawierał tylko 30% s.s., podczas gdy przy cedzeniu otrzymuje się łatwo 40—50% s.s. (błoto saturacyjnej).

2) Odwirowywanie osadu po wstępnej defekacji jest gorsze, niż po defekacji głównej — najlepiej wiruje się osad po saturacji. Odgrywają tu rolę: różnica w ciężarach właściwych, pomiędzy osadem a sokiem, i struktura fizyko-chemiczna osadu.

Oddzielanie osadu w wirówce przebiega analogicznie do sedimentacji, tylko zamiast siły ciężenia mamy siłę odśrodkową. Osad, który dobrze się oddziela przez osiadanie będzie się też dobrze wirował.

3) Ilość potrzebnych wirówek byłaby bardzo duża, a koszt instalacji i eksploatacji — wysoki; koszty robocizny przy dużej ilości wirówek byłyby większe, niż przy cedzeniu w błotniarkach. Straty cukru z powodu niemożliwości wysłodzenia są bardzo duże (0,3—0,4% na buraki) i w przeliczeniu na pieniądze są większe, niż zyski z zaoszczędzonego wapna i tkanin.

Pomimo, że rezultaty badań Claasena nie rokowały metodzie wirowania powodzenia, nie brak dalszych eksperymentów.

Badania Blocka (42, 43) i Staněka (36) nie wyszły poza ramy rozważań teoretycznych i prób laboratoryjnych.

Na skalę fabryczną odwirowywanie osadu po wstępnej defekacji było stosowane przy metodzie Komersa i Cukera (12,13) przy pomocy wirówek bezsitowych Sharplesa o bardzo dużej ilości obrotów.

Usuwanie odwirowanego osadu było utrudnione, a straty cukru w całkowicie niewysłanym błocie bardzo znaczne.

Przy badaniach nad defekacją przy pomocy teoretycznej dawki wapna oddzielano osad po wstępnej defekacji przy pomocy wirówki Sharplesa, typu laboratoryjnego, o ilości obrotów około 30 000 na minutę. Sok otrzymywano ochłodzony do 50°C i mętny. Lepsze wyniki dawało cedzenie pod prężnią.

O. Spengler, G. Barisch i J. Wigand (38) prowadząc doświadczenia z wirówką bezsitową o 3000 obr/min, doszli do wniosku, że do odwirowania osadu po wstępnej defekacji potrzeba byłoby, przy przerobie 10 000 q/dobę, 5—6 wirówek o średnicy 1500 mm. Ciekawą konstrukcję wirówki ciągłej, nadającej się tak do cukrzycy, jak i do soku saturacyjnego, opisuje Jarmoliński (44).

Rozważania teoretyczne, obszerny przegląd typów wirówek, które mogłyby mieć zastosowanie do oddzielania błota i projekty zastosowania wirowania osadu w cukrownictwie, zawierają artykuły E. Horna (45).

Zagadnienie wysładzenia przy wirowaniu osadu po wstępnej defekacji i osadu po uzupełniającej defekacji rozwiązuje Horn przez mieszanie niewysłodzonego osadu z wodą i powtórne odwirowywanie. Samo zagadnienie wysładzenia da się niewątpliwie w ten sposób rozwiązać, ale zwiększa to w proponowanym przez autora systemie pracy ilość stacji wirówek do siedmiu. Przy jak największym nawet udoskonaleniu ciągłych wirówek nie wydaje się, aby tak skomplikowany sposób wirowania mógł dawać korzyści techniczne lub ekonomiczne.

Przykładem zastosowania w cukrownictwie odwirowywania osadu, o własnościach bardzo zbliżonych do osadu po wstępnej defekacji jest metoda oczyszczania wód prasowych według Wintzella-Lauritzona (5, 6, 7).

Występuje tu niewątpliwie analogia — osad po koagulacji przy pomocy H_2SO_4 jest nie mniej trudny do od-

dzielenia od osadu po wstępnej defekacji, a zawartość takiego osadu w wodzie prasowej jest dużo mniejsza, niż w soku po wstępnej defekacji. Ponieważ, według danych z literatury, metoda ta weszła szybko w użycie do oczyszczania wód prasowych we wszystkich cukrowniach szwedzkich, nie ulega wątpliwości, że zarówno osiadanie osadu, jak i wirowanie zagęszczanej przez sedimentację zawiesiny, zostało technicznie rozwiązane.

Wirówki — separatory mają po trzy, koncentrycznie ustawione bębny i działają, jeżeli chodzi o przepływ soku, w sposób ciągły — a o ile chodzi o wyładowanie osadu — periodycznie.

Procentowa zawartość substancji suchej w osadzie z poszczególnych bębnow nie jest jednakowa — największa jest w środkowym, najmniejsza w zewnętrznym (około 20% s.s.).

Bębny takie, o wadze około 500 kg, są po wypełnieniu osadem wyjmowane, przy pomocy specjalnego dźwigu i przenoszone do aparatu, oczyszczającego je mechanicznie z osadu.

Na czas trwania oczyszczania zakłada się bęben zapasowy — skraca to czas postoju wirówki. Czas efektywnego biegu wirowania wynosi około 17,5 minut, czas hamowania 2 minuty, czas rozruchu 8 minut, zmiana bębna 3 minuty.

Napełnienie bębna wynosi około 100 kg osadu. Ilość potrzebnych wirówek, przy przerobie 20 000 q/dobę, wynosi 3 — z tego jedna stale w rezerwie.

Ilość substancji suchej osadu, otrzymywanego z wód prasowych, wynosi 0,05—0,10% na buraki, a więc 10—20 razy mniej, niż przy osadzie po wstępnej defekacji.

Ilość wirówek, przy ewentualnym odwirowywaniu osadu po wstępnej defekacji, musiałaby być odpowiednio większa.

Jeżeli do oddzielania, stosunkowo nieznacznej ilości osadu z wody prasowej buduje się takie instalacje, to prawdopodobnie kalkuluje się to, chociaż według mnie, można by to wykonać w sposób prostszy i tańszy.

Odcedzanie osadu po wstępnej defekacji. W zależności od tego, czy chodzi tylko o zmniejszenie dawki wapna, czy też przede wszystkim o wykorzystanie osadu po wstępnej defekacji, musimy rozpatrzyć kolejno: 1) cedzenie bez wykorzystania osadu po wstępnej defekacji, 2) cedzenie z możliwością wykorzystania osadu.

Cedzenie bez wykorzystania osadu po wstępnej defekacji. Jeżeli chodzi o odcedzenie osadu po wstępnej defekacji, bez myśli o jego wykorzystaniu, to praktycznie cedzenie takie było wykonywane przez szereg lat w kilku cukrowniach belgijskich, pracujących metodą Teatiniego.

Stosowano błotniarki typu „Sweetland”, w których obciążone tkaniną ramki są ułożone jedna za drugą w komorze pod ciśnieniem. Błotniarki takie są właściwie cedzidłami mechanicznymi pracującymi pod ciśnieniem takim, jak przy błotniarkach.

Zależnie od odległości między ramkami można otrzymać większą lub mniejszą grubość warstewki osadu.

Wyładowanie odbywa się w sposób mechaniczny — cała dolna część błotniarki otwiera się automatycznie, po czym plasterki błota są usuwane pod ciśnieniem sprężonego powietrza lub pary, działającym od wewnętrznej strony ramki.

Taka konstrukcja jest bardziej odpowiednia do cedzenia osadu po wstępnej defekacji, niż przy zwykłych błotniarkach, w których grubość ram jest zbyt duża, jeżeli chodzi o trudno cedzący się osad.

Samo jednorazowe odcedzenie da się zresztą wykonać i w błotniarkach; największą przeszkodą jest fakt szybkiego zaklejania się tkaniny filtracyjnej. W błotniarce „Sweetland” oczyszcza się tkaninę przy pomocy wody rozprzewadzonej wzdłuż błotniarki dyszami (ciśnienie 4—5 at), tak rozłożonymi, że każda ramka przemycana jest z obu stron. Instalację przemycającą można łatwo przesunąć w kierunku pionowym i poziomym, oczyszczając w ten sposób szybko i dokładnie całą powierzchnię filtracyjną.

Taka metoda pracy nie wyklucza nawet możliwości użytkowania osadu po wstępnej defekacji, na przykład po jego dekantacji.

Przykładem odcedzania osadu po wstępnej defekacji, bez możliwości jego wykorzystania, jest cedzenie z zastosowaniem pomocniczej warstewki na przykład celitu.

Warstewka środka ułatwiającego cedzenie usuwa większą trudność przy cedzeniu kleistych osadów, tj. zaklejanie tkaniny i umożliwia szybkie cedzenie, zwłaszcza w przypadku zastosowania cienkich ram.

Przy oddzielaniu osadu po wstępnej defekacji i następnie przeprowadzeniu uzupełniającej głównej defekacji, można, jak to wypróbowałem na małej błotniarce o wymiarach ram 145×145 mm i grubości ram 8 mm, wytwarzać na tkaninie warstewkę osadu po saturacji, i dopiero pomiędzy utworzone warstewki bardzo dobrze się cedzącego CaCO_3 , wprowadzać sok po wstępnej defekacji.

Objętość ramy jaką należy przeznaczyć na osad po wstępnej defekacji, w stosunku do objętości, która przypadnie na CaCO_3 , łatwo obliczyć, znając ilości substancji suchej poszczególnych osadów, % substancji suchej w osadach i ich ciężary właściwe.

Znając stosunki objętości potrzebnych na poszczególne osady łatwo obliczyć jaką część grubości ramy należy przeznaczyć na osad po defekacji wstępnej, czyli o ile mm cieńszą ramę należałoby zastosować jako kontrolną, wskazującą moment utworzenia takiej szczeliny, jaka jest nam potrzebna do wypełnienia jej osadem po wstępnej defekacji.

Zamiast cieńszej kontrolnej ramy można by w jedną ze stosowanych ram (środkową) wstawić przegrodę o grubości odpowiadającej obliczonej grubości plastra osadu po wstępnej defekacji.

Praca na błotniarkach, wskutek dodania drugiej komunikacji sokowej, ułatwiłaby pewnemu skomplikowaniu.

W określonym momencie (wskazanym przez zahamowanie wypływu soku z otworów, z obu stron ramy kontrolnej) musielibyśmy zamykać wentyl z sokiem saturacyjnym i otwierać wentyl z sokiem po wstępnej defekacji, przełączając jednocześnie wentyle odpływowe z rynny błotniarki.

Pomalowanie kółek wentyli na wyraźne kolory ułatwiłoby operowanie wentylami, analogicznie zresztą do obecnie stosowanej manipulacji przy wysładzaniu błotniarki.

W razie pomylenia kolejności włączania wentyli, majster na błotniarkach tak szybko przekonałby się o skutkach nieuwagi, że błędy takie zdarzałyby się bardzo rzadko. Ze względu na bardzo zbliżone własności soku po wstępnej defekacji do soku po I saturacji, chwilowe zmieszanie ich nie odbiłoby się na dalszej pracy. Wyładowywanie błotniarek byłoby bardzo ułatwione, gdyż CaCO_3 po zewnętrznych stronach plastra bardzo dobrze oddzielałby się od tkaniny filtracyjnej.

Stacja I błotniarek musiałaby oczywiście mieć powierzchnię filtracyjną nieco powiększoną.

Sposób taki, umożliwiający praktycznie odcedzenie osadu po wstępnej defekacji, bez potrzeby posiadania oddzielnej stacji i przy zastosowaniu warstewki ułatwiającej cedzenie, która nic dodatkowo nie kosztuje, mógłby moim zdaniem oddać usługi, w razie przerobu nadpsutych buraków o dużej zawartości substancji pektynowych.

Szybkie oddzielenie większości substancji pektynowych z osadem po wstępnej defekacji byłoby w tym przypadku bardzo pożądane, gdyż substancje te na głównej defekacji pod wpływem wapna, temperatury i czasu rozkładając się obniżają czystość, zwiększając zawartość soli wapniowych i utrudniają cedzenie.

Cedzenie z możliwością wykorzystania osadu po wstępnej defekacji. Cedzenie takie, wymagające oddzielenia osadu bezpośrednio od tkaniny filtracyjnej, jest trudniejsze.

Ze względu na charakter osadu, obniżający bardzo wydajnie współczynnik szybkości cedzenia, należy pracować z cienkimi warstewkami osadu.

Samo zagadnienie cedzenia przy cienkich warstewkach dałoby się rozwiązać, tak przy cedzeniu pod ciśnieniem jak i pod próżnią — natomiast oddzielenie kleistej warstewki tkaniny jest i w jednym i w drugim przypadku tak samo trudne.

Zastosowanie bębnowych obrotowych filtrów pod próżnią (16) pozwalających na usuwanie osadu w sposób ciągły i regulowanie dowolnie grubości warstewek, wydaje się najbardziej odpowiednie do cedzenia osadu po wstępnej defekacji. Szybkości cedzenia soku po wstępnej defekacji, przy zastosowaniu różnych filtrów, były szczegółowo badane przez O. Spenglera i współpracowników (46, 47). Tablica 7, zaczerpnięta z pracy O. Spenglera (46) ilustruje szybkość cedzenia, przy zastosowaniu ciągłego usuwania osadu.

Dane te były otrzymane dla filtru laboratoryjnego — obrotowego, przy próżni 350—450 mm Hg.

Usuwanie osadu przez ustawienie noża zgarniającego przy samej tkaninie chociaż, jak to widać z tablicy 7, pozwala na cedzenie z prawie stałą szybkością (około 5 litrów/min m^2), daje jednak sok precedzony bardzo mętny.

Tablica 7
Cedzenie przez filtr bębnowy pod próżnią

Ilość przeciętne- go soku w litrach	Czas w minutach potrzebny na odcedzenie 1 l. soku	
	z warstewką osadu (ustawienie noża 1-2 mm od tkaniny)	z całkowitym usuwaniem osa- du (nóż przylega do tkaniny)
1	0,7	1,2
2	2,5	1,5
3	3,8	1,0
4	4,7	1,3
5	6,3	2,0
6	8,2	2,0
7	7,0	1,7
8	7,0	2,3
9	7,8	1,7
10	6,4	—

Brak ochronnej, cedzącej warstewki osadu, i przetłaczanie przez nacisk noża osadu przez tkaninę powodowało, że tylko około 30% osadu zostawało zatrzymane na tkaninie, reszta zaś przechodziła do soku precedzonego.

Z drugiej strony już warstewka 1,0—2,0 mm obniżała przeciętną szybkość do 1,2—1,5 litra/min m^2 . W doświadczeniach fabrycznych (47) określono potrzebną powierzchnię filtracyjną, przy filtrach obrotowych pod próżnią, na 40 m^2 /1000 q przerobu dobowego. Tak duża cyfra jest niewątpliwie spowodowana niestosowaniem przed cedzeniem dekantacji.

Zagadnieniem oddzielania osadu po wstępnej defekacji zajmował się podczas ostatniej wojny Dr E. Troje (48, 49, 17). Dla ułatwienia cedzenia, zaproponował on zastosowanie na tkaninie bębna obrotowego ochronnej warstewki z pyłu wysłodków suszonych.

Dwadzieścia lat przedtem, Vytopil proponował, dla ułatwienia cedzenia soku po wstępnej defekacji, zastosowanie drobno zmielonej słomy. Być może zastąpienie przy filtrach próżniowych tkanin — specjalnymi siatkami metalowymi (USA) (50) — mogłoby umożliwić pracę z grubszą warstewką osadu, przy wystarczającej szybkości cedzenia. Szybkość cedzenia obniża się bowiem gwałtownie wskutek zaklejanie otworków w tkaninie.

Własnej praktyki cukrowniczej z filtrami obrotowymi pod próżnią niestety nie posiadamy. Stacja do cedzenia ciągłego pod próżnią, zainstalowana podczas wojny w cukrowni Nakło, została, bez wypróbowania, rozebrana i obecnie w stanie zdemontowanym znajduje się w cukrowni Małoszyn. Zarówno przy odwirowywaniu, jak i przy odcedzaniu osadu po wstępnej defekacji, ze względu na bardzo małą ilość osadu w stosunku do soku, niezbędna jest poprzednia dekantacja osadu. Na drogie wirówki lub cedzidła może iść tylko część soku, o zagęszczonej ilości osadu.

Zagadnienia oddzielania osadu po defekacji wstępnej przez jego osiadanie

Szybkość osiadania, podobnie jak szybkość cedzenia, zależy od dokładności wykonania defekacji wstępnej. Pogorszenie szybkości osiadania lub cedzenia, przy niewielkim przekroczeniu potrzebnej dawki wapna, jest stosunkowo bardzo nieznaczne, w porównaniu z pogorszeniem przy niedostatecznej jego dawce. W praktyce należy stosować dawkę wapna nieco wyższą, niż to jest potrzebne do osiągnięcia punktu izoelektrycznego. Po opatentowaniu metody Kowalskiego (4) (otrzymywania osadu z niecukrów soku dyfuzyjnego i wód prasowych) ukazał się cały szereg patentów, mających na celu ułatwienie oddzielania takiego osadu. Patenty te uwzględniały własności osadu i przyczyny jego powolnego osiadania. Jedną z takich przyczyn jest obecność w soku dyfuzyjnym pęcherzyków powietrza, które gromadzą się przy wytrącanych cząsteczkach osadu i zmniejszają jego pozorny ciężar właściwy.

Zagrzanie do wrzenia (najlepiej, dla uniknięcia wysokiej temperatury, pod próżnią) usuwa powietrze i ułatwia osiadanie osadu (51).

Obszerne badania laboratoryjne, nad osiadaniami osadu, tak po wstępnej defekacji jak i po saturacji przeprowadził V. Skola (52).

Wintzel i Lauritzson, (5; 6, 7) przy opracowywaniu metody oczyszczania wód prasowych, wykonali badania nad dekantacją osadu, powstającego przy koagulacji za pomocą H_2SO_4 . Posiłkując się małym doświadczalnym osadnikiem, praktycznie ustalili oni jakie, zależnie od szybkości dopływu wody, zachodzą stosunki ilościowe, pomiędzy wodą dopływającą, a odciganą, zagęszczoną zawiesziną.

Doświadczalnie ustalono też potrzebną wielkość powierzchni dekantacyjnej i kąt jej pochylenia.

Im mniejsze pochylenie, tym lepsza dekantacja, ale istnieje kąt optymalny, poniżej którego rozpoczyna dominować wpływ tarcia osadu o powierzchnię i zleganie osadu, mogące doprowadzić do zatkania przepływu. Po wypośrodkowaniu najlepszy okazał się kąt 45° . Szybkość osiadania osadu oznaczono doświadczalnie (na danej aparaturze) na 13 mm/minutę. Zbiornik sedymentacyjny, o obliczonej ilości przegród dekantacyjnych, w postaci stożków, działa w sposób ciągły. Dla wód prasowych, otrzymywanych przy przerobie 20 000 q/dobę, potrzebny jest zbiornik o pojemności około 60 m^3 i powierzchni dekantacji stożków około 80 m^2 .

Ze zbiornika sedymentacyjnego odchodzi 90% składowanej wody, zawieszina zajmuje około 10% początkowej objętości. Osiadanie osadu, jako pierwsza część procesu oddzielania osadu po wstępnej defekacji, byłoby bardzo tanie — aparatura jest prosta i dająca się wykonać w każdej cukrowni z posiadanych nieczynnych zbiorników.

Zagadnienie wykorzystania rozwiniętej powierzchni wysłódków do oddzielania osadu po wstępnej defekacji

Druga część procesu oddzielania osadu po wstępnej defekacji, metoda wirowania lub cedzenia, byłaby w naszych warunkach zbyt kosztowna. Zawieszinę osadu po defekacji wstępnej, jak najbardziej zagęszczoną przez osiadanie, można by, po rozcieńczeniu wodą dla przemycia i po powtórnej dekantacji, przepuszczać przez warstwę wysłódków prasowych.

Wykorzystalibyśmy w ten sposób następujące czynniki:

- 1) Osad po wstępnej defekacji i tak byłby mieszany z wysłódkami, gdyż jest to, jak to udowodniliśmy w pierwszej części artykułu, nie tylko najwygodniejszy, ale właściwie praktycznie jedynie możliwy sposób jego wykorzystania.

- 2) Kleistość osadu, która tak ujemnie wpływa na cedzenie byłaby tutaj wykorzystana jako czynnik dodatni, ułatwiający przyleganie osadu do wysłódków.

Nie potrzeba by oczywiście przepuszczać takiej zawiesziny, która powinna mieć jak najmniejszą objętość w stosunku do soku dyfuzyjnego, przez całość wysłód-

ków, idących do suszarni. Ze względu chociażby na wielkość aparatury, należałoby do tego celu stosować możliwie najmniejszą część wysłódków, na przykład 10% całości i dopiero bardzo mocno oblepione osadem wysłódki mieszać w ślimaku z resztą wysłódków prasowanych, idących do suszarni. Mocno oblepione osadem wysłódki oddawałyby, tak w ślimaku, jak i u wylotu do suszarni, znaczną część osadu tym wysłódkom, które nie stykały się bezpośrednio z zawiesziną. Część wysłódków zawierałaby, przy końcu suszenia, pro entowo więcej osadu, niż reszta wysłódków, ale taka niejednorodność nie byłaby zbyt szkodliwa i występowałaby prawdopodobnie w mniejszym stopniu, niż gdybyśmy mieszały osad z wysłódkami, tak jak to robimy na przykład przy melasowaniu wysłódków.

Jeżeli chodzi o sam proces przepuszczania zawiesziny przez warstwę wysłódków, to jest on bardzo prosty technicznie do przeprowadzenia, na przykład w wysokim cylindrycznym naczyniu, przy dopływie zawiesziny od dołu i odpływie odcedzonego płynu u góry.

Podczas kampanii 1947/48, w cukrowni Kościan, miałem możliwość zbadać doświadczalnie, jakościowo, w jakim stopniu krajanka lub wysłódki zatrzymują osad po wstępnej defekacji z przepływającą zawiesziną.

Do doświadczeń stosowałem pionowo ustawioną rurę o średnicy około 25 cm i wysokości około 3,5 metra. Sok po wstępnej defekacji wprowadzano od dołu, bez uprzedniego zagęszczania zawiesziny. W przypadku wypełnienia rury krajanką, chociaż osad niewątpliwie osiadał na krajance, trudno było wyodrębnić efekt oddzielenia, gdyż zjawisko było skomplikowane przechodzeniem soku ze świeżo naładowanej krajanki.

Wprawdzie, wskutek niewielkiej różnicy stężeń cukru, właściwa dyfuzja — osmoza zachodziła w stopniu niewielkim, ale wpływ mechanicznego wymywania soku z przeciętnych komórek i porywania cząsteczek miazgi był tu dominujący.

Natomiast przy wypełnieniu rury wysłódkami, odchodzący górą sok po wstępnej defekacji był prawie całkowicie klarowny, co świadczyło, że osad w olbrzymiej większości pozostawał na powierzchni wysłódków.

Efekt ilościowy takiego oddzielania osadu, przy pomocy rozwiniętej powierzchni wysłódków, zależy od: wysokości warstwy wysłódków, stężenia osadu w zawieszynie, szybkości przepływu i własności fizyko-chemicznych osadu i wysłódków.

Sam fakt przylegania osadu do wysłódków jest jednak doświadczalnie stwierdzony, a kwestia technicznej realizacji byłaby, w porównaniu z cedzeniem lub wirowaniem, stosunkowo bardzo łatwa i tania do rozwiązania. Proces musiałby iść albo w sposób półciągły, bateryjny przy zastosowaniu na przykład trzech cylindrycznych naczyń, kolejno ładowanych i wyładowywanych, lub w sposób ciągły na przykład w instalacji skonstruowanej na wzór dyfuzji Hyros-Raka. W drugim przypadku wysłódki, po oblepieniu osadem, wychodziłyby w stanie lekko sprasowanym i mogłyby być od razu mieszane z wysłódkami prasowanymi, idącymi do suszarni.

Koszt takiej stacji, którą każda cukrownia mogłaby wykonać we własnym zakresie, byłby stosunkowo niewielki. Małe byłyby także koszty eksploatacji takiej stacji, wymagającej niewielkiego zużycia energii mechanicznej i robocizny. Realność takiej prostej instalacji jest ściśle związana z zagadnieniem jak największego zagęszczenia zawiesziny i jak najdokładniejszego przemycia osadu przez dekantację. Osadniki dla osadu, po koagulacji wody prasowej przy pomocy H_2SO_4 , otrzymywanego metodą Wintzell-Lauritzsona, są przykładem możliwości technicznej takiego rozwiązania. Gdyby w jednym ciągłym osadniku nie udało się otrzymywać dość szybko dostatecznie gęstej zawiesziny, można by rzadszą zawieszinę przyciągać do drugiego osadnika o mniejszej szybkości przepływu, w którym następowałoby dalsze zagęszczanie do pożądanego % substancji suchej w zawieszynie. Obsługa takiego podwójnego osadnika byłaby bardzo prosta, pracę ułatwiałaby odpowiednie wzierniki.

Jeszcze prostszym rozwiązaniem byłoby wprowadzanie zawiesziny po dekantacji do środkowego dyfuzora baterii dyfuzyjnej, analogicznie do wysłodów z błotniarek. Z takim wprowadzaniem wysłodów do baterii dyfuzyjnej spotkałem się w praktyce w cukrowni. Osad po wstępnej defekacji oblepiały jednak wówczas całą ilość wysłodków, a więc i te, które nie podlegałyby suszeniu, co mogłoby odbijać się ujemnie na ich jakości, po kiszeniu.

Ponieważ większość cukrowni, suszących wysłodki, posiada po dwie lub więcej baterii dyfuzyjnych, w tym przypadku odpadłoby oczywiście to ostatnie zastrzeżenie, gdyż do suszarni moglibyśmy brać tylko wysłodki z tej jednej baterii, do której środka wprowadzalibyśmy całość osadu po wstępnej defekacji.

pH wychodzącego soku dyfuzyjnego uległoby podwyższeniu — zmniejszyłoby to niebezpieczeństwo inwersji, fermentacji, gazów na baterii itp. Sposób taki nie wymagałby już oddzielnego wysładzania osadu po wstępnej defekacji, gdyż wysładzanie odbywałoby się wewnątrz baterii dyfuzyjnej. Część osadu po wstępnej defekacji przechodziłaby do wody dyfuzyjnej i prasowej — natomiast ta część osadu, która ewentualnie przeszłaby do soku dyfuzyjnego, łączyłaby się ze świeżo wytrącanym osadem po wstępnej defekacji i ulegałaby znowu osiadanemu. Pewna nieznaczna część osadu pozostawałaby w soku sklarowanym idącym na uzupełniającą defekację, ale skoro obecnie pracuje się z całością osadu po wstępnej defekacji, to pozostawienie w soku, na przykład 5% tego osadu, byłoby i tak bardzo dużym postępem. Ponieważ stacja osadzania osadu byłaby jedyną, w tym przypadku, dodatkową instalacją — moglibyśmy ją dalej rozwinąć i sklarowany sok przepuszczać jeszcze przez uzupełniający osadnik dekantacyjny.

W przypadku konieczności oddzielania osadu po wstępnej defekacji w specjalnej aparaturze, na przykład w cukrowni o jednej tylko baterii dyfuzyjnej, bardzo ważne byłoby przemycie osadu przez dekantację.

Wprawdzie cukier w osadzie po wstępnej dekantacji, który dostawałby się do wysłodków suszonych, miałby wartość handlową równą wysłodkom suszonym, ale nie po to staramy się zwiększyć wydatek wysłodków, aby jednocześnie przenosić część cukru z worka do wysłod-

ków. Przeciwnie uważałbym, że przez polepszenie i usprawnienie oczyszczania soków, podwyższałoby się ich czystość a w konsekwencji i wydatek cukru w worku. Jeżeli chodziłoby o przemycanie osadu przez dekantację to uważałbym za wskazane dwukrotne, kolejne wymywanie. Sposób taki umożliwiłby prostą i racjonalną gospodarkę wysłodami — z pierwszego osadnika wysłody szłyby do soku, z drugiego do rozcieńczania soku w pierwszym osadniku wysładzającym.

Osadniki wysładzające (periodyczne) mogłyby być o wiele mniejsze od sokowych. Przy stratach cukru, utrzymywanych w granicach strat w błocie, zyskiem byłaby możliwość wykorzystania tego cukru do skarmiania.

Bardzo niewielkie koszty instalacji, szczególnie w przypadku wprowadzania niewysłodzonej zawiesziny do środka baterii, zamortyzowałyby się bardzo szybko przez zwiększenie ilości i polepszenie jakości wysłodków suszonych. Stacja cedzenia soku saturacyjnego mogłaby ulec znacznemu zmniejszeniu wskutek tego, że nie tylko błota saturacyjnego byłoby odpowiednio mniej, ale miałyby ono 5—10 razy wyższy współczynnik szybkości cedzenia.

Zagadnienie klarówek byłoby przy okazji „za darmo” rozwiązane i odpadałoby koszty instalacji i eksploatacji oddzielnej stacji oczyszczania klarówek i nieuniknione straty w błocie klarówkowym. Jeżeli uwzględnić jeszcze, omawiane w II części artykułu, dodatnie wpływy oddzielenia osadu po wstępnej defekacji na przebieg fabrykacji na przykład: usprawnienie defekacji głównej i I saturacji, uproszczenie i polepszenie pracy w produktowni itp., to wydaje się, że oddzielanie osadu po wstępnej defekacji opłaciłoby się niewątpliwie. Musiałoby ono być wykonane w sposób prosty i tani. Jednym z takich sposobów byłoby, proponowane przeze mnie, wykorzystanie wysłodków, jako warstwy cedzącej, szczególnie gdyby dało się to wykonać od razu w baterii dyfuzyjnej, bez żadnego ryzyka strat w cukrze.

O rzeczywistej wartości wysłodków, suszonych z dodatkiem osadu po wstępnej defekacji, i o realności gospodarczej proponowanego rozwiązania technicznego, mogłyby decydować tylko dalsze doświadczenia, wykonane na skalę półfabryczną i fabryczną.

LITERATURA

1. Gazeta Cukrownicza 1948, 88 str. 119
2. Gazeta Cukrownicza 1947, 87 str. 442
3. Gazeta Cukrownicza 1913, 40 str. 83
4. Z. Ver. Deutsche Zuckerind 1922, 72 str. 542
5. Centralbl. Zuckerind. 1942, 50 str. 367
6. Sugar 1945 Nr. 5 str. 28
7. Listy Cukrow. 1946-47, 63 str. 38 referow. w G. C. 1947, 87 str. 171
8. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1918, 68 str. 191
9. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1919, 69 str. 57
10. Dutsche Zuckerind 1940, 65 str. 751
11. Z. Zuckerind Cechoslov. Rep. 1921, 45 str. 236
12. Gazeta Cukrownicza 1928, 63 str. 673
13. Gazeta Cukrownicza 1930, 66 str. 350
14. Deutsche Zuckerind 1929, 54 str. 1038
15. Gazeta Cukrownicza 1938, 83 str. 3
16. Gazeta Cukrownicza 1946, 86 str. 198
17. Deut. Zuckerind 1943, 68 str. 39
18. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1920, 70 str. 158
19. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1939, 89 str. 56
20. VI Congrès international technique et chimique des industries agricoles, Budapest, 1939. Comptes rendus. Tome II, str. 54
21. Centr. Zuckerind 1940, 48 str. 635
22. Centr. Zuckerind 1940, 48 str. 671.
23. Gazeta Cukrownicza 1931, 68 str. 545
24. VIe Congrès international technique et chimique des industries. Budapest 1939. Comptes rendus. Tome II, str. 741
25. Z. Zuckerind, Cechoslov. Rep. 1931, 55 str. 415
26. Prof. Dr. Tadeusz Konopiński: „Żywnienie zwierząt domowych”, Warszawa 1947 r. stron 698.
27. Rapports du III-e Congrès international technique et chimique des industries agricoles Paris — 1934 Volume I, Q 5-E.
28. Gazeta Cukrownicza 1935, 77 str. 233
29. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1941, 91 str. 87
30. Sugar 1946, Nr 4 str. 36
31. Gazeta Cukrownicza 1948, 88 str. 53
32. Gazeta Cukrownicza 1934, 74 str. 57
33. Z. Zuckerind Cechoslov. Rep. 1927, 52 str. 21
34. Z. Zuckerind Cechoslov. Rep. 1929, 53 str. 493
35. Z. Ver. Deut. Zuckerind 1936, 86 str. 65
36. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 1922, 46 str. 663
37. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 1924, 48 str. 301
38. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1932, 82 str. 479
39. Gazeta Cukrownicza 1907, 28 str. 201
40. Berthol Block — Das Kalkbrennen
41. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1940, 90 str. 356 i 1942, 92 str. 343
42. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1918, 68 str. 383
43. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1919, 69 str. 312
44. Caxap 1940, 18 Nr 4—5 str.20
45. Deutsche Zuckerind, 1940, 65 str. 705 i 1941, 66 str. 171 i Zuckerindustrie 1944, 2 str. 43
46. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1938, 88 str. 737
47. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1918, 68 str. 383
48. Deutsche Zuckerind. 1941, 66 str. 52
49. Sugar 1946 Nr 5 str. 38
50. Z. Ver. Deut. Zuckerind. 1922, 72 str. 802
51. Z. Zuckerind. Cechoslov. Rep. 1922, 46 str. 601 i 625 i 1923, 47 str. 381 i 475

СОДЕРЖАНИЕ

На основании литературы и собственного опыта, автор обсуждает использование несахаров дифузионного сока.

Содержание статьи подразделяется на три основные части.

В первой— автор затрагивает проблему целесообразности использования осадка получаемого по предварительной дефекации, как дополнительного элемента сушеного жома.

Во второй части автор мотивирует хорошее влияние удаления осадка предварительной дефекации на процесс очистки соков и колеровок.

В третьей, последней части обсуждаются технические возможности отделения осадка предварительной дефекации посредством: фуговки, фильтрации, седиментации и осаживания на поверхности жома.

RÉSUMÉ

En se basant sur les travaux spéciaux et sur soixante-dix ans d'expérience l'auteur s'occupe du problème d'utilisation des non-sucre du jus de diffusion. Le travail consiste en trois parties principales.

La première partie du travail s'occupe de la proposition d'utilisation du dépôt après le préchauffage, avec la pulpe sèche, comme fourrage complémentaire pour les animaux.

Dans la deuxième partie du travail l'auteur décrit l'influence positive de séparation du dépôt après le préchauffage, en relation avec l'épuration des jus et des refontes.

Dans la dernière partie du travail, on examine la question des possibilités techniques de séparation du dépôt après le préchauffage, comme: turbinage, filtration, sédimentation et l'adhésion sur la surface de la pulpe.

JAN CZESŁAW BRODZIAK

Zasady prototypu aparatu do szybkiego oznaczania wilgotności ciał sypkich metodą elektryczną

STRESZCZENIE

Charakterystyka pomiarów wilgotności kontrolowanych materiałów. Przegląd i wybór elektrycznego układu pomiarowego dla pomiarów szybkich. Analiza schematu i praktycznego rozwiązania prototypu pod kątem widzenia przydatności dla przemysłu i rolnictwa. Próby aparatu i wnioski

WSTĘP

Dopuszczalna ilość wilgoci w materiałach sypkich, szczególnie w artykułach spożywczych, ulegających zepsuciu lub fermentacji, powinna zawierać się w granicach określonych odnośnymi przepisami.

Przepisy opracowane na podstawie praktyki dla warunków optymalnych, wskazują ile procent (wagowo) wilgoci może zawierać dany materiał, jeśli ma być przez czas dłuższy składowany, a ile procent dla podania go pewnym procesom fabrykacyjnym. Stąd wynika konieczność kontrolowania zawartości wody i podawania wyników kontroli w sposób jednoznaczny.

Dokładny sposób oznaczania procentowej zawartości wody polega na odparowaniu jej z dokładnie zważonej próbki i odpowiednim przeliczeniu na podstawie ubytku ciężaru. Według przepisów międzynarodowych Giełdy Zbożowe stosują np. odparowywanie w suszarce przy 130°C w ciągu 1 godziny. Praktyczny czas potrzebny na przeprowadzenie pomiaru aż do uzyskania wyników waha się od 1,5 do kilku godzin, zależnie od rodzaju próbki.

Od lat czynione są wysiłki w celu znalezienia metody szybszej i prostszej. Wysiłki szły w kierunku rozwiązań „mechanicznych” i „elektrycznych”.

Z rozwiązań mechanicznych ciekawy jest między innymi tzw. półautomatyczny próbnik zawartości wody firmy „Brabender”.

Metody elektryczne szły w dwóch kierunkach:

a. drogą oznaczania przewodności,

b. drogą oznaczania stałej dielektrycznej. (Kierunek ten nazwano dla uproszczenia „metodą dielektryczną”).

Ostatnia metoda nie wymaga do pomiaru niszczenia ziarn badanej próbki, w przeciwieństwie do pozostałych z opisanych metod. Oparta ona jest na pewnym specyficznym stanowisku wody w naturze, wyrażającym się wielkością stałej dielektrycznej = 81, przewyższającą znacznie stałe dielektryczne innych cieczy.

Woda, jak wiadomo, zajmuje pośród rozpuszczalników, jak również pośród ciekłych dielektryków, przodujące miejsce, co widoczne jest w podanym niżej szeregu:

woda destylowana:	stała dielektr.	= 81
gliceryna	„	= 45
nitrobenzen	„	= 36
alkohol metyl.	„	= 32
alkohol etyl.	„	= 26
aceton	„	= 22

benzyna	„	„	= 5,7
chloroform	„	„	= 5
nafta	„	„	= 2
substancje suche	„	„	= 2—8
pochożenia roślinnego	„	„	= 2—8

Ponieważ zasada pomiaru sprowadza się do oznaczenia stałej dielektrycznej próbki, która jest w pewnym znaczeniu mieszaniną substancji stałych i wody, więc — jak widać z tabelki — nawet mała procentowa zawartość wody może odgrywać poważną rolę w mieszaninie. Jest rzeczą charakterystyczną, że zawartość soli rozpuszczonej w tej wodzie praktycznie nie ma wpływu na stałą dielektryczną mieszaniny.

CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK MATERIAŁÓW

Materiały, w których ma być zmierzona zawartość wody, posiadają w sobie wodę chemicznie związaną i niezwiązaną. Woda związana chemicznie ma wpływ zupełnie odmienny i minimalny na stałą dielektryczną materiału próbki.

Właściwy i decydujący wpływ ma woda chemicznie niezwiązana, rozmieszczona w wolnych przestrzeniach międzycząsteczkowych badanego materiału w postaci tzw. wilgoci.

Woda niezwiązana chemicznie może być rozmieszczona w przestrzeni w sposób trojaki:

a. ziarna wewnątrz nie zawierają wody (np. piasek, węgiel, szkło lub tp.), a tylko powierzchnia ziaren pokryta jest mniej lub więcej równomiernie warstewką wody, tworząc w różnych punktach małe skupienia,

b. ziarna na zewnątrz są suche (każde nieuszkodzone ziarno w naturze pokryte jest łuską o małej procentowej zawartości wody w stosunku do rdzenia), natomiast wewnątrz zawierają mniej więcej równomiernie rozłożone cząsteczki wody,

c. ziarna są wilgotne zewnętrznie jak w przypadku a. i zawierają cząsteczki wody wewnątrz, podobnie jak w przypadku b. Przypadku a. nie rozpatrujemy, gdyż nie wchodzi w zakres produkcji przemysłu spożywczego i rolnego. Przypadek c. zdarza się w praktyce i oznacza:

A. stan przejściowy ziarna jak np.

1. przy tzw. kondycjonowaniu przed dalszym przeobem (młyny, kaszarnie),

2. w czasie transportu lub po transporcie w niewłaściwych warunkach,

3. po nagłych zmianach temperatury otoczenia, kiedy para wodna osiada w postaci rosy na ziarnach, albo

B. stan długotrwały, spowodowany:

1. zmieleniem lub pokruszeniem ziarna,
2. niewłaściwym magazynowaniem ziarna przy braku odpowiedniej kontroli,

3. nieziarnistym charakterem materiału lub produktu — jak np. krajanka buraczana, wysłodki prasowane lub suszone itp.

Jako normalnie występujące można traktować przypadki b. i odnośnie c.: A-1 i B-1 oraz B-3.

Materiał próbki, jako ośrodek umieszczony w jednorodnym polu elektrycznym, można przedstawić jako siatkę przestrzenną, wypełniającą obszar zajęty przez badaną masę ziarna, a złożoną z wielu równoległych szeregów małych pojemności z włączonymi do nich równoległe małymi przewodnościami. Elementy te powiązane są między sobą pojemnościowo i pojemnościowo sprzężone są wszystkie szeregi elementów z elektrodami, obejmującymi ośrodek. Przewodności styków ziarn między sobą są dla ziarn suchych znacznie mniejsze niż przewodności rdzeni ziarn (wewnątrz łuski) i w klasyfikacji grupowej możemy nawet przewodność całej przestrzeni praktycznie pominąć. Ośrodek grupy (c) różni się tym od poprzedniego, że przewodności styków między ziarnami i przewodności wypadkowej nie można pominąć. Elementarne w tym przypadku przewodności rzeczywiste ziaren łączą się między sobą szeregowo i równoległe — w sposób galwaniczny, tworząc nitki przewodnościowe.

Ta ostatnia cecha wykorzystana jest w prostym przyrządzie do oznaczania zawartości wody metodą przewodnościową.

Dla elektryka rozpatrywany ośrodek (mieszanina) przedstawia dielektryk niejednorodny (anizotropowy) w zasadzie nie dający się podporządkować żadnemu typowemu uwarstwieniu poszczególnych składowych w polu elektrycznym. Mieszanina umieszczona w naczyniu z 2 okładzinami metalowymi, nazwanym kondensatorem pomiarowym, wpływa na jego wypadkową pojemność elektryczną. Kondensator pomiarowy, dopóki jest pusty, zachowuje w głównej swej części między płytkami pole elektryczne jednorodne. Z chwilą wsypania ziarna linie pola elektrycznego, wychodzące z płytek prostopadle, będą po drodze napotykały na mniejsze lub większe cząstki o odmiennych stałych dielektrycznych i załamując się oraz zagęszczając linie indukcji, osiągną powierzchnię drugiej płytki. I tak: przestrzeń napełnionego kondensatora zajęta jest przez mieszaninę następujących dielektryków:

1. substancje suche . . .	$s\%$ —stała dielekt. ok. 5
2. woda	$w\%$ — „ „ „ 80
3. przestrzenie powietrzne i para wodna	$p\%$ — „ „ „ 1
Razem: $s + w + p$	$= 100\%$

stała dielekt. wypadkowa

1. Suche substancje wykazują stałą dielektryczną od 3 do 8 i są nieco odmienne w różnych gatunkach ziarn.

2. Woda w przeciętnych warunkach z normalną ilością zawartych w niej soli ma stałą dielektryczną około 80.

3. Przestrzenie między ziarnami, wypełnione powietrzem i parą wodną, są wielkością zmienną zależną od:
a. wielkości ziarna i jego ukształtowania,
b. kształtu i wymiarów kondensatora pomiarowego,
c. objętości właściwej ziarna lub tzw. „wagi hektolitrowej”,
d. sposobu wsypywania ziarna do kondensatora pomiarowego.

Ad a. wielkość, gatunek, kształt i gładkość powierzchni ziarn ma duży wpływ na jego układanie się pośród sąsiednich ziarn. Ziarna gładkie i śliskie lepiej się wzajemnie dopasowują i wypełniają zajmowaną przestrzeń.

Ad b. Najlepszy kształt kondensatora pomiarowego byłby półkulisty względnie cylindryczny o osi pionowej,

ale wtedy przy danej objętości, pojemność elektryczna byłaby mniejsza. Najprostszy do wykonania jest kształt prostopadłościanu o niezbyt małym odstępach płytek, aby prawdopodobieństwo układania się jednakowej ilości ziarn szeregowo od płytki do płytki było praktycznie jak największe.

Jednocześnie przy uwzględnieniu wymienionych czynników, pojemność elektryczna kondensatora powinna być największa, aby uzyskać możliwie duże przyrosty pojemności w funkcji przyrostu stałej dielektrycznej ϵ mieszaniny (próbki), warunkujące większą czułość układu pomiarowego.

Ad c. Im większy ciężar właściwy mają ziarna, tym dokładniej wypełniają się puste przestrzenie między sąsiednimi ziarnami. Na tzw. umownie „wagę hektolitrową” mają wpływ nie tylko rodzaj ziarna (żyto, pszenica, groch, rzepak itp.), ale w danym gatunku jego kategoria czyli jakość, a więc wartości niezależne od procentowej zawartości wody.

Ad d. Sposób nasypywania przy zachowaniu stałych czynników pod a. b. i c. ma duży wpływ na układanie się ziarn. Łatwo stwierdzić różnicę, wysypując do naczynia tę samą próbkę ziarn z różnej wysokości, względnie strumieniem o różnym przekroju lub wstrząsając naczyniem. Dla uniknięcia tego wpływu stosuje się specjalne urządzenie nasypujące.

INNE APARATY DO POMIARU ZAWARTOŚCI WODY

W toku prac nad prototypem przyrządu, autor zebrał się ze wzmiankami i artykułami o innych aparatach, względnie z gotowymi aparatami służącymi do oznaczania zawartości wody „metodą dielektryczną”, a mianowicie:

1. Artykuł o przyrządzie w wykonaniu firmy „Heilan”, opartym na metodzie dudnieniowej pomiaru z zastosowaniem generatorów wysokiej częstotliwości.

2. Wzmianka o przyrządzie w wykonaniu firmy „Gaardt”. Zasada pomiaru podobna, metoda dudnieniowa. Odmianą jest stabilizacja kwarcowa jednego z generatorów i zwiększenie czułości układu.

3. Wzmianka o układzie Carstena i Waltera do oznaczania wilgotności papieru w przemyśle papierniczym. Układ zasilany jest z generatora o częstotliwości akustycznej poprzez filtry wstępne dla wyłączenia częstotliwości harmonicznych. Kondensator pomiarowy w jednej gałęzi mostka. Wskaźnik równowagi (względnie wychylenia) galvanometru włączony za pośrednictwem mostka prostownikowego Waltera Pfannenmüllera. Układ przewidziany na niewielkie zmiany zawartości wody, zaopatrzony w organy korekcyjne i umożliwiające sterowanie zdalne.

4. Artykuł o aparaturze do pełnoautomatycznego sterowania suszarni materiałów tekstylnych, pracującej w sposób ciągły. Układ pomiarowy bardzo skomplikowany z zastosowaniem specjalnego generatora zmiany fazy z synchronizacją elektryczną i elektromechaniczną impulsów różnicowych (pomiarowych) po ich silnym wzmocnieniu. Wzmocnione impulsy sterują odpowiedni układ przekaźników, a ten ostatni uruchamia silniczek sterujący (pilotomotor) głównego silnika napędowego suszarni. Silnik główny zmienia szybkość obrotów, a tym samym szybkość posuwu taśmy, zależnie od stopnia wysuszenia.

5. Aparatura firmy „Brahender” do automatycznej kontroli wilgotności wysłodków suszonych. Układ jest zasilany prądem zmiennym 50 okr/sek za pośrednictwem stabilizatora prądowego (lampy oporowe żelazowodorowe). Kondensator pomiarowy umieszczony na rurze przelotowej wysłodków. Odcinek pomiarowy rury jest szklany o prześwicie 200 mm z nałożonymi z zewnątrz elektrodami. Odpyływ wysłodków regulowany jest (tym samym i szybkość przepływu) przez zmianę skoku lub ilości obrotów wytrząsaka. Do wyposażenia aparatury należy miliwoltomierz rejestrujący, włączony szeregowo ze wskaźnikiem umieszczonym w miejscu widocznym dla obsługi pieca suszarni.

6. Aparat do oznaczania wilgotności zbóż z mostkowym układem pomiarowym Pedersona i Hartmana, w wykonaniu firmy E. Foss pod nazwą aparatu „Beha”. Aparat ten jest typu przenośnego (laboratoryjny), o zasadzie działania podobnej jak opisany dalej prototyp, a składa się z 2 części: oddzielnego prostownika oraz szafki z układem pomiarowym i stabilizatorem prądowym. Galwanometr wyskalowany jest dla pszenicy w % zawartości wody.

SCHEMATY IDEOWE UKŁADÓW POMIAROWYCH

Mając na uwadze przeznaczenie przyrządu, pomijamy przy rozpatrywaniu układy wymagające wysokiej klasy wskaźników, bądź też należytego uświadomienia użytkownika z dziedziny pomiarów elektrycznych. Dlatego rozważymy ogólnie parę zasadniczych układów pomiarowych, zasilanych prądem zmiennym, odnoszących się do pomiarów pojemności (względnie stałej dielektrycznej ϵ). Próbkę badanej substancji umieszczona jest w naczyniu zaopatrzonym w 2 okładziny metalowe, tworzące kondensator pomiarowy nazwany C_p .

a. Mostek Wien - Robinsona względnie Siemens & Halske; oba mostki można sprowadzić do równowagi, zmieniając częstotliwość napięcia zasilającego, względnie zmieniając wartość jednego z oporów. Pozostałe elementy znane. Obie metody są „zerowe” i dla stwierdzenia równowagi można użyć słuchawki, galwanometru wibracyjnego, mostka prostownikowego, albo elektronowego wskaźnika równowagi („oka magicznego”) ze wzmacniaczem lub bez wzmacniacza.

b. Mostek do pomiaru oporności pozornych Feista i Haaka. W układzie tym, opartym również na metodzie „zerowej”, sprowadzanie do równowagi odbywa się przez zmianę oporu jednej gałęzi mostka i kompensację fazy napięcia „zerowego”, zmieniając położenie ślizgacza na potencjometrze dzielnika napięcia. Mostek umożliwia szybki pomiar pojemności i kąta stratności.

c. Metoda dudnieniowa (zerowa). Układ składa się z 2 generatorów lampowych, wytwarzających wysoką częstotliwość i wskaźnika dudnień, np. słuchawki lub galwanometru. Generator I stale wytwarza niezmienną częstotliwość F_0 , a generator II, w którego obwodzie równolegle dołączony jest kondensator C_p wytwarza częstotliwość F , zmieniającą się zależnie od zmiany wartości C_p według wzoru:

$$F = \frac{1}{6,28 \sqrt{L(C + C_p)}}$$

W układzie praktycznym indukcyjność L jest wielkością stałą, a C — wyskalowany w jednostkach pojemności, np. pF lub $\% \text{H}_2\text{O}$. Przed pomiarem, gdy jeszcze kondensator pomiarowy jest pusty, nastawia się C tak, aby różnica częstotliwości ($F_0 - F$) = 0, to znaczy aby dudnienia w słuchawce zanikły; następnie po wysłaniu próbki do kondensatora pomiarowego pokręca się kondensator C tak, aby znów dudnienia zeszły do 0 lub wychylenie galwanometru było = 0. Z różnicy pojemności na skali kondensatora C odczytuje się $\% \text{H}_2\text{O}$.

d. Metoda różnicowa - odchyłowa. Układ składa się z transformatora zasilającego, kondensatora pomiarowego C_p i woltomierza lampowego. Ten ostatni wyposażony jest w miliwoltomierz (z zerem pośrodku skali) i umożliwia dobór czułości układu, dzięki zastosowaniu dodatkowego źródła prądu stałego o odwrotnym kierunku. Układ zasilany jest prądem zmiennym o częstotliwości stałej (np. z sieci 50 okr/s) i zmiennej sinusoidalnie. Środek wtórnego uzwojenia transformatora zasilającego połączony jest z katodą lampy elektrowej (triody). Jedna półowka uzwojenia zasilą anodę lampy, a druga z potencjometru zasilą siatkę tejże lampy. Napięcia te są w każdej chwili względem siebie odwrócone w fazie o 180° . Prąd anodowy może płynąć przez lampę tylko w dodatnich półokresach okresu i tylko wówczas, gdy w tym półokresie napięcie chwilowe na siatce osiągnie pewną wartość względem katody.

Chwilowe natężenie prądu, przy pewnej wartości napięcia anodowego, będzie tym większe, im wyższy będzie potencjał na siatce. Kondensator pomiarowy C_p

(bez upływności) łącznie z układem oporów tworzy dla siatki potencjometr z oporów zespolonych.

Przy napełnionym C_p zależnie od wielkości stałej dielektrycznej (a więc i $\% \text{H}_2\text{O}$) ciała znajdującego się w kondensatorze, prąd pojemnościowy będzie odpowiednio większy i potencjał na siatce przesunie się w fazie i w kierunku potencjałów dodatnich, co powoduje zwiększenie prądu anodowego, a więc wychylenie miliwoltomierza. Miliwoltomierz może być wyskalowany na podstawie porównania z analitycznymi oznaczeniami $\% \text{wilgoci}$.

e. Metoda rezonansowa - odchyłowa w układzie Pedersena i Hartmana. Układ jak na schemacie rys. 1, składa się z generatora wysokiej częstotliwości i sprzężonego z nim indukcyjnie obwodu rezonansowego (L_v, C') gdzie C' jest wypadkową pojemnościową (C_p, C_4, C_2, C_3). Jako wskaźnik rezonansu użyty jest woltomierz lampowy z galwanometrem wyskalowanym w podziałkach bezwzględnych lub w $\% \text{H}_2\text{O}$. Zasada pomiaru opiera się na wykorzystaniu własności obwodów rezonansowych, składających się z indukcyjności i pojemności, a polega na tym, że im bardziej częstotliwość rezonansowa F_r obwodu ($L_v C'$) zbliża się do F_0 sprzężonego z nim obwodu generatora w. c., tym większe napięcia powstają na L_v i na C' . Napięcia te najłatwiej mierzyć woltomierzem lampowym, dołączonym do obwodu ($L_v C'$) w odpowiedni sposób. Interesująca nas zmienność pojemności C_p ma wpływ na pojemność wypadkową C' i na wielkość częstotliwości rezonansowej F_r tego obwodu.

Aby metoda dała pożądane wyniki, trzeba dobrać stałe elementy wchodzące w skład C' i L_v dla spełnienia dwóch warunków:

1. przy pustym kondensatorze C_p

$$F_r > k F_0$$

gdzie $k = 1, 2$ lub 3 (zależnie od wyboru),

2. przy kondensatorze C_p napełnionym materiałem badanym dla granicznej zawartości wody w próbce:

$$F_r > k F_0$$

i dąży do: $F_r = k F_0$.

Warunek 1. musi być spełniony dlatego, że kondensator C_p po napełnieniu może tylko zwiększać swoją pojemność elektryczną i może wpływać jedynie na zwiększenie C' , czyli na zmniejszenie F_r . Warunek 2. musi być spełniony, bo w razie gdyby F_r była mniejsza od kF_0 — wskazania będą fałszywe. Można wykorzystać tylko jedno zboże krzywej rezonansu. Cechowanie przyrządu — na podstawie wyników pomiarów próbek metodą analityczną.

Wszystkie wymienione układy mają swoje zalety i wady. Gdyby pomiary miał wykonywać elektryk — najprawdopodobniej wybrałby któryś z typowych i prostych układów mostkowych, zależnie od rozporządzalnych przyborów oraz wymaganej dokładności. W rozpatrywanym przypadku użytkownikiem będzie nieelektryk. Jest rzeczą dotychczas stwierdzoną, że poza większymi laboratoriami niechętnie używane są metody zerowe. Dlatego niejednokrotnie schemat elektrycznej aparatury do pomiaru wielkości nieelektrycznych bywa skomplikowany, byle był prosty w użyciu względnie jednoznaczny we wskazaniach.

Rozpatrując te układy z punktu widzenia możliwości produkcji w kraju, należy stwierdzić, że oprócz kosztu wyprodukowania prototypu przyrządu należy brać pod uwagę możliwości łatwego uzyskania potrzebnych materiałów. Wymagana dokładność pomiaru powinna zawierać się w granicach błędu ok. $0,3\%$ zawartości wody w zakresie pomiaru, interesujących danego użytkownika. Natomiast poza zakresem interesującym dopuszczalny błąd wskazań może być bez szkody znacznie przekroczony, pod warunkiem, że przyrząd posiada inne ważne zalety.

Do ważnych zalet należy zaliczyć szybkość pomiaru, tzn. ilość możliwych pomiarów danym aparatem w ciągu godziny, a to dlatego, że próbki ziarna w wielu przy-



padkach dość szybko zmieniają swój stan wilgotności, względnie opóźnione wyniki pomiaru stają się nieaktualne.

WYBÓR UKŁADU POMIAROWEGO

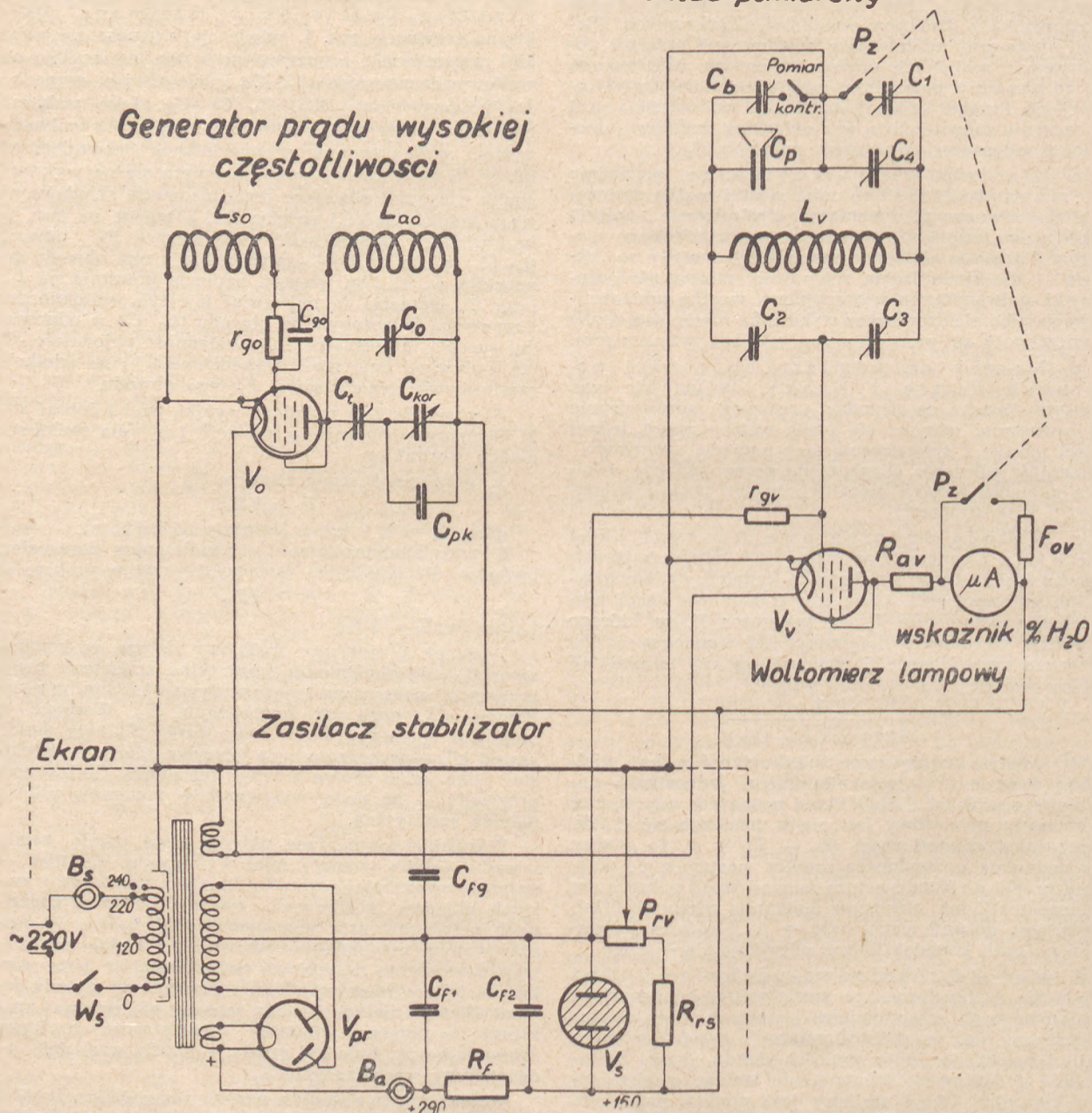
Wybrano metodę odchyłową-rezonansową w układzie Pedersona i Hartmana (rys. 1). W wyborze układu pomiarowego wzięto pod uwagę m. in. przyzwyczajenia ludzi, dla których przyrząd jest przeznaczony, a korzystających z godnych zaufania i prostych przyrządów do określania wielkości układu C.G.S., jakimi są: miara centymetrowa, waga i zegar.

- zasilacz o wyprostowanym stabilizowanym napięciu,
- generator prądu wysokiej częstotliwości,
- układ pomiarowy,
- woltomierz lampowy.

KRÓTKI OPIS DZIAŁANIA WEDŁUG SCHEMATU ZASADNICZEGO

Przyrząd zasilany jest z sieci prądu zmiennego, rzędu $50 \sim / s$, 120–220 V, przez transformator o mocy ca 35 VA. Transformator daje napięcie dla żarzenia lamp i dla prostownika lampowego. Napięcie z prostownika,

Układ pomiarowy



Rys. 1. Schemat aparatu

Materiały potrzebne do budowy przyrządu są łatwe do uzyskania w kraju. Lampy elektronowe i kondensatorki zmienne w oscylatorze — to popularne typy, stosowane w radioodbiornikach. Mikroamperomierz, lampa stabilizacyjna i ewentualnie „trimmery” powietrzne zagraniczne.

SCHEMAT PRZYRZĄDU — Rys. 1

W całym schemacie zarysowują się wyraźnie 4 główne części a mianowicie:

odpowiednio filtrowane i możliwie uniezależnione od wahań napięcia sieci, zasila lampowy generator prądu wysokiej częstotliwości, który jest źródłem prądu zasilającego dla układu pomiarowego. Sprężona indukcyjnie cewka L_v układu pomiarowego czerpie napięcie wysokiej częstotliwości z generatora, zasilając własny zamknięty obwód dla prądów w. c., składający się z indukcyjności i pojemności wypadkowej C' zespołu kondensatorów (w tym i kondensatora pomiarowego C'_p).

Obwód zamknięty $L_v C'$ pracuje na granicy rezonansu 2 harmonicznej częstotliwości generatora. Wychy-

lenie wskazówki miliamperomierza odpowiada wielkości wysokiej częstotliwości w punkcie dołączenia siatki lampy V_v na pojemnościowym dzielniku napięcia obwodu $L_v C'$. Im próbka wsypiana do kondensatora pomiarowego ma więcej wilgoci, tym stała dielektryczna (ϵ) jest większa, C'_p — większa — wobec tego częstotliwość rezonansowa obwodu pomiarowego jest bardziej zbliżona do rezonansu z harmoniczną częstotliwości podstawowej generatora, co w rezultacie powoduje zwiększenie napięć na elementach obwodu rezonansowego.

ZASILACZ STABILIZOWANY

Napięcie zasilające w układach pomiarowych odchylowych (niezerowych) ma podstawowe znaczenie, jak to wynika z praw odnoszących się do przepływu prądu. Omawiany przyrząd musi być zasilany napięciem wyprostowanym o wielkości stałej. Aby wskazania przyrządu były zależne od wartości elektrycznych badanego materiału w głównych zarysach, muszą być spełnione następujące warunki:

1. Generator prądu wysokiej częstotliwości musi pobierać jednakową moc prądu stałego i oddawać moc wysokiej częstotliwości o jednakowym napięciu i stałej częstotliwości.

2. Miliamperomierz włączony szeregowo w obwodzie anodowym woltomierza lampowego musi dawać zawsze jednakowe wychylenia w tych samych warunkach pomiaru.

3. Ujemne napięcie siatki lampy V_v , ustalające warunki pracy tej lampy, nie może ulegać wahaniom.

Ogólnie biorąc, należy przede wszystkim wyeliminować wpływ zmiany napięcia zasilającego na pracę głównych elementów układu. Do tego celu wybrany został możliwie dobry, niekosztowny i najprostszy układ zasilacza z jarzeniową lampą stabilizacyjną.

Praktycznie prąd płynący przez lampę stabilizacyjną zawiera się w pewnych granicach, podanych przez fabrykę dla każdego typu lampy, przy czym nie powinien on podczas pracy maleć do 0. W ten sposób przy normalnym lub wyższym napięciu sieci, lampy stabilizacyjna „przyjmuje na siebie” i zamienia na ciepło wszelką nadwyżkę prądu, ponad użyteczną. Przewidziano utrzymywanie stałości napięcia wyprostowanego w granicach $\pm 1\%$, przy zmianach napięcia sieci w granicach $+ 5\%$ i $- 10\%$, które w warunkach normalnych powinny zapewnić wystarczająco dobre wyniki.

GENERATOR PRĄDU WYSOKIEJ CZĘSTOTLIWOŚCI

Jako źródło prądu pomiarowego najlepiej nadaje się generator lampowy o takim układzie, który:

1. Składa się z elementów nie zmieniających swoich wartości elektrycznych i fizycznych z biegiem czasu pracy, względnie pod wpływem otoczenia.

2. Daje napięcie szybkozmienne możliwie sinusoidalne ze stałą zawartością harmoniczną.

3. Nie zmienia częstotliwości F_0 w czasie pomiaru.

4. Poza tym częstotliwości generatora F_0 powinna mieć wartość taką, aby zapewnić dostateczną czułość układu w interesującym zakresie i małą wrażliwość na zmiany otoczenia.

5. Moc generatora wysokiej częstotliwości winna być większa niż potrzebna do przeniesienia na obwód pomiarowy i powinna być stała.

6. Lampa generacyjna powinna być popularna i łatwo osiągalna na rynku krajowym dla ewentualnej wymiany.

Z całego szeregu układów generacyjnych wybrano układ Meissnera (rys. 1) jako składający się z małej ilości elementów. Indukcyjności L_a i L_s w postaci cewek uzwajane są obok siebie na wspólnym, sztywnym rdzeniu tak, że tworzą sprzężenie stałe, które trzeba dobrać dla danego typu lampy. Dla umożliwienia regulacji i doboru warunków pracy generatora, pojemność w obwodzie głównym jest złożona z kilku kondensatorów, z których tylko jeden — C_{kor} jest przeznaczony do regulacji przez użytkownika aparatu.

UKŁAD POMIAROWY

Jeżeli zastosowany układ potraktować jako mostek, tzn. tak dobrane C_2 i C_3 , aby z C_p i C_4 spełniły warunek:

$$X_2 \cdot X_4 = X_p \cdot X_3$$

wówczas należałoby uważać cewkę L_v jako źródło prądu wysokiej częstotliwości zasilającego mostek pomiarowy. Mostek ten nie dałby się całkowicie zrównoważyć, w przeciwieństwie do innych znanych mostków. Dlatego pierwszym warunkiem jest nastawienie pojemności C_2 i C_3 tak, aby stosunek:

$$C_2 : C_3 \text{ był mniejszy od } C_p : C_4,$$

gdzie C_p — dla kondensatora nienapełnionego. Po spełnieniu tego warunku i dobraniu L_v i C' cały układ bez zakłócenia można traktować jako rezonansowy, a nie mostkowy.

Obwód rezonansowy mógłby być w zasadzie prostszy i nasuwa się parę innych rozwiązań. Jednak wybrano ten skomplikowany obwód według S. Pedersena i S. Hartmana z trzech powodów:

1. Układ według rysunku 1 ma schemat bardziej elastyczny od innych prostszych, co daje możliwość doboru krzywej cechowania woltomierza i doboru czułości układu.

2. Obwody wysokiej częstotliwości są lepiej odłumione, przez co mniej obciążają źródło prądu, tzn. generator wysokiej częstotliwości.

3. Sprzężanie woltomierza lampowego z obwodem pomiarowym może być dobierane eksperymentalnie, przy czym obwody prądu stałego nie są sprzężone galwanicznie z obwodami wysokiej częstotliwości.

Na wskazania skali przyrządu będzie miał duży wpływ przebieg tzw. krzywej rezonansu obwodu ($L_v C'$). Dla jednego zakresu krzywa ta nie powinna ulegać zmianom lub odkształceniom. Zgodnie z wyjaśnieniem zasady pomiaru, wykorzystuje się jedną stronę krzywej rezonansu obwodu pomiarowego.

Drugim równie ważnym czynnikiem, decydującym o przebiegu skali, jest przebieg funkcji pojemności wypadkowej $C' = f(w \%)$ — od zawartości wody w próbce. Zmienność C' jest wyraźnie ograniczona wartościami, które praktycznie możemy w pewnych (niewielkich) granicach zmieniać.

WOLTOMIERZ LAMPOWY

W układzie rozpatrywanym musimy mierzyć, w jakim stopniu częstotliwość F_r obwodu pomiarowego zbliżyła się do 2 harmonicznnej częstotliwości F_0 generatora. Jak wiadomo im bliższa jest F_r do $2F_0$, tym wyższe napięcia powstają na elementach obwodu sprzężonego. W szczególności nasz woltomierz lampowy musi wzmacniać w takim stopniu napięcia szybkozmienne o bardzo małej mocy, aby można było mierzyć je niezbyt czułym przyrządem wskazówkowym magnetoelektrycznym.

Dopasowanie wielkości wychyleń galwanometru odbywa się trzema drogami:

- a. wielkością statycznego, ujemnego napięcia na siatce lampy,
- b. wielkością oporu anodowego R_a ,
- c. dopasowaniem pojemności kondensatorów C_2 i C_3 w układzie pomiarowym wysokiej częstotliwości.

Galwanometr powinien mieć możliwie długą skalę, aby podziałka nie była zagęszczona i łatwo czytelna dla przeciętnego i słabego wzroku. Czułość galwanometru ok. 0,25 mA na całą skalę; konstrukcja galwanometru silna, mało wrażliwa na wstrząsy; klasa 0,5 lub 1.

ROZWIĄZANIE PRAKTYCZNE SCHEMATU IDEOWEGO

Na kierunek, w jakim powinno pójść rozwiązanie praktyczne, miały wpływ:

- a. względy natury elektrycznej, związane z metodą pomiaru i budową przyrządu,
- b. względy natury czysto praktycznej, związane z użytkowaniem aparatu.

Ad a. Z punktu widzenia elektrycznego, zasilacz od układu pomiarowego powinien być oddzielony lub na tyle oddalony, aby nie wpływał zbyt na przestrzeń z obwodami wysokiej częstotliwości, tak pod względem elektrycznym i magnetycznym, jak i termicznym.

Poszczególne elementy naprężane napięciowo lub prądowo nie powinny być przeciążane, lecz powinny pracować poniżej granicy dopuszczalnej trwałego obciążenia. Obwody wysokiej częstotliwości wykonane solidnie i sztywno, aby od wstrząsów, czy zmian w regulacji nie zmieniały swoich charakterystyk. Obwody pomiarowe, szczególnie tzw. punkty „gorące” wysokiej częstotliwości i kondensator pomiarowy, tak rozplanowane, aby nie były narażone na wpływy „pojemności szkodliwych” zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych.

Zewnętrzne elementy manipulacyjne powinny być umieszczone najbliżej obwodów, które obsługują. Aparat powinien posiadać łatwo dostępne dla użytkownika bezpieczniki.

Ad b. Użyte elementy zewnętrzne, którymi będzie się posługiwał użytkownik, powinny być możliwie normalnego typu, aby same swoim wyglądem wskazywały do czego służą i jak się nimi posługiwać. Wymiary zewnętrzne i ciężar powinny być możliwie małe dla łatwego przenoszenia; z tych względów pożądane wykonanie całości aparatu w jednej skrzynce.

Rozmieszczenie elementów manipulacyjnych takie, aby najczęściej używane były „pod ręką”, tzn. najbliższej tej ręki, która obsługuje dane elementy. Ważną czynnością, która zabiera przeciętnie większą część czasu całego pomiaru jest odmierzanie próbki (ilościowo). Odmierzanie może być rozwiązane w dwojaki sposób: można używać próbek o jednakowych ciężarach lub jednakowych objętościach. Każdy z nich ma swoje zalety i wady. Ogólnie można powiedzieć, że dla jednego gatunku ziarna elektryczna pojemność kondensatora w funkcji wilgotności będzie szybciej wzrastała przy stałej objętości niż przy stałym ciężarze próbki. Ważenie próbki jest zawsze dokładniejsze niż odmierzanie objętościowe i prawdopodobieństwo zrównania dokładności leży poza praktycznym zastosowaniem tj. przy próbkach bardzo dużych. Jednak odmierzanie objętościowo skraca czas pomiaru co najmniej do połowy.

KONDENSATOR POMIAROWY

Objętość jego wynosi około 300 cm³ i stanowi on pewnego rodzaju całość, ponieważ tu wkłada się większość pracy fizycznej przy pomiarach.

Wprowadzona próbka przez lejek między okładziny kondensatora spowoduje wychylenie się wskazówki galvanometru do pewnej wartości, która daje wynik od razu lub z odpowiedniej krzywej cechowania. Po odczytaniu usuwa się próbkę z kondensatora przez obrót w lewo gałki opróżniacza. Próbka natychmiast spada do specjalnej szufladki, a opróżniacz automatycznie zamyka od spodu kondensator umożliwiając pomiar następnej próbki.

Celem uniezależnienia się od ewentualnych wpływów pól magnetycznych i ewentualnej korozji, okładziny kondensatora zaprojektowano z blachy mosiężnej, od wewnętrznej strony polakierowanej dla uniknięcia prądów przewodnościowych wilgotnej próbki.

KONDENSATOR KONTROLNY C_b

Jest to kondensator zastępczy kontrolnej próbki, potrzebnej dla ustalenia zawsze tych samych warunków pomiaru. Najlepiej nadaje się do tego celu trimmer ceramiczny obrotowy. Nastawia się go w aparacie 2-zakresowym tak, aby wskazówka na zakresie małych % H₂O wychyliła się do końca skali, przy czym C_{kor} jest bliski krańcowego położenia, natomiast na zakresie następnym — na początkowe działki skali (C_{kor} należy odpowiednio pokreślić). Znaczenie fizyczne takiego nastawienia jest jasne, gdyż kondensator C_b , zgodnie z założeniem teoretycznym, będziemy uważali jako próbkę o zawartości % H₂O, leżącej na granicy 2 zakresów.

KONDENSATOR DODATKOWY C_1

Dołączany jest równolegle do C_1 po przetłoczeniu na zakres większych % H₂O. Przy wzrastającej znacznie pojemności (p — zwiększenie pojemności C_1 o C_1 powoduje zbliżenie rozkładu napięć do średniego z zakresu mniejszych % H₂O, a tym samym stwarza podobne warunki obciążenia obwodu rezonansowego (L_0C').

Krzywa cechowania dla każdego zakresu mimo to będzie inna, gdyż zależy ona od wielu czynników, a szczególnie przy wyższych % H₂O, gdzie między innymi kąt stratności osiąga wartości dość duże.

OBUDOWA I CZĘŚCI ZEWNĘTRZNE

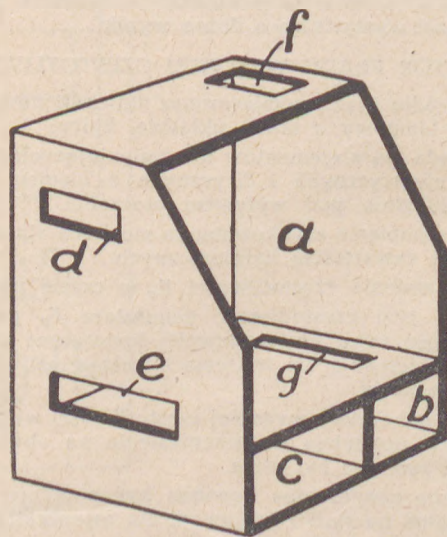
Dla utrzymania w przestrzeni otaczającej układ pomiarowy możliwie jednakowych, nie zmieniających się szybko warunków atmosferycznych oraz dla zabezpieczenia przed kurzem, konieczna jest możliwie szczelna obudowa aparatu. Inny wzgląd bardzo ważny — to usunięcie wpływów pojemności przedmiotów otaczających na pojemność kondensatora pomiarowego. Gabaryt skrzynki musi ograniczać odległość zbliżenia do wielkości dopuszczalnej.

Wpływy pojemności otoczenia byłyby usunięte całkowicie przy zastosowaniu skrzynki np. z blachy aluminiowej, jednak metalowa skrzynka w tym przypadku ma następujące wady:

- a. wprowadza do układu znaczne pojemności i w razie niedokładnego powtórzenia złożenia przyrządu lub zagięcia blachy, wpływy te ulegną zmianie;
- b. metalowa skrzynka będzie szybko wyrównywała chwilowe różnice temperatur wnętrza i otoczenia;
- c. przyrząd wyregulowany lub przeregulowany poza skrzynką — po wstawieniu do skrzynki może zgodnie z punktem a. mieć inną charakterystykę.

Dlatego zdecydowano umieścić całość w szafce drewnianej, pomimo innych wad tego rozwiązania. Dla wyeliminowania paczenia się przewidziano uycieklejki wysuszonej. Ewentualna pozostałość wilgoci powinna z czasem ustąpić się w drzewie na pewnym poziomie, w założeniu, że przyrząd będzie używany w pomieszczeniach na ogół ogrzanych i suchych.

Szafka (rys. 2) stanowi jedną całość i posiada 3 przedziały:



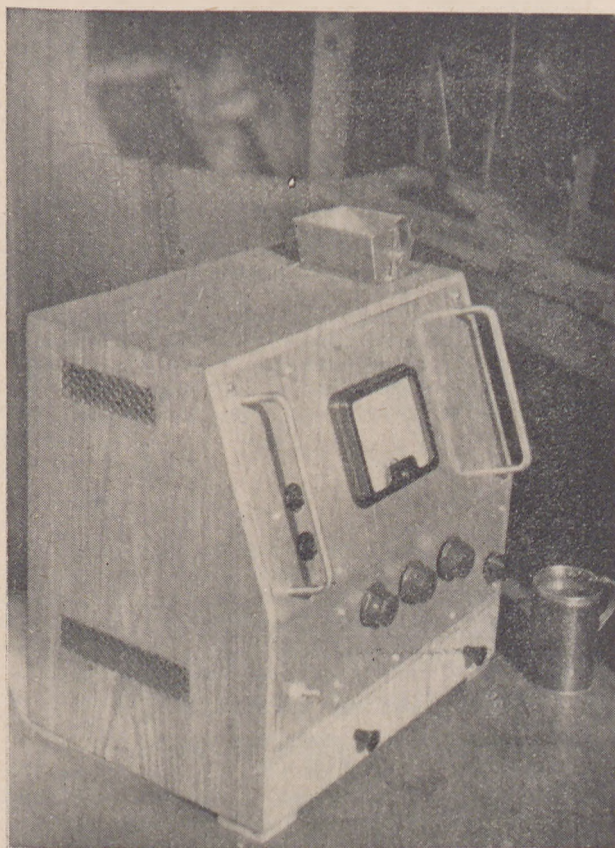
Rys. 2. Szafka aparatu

- a. górny — dla umieszczenia przyrządu,
- b. dolny, prawy — dla szufladki przedmiotowej (próbki po zmierzeniu),
- c. dolny, lewy — dla szufladki większej przeznaczonej na wyposażenie przyrządu jak: instrukcję obsługi, tablice z krzywymi cechowania i sznur sieciowy.

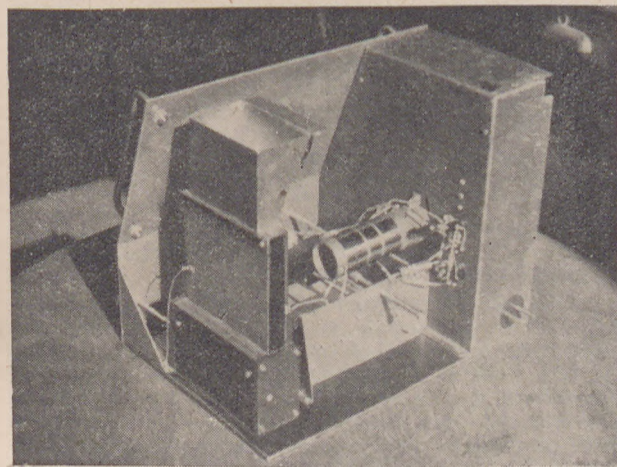
Dla umożliwienia odprowadzania ciepła z zasilacza przewidziano 2 otwory osiatkowane w lewej ścianie

szafki (d i e). Dla obiegu próbki przewidziano w szafce 2 otwory f i g. Ponadto w ścianie tylnej otwory dla wtyczek dopływowych napięcia sieci.

Zmocowanie urządzeń wewnętrznych ze skrzynią przewidziano 4 śrubami; z których 2 z przodu w górnych rogach i 2 od spodu. Przenoszenie aparatu za ucha na płycie czołowej — widoczne na fotografii (rys. 3).



Rys. 3. Widok aparatu od przodu



Rys. 4. Widok wnętrza aparatu od strony układu pomiarowego

Wprowadzanie próbki do kondensatora pomiarowego odbywa się za pośrednictwem specjalnego urządzenia spustowego (fotografia, rys. 5), ustawionego na wierzchu aparatu do otworu f szafki.

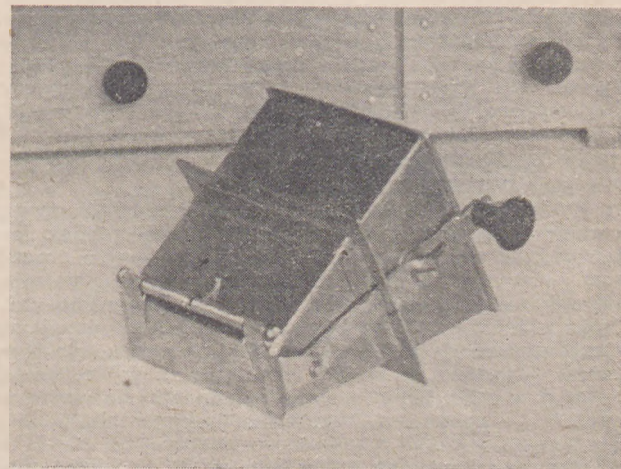
PRZEWIDYWANY SPOSÓB UŻYCIA APARATU

Aparat w całości pokazano na rys. 3 (fotografia).
1. Załączyć sznur zasilający jednym końcem do wystających z tyłu dwóch bolców aparatu, a drugim do kontaktu sieci prądu zmiennego 220V.

2. Wyłącznik główny z lewej strony przechylić w dół na poz. „zał” i odczekać kilka minut dla ustalenia się warunków pomiaru.

3. Przełącznik prawy obrócić w lewo na poz. „Kontrola”.

4. Przełącznik zakresów (środkowy) ustawić, pokręcając nim, na pozycję odpowiadającą spodziewanej wilgotności próbki.



Rys. 5. Widok urządzenia wpustowego od spodu

5. Pokrętkiem lewym oznaczonym „Ustawienie wskazówki” obracać powoli, aż wskazówka woltomierza ustali się na wartości korekcyjnej, podanej u góry na tabelce z krzywą odpowiadającą mierzonej próbce.

6. Pobrać próbkę ziarna specjalnym kubkiem w ilości 100 g i wysypać ją do lejka na wierzchu aparatu.

7. Przełącznik pomiarowy (prawy) obrócić w prawo na poz. „Pomiar”.

8. Nacisnąć pionowo dźwignię spustową lejka aż do oporu i przytrzymać, aż próbka zsyple się do kondensatora, po czym odczytać wielkość wychylenia wskazówki.

9. Zawartość procentową wody odczytać z krzywej dla uzyskanego wychylenia.

10. Obrotem w lewo gałki spustowej (prawa dolna) opróżnić kondensator i obrócić przełącznik pomiarowy na poz. „Kontrola”.

Wskazówka powinna wychylić się na tę samą wartość korekcyjną z tabeli, jak w punkcie 5. Jeżeli wskazówka wychylił się na inną wartość, należy pokrętkiem „Korekcja” (pkt. 5) ustawić ją i pomiar powtórzyć. Pomiar wykonany jest prawidłowo, jeśli wskazówka przed i po właściwym pomiarze ustawia się sama na tej samej „wartości korekcyjnej”.

11. Po zakończeniu serii pomiarów wyłączyć prąd wyłącznikiem głównym (przechylić do góry).

- Uwagi:
- a. W czasie pomiaru nie wstrząsać aparatem.
 - b. Aparat trzymać w pomieszczeniu suchym w temperaturze pokojowej.
 - c. Co 1/2 roku, zależnie od ilości i warunków pomiarów aparat wewnątrz odkurzyć, przedmuchać go silnym strumieniem powietrza.

PRÓBY APARATU

Dla przeprowadzenia pierwotnego skalowania przyrządu potrzebne są następujące przedmioty:

a. materiał, dla którego ma być sporządzona skala w próbkach co najmniej 0,5 kilogramowych o różnej wilgotności naturalnej.

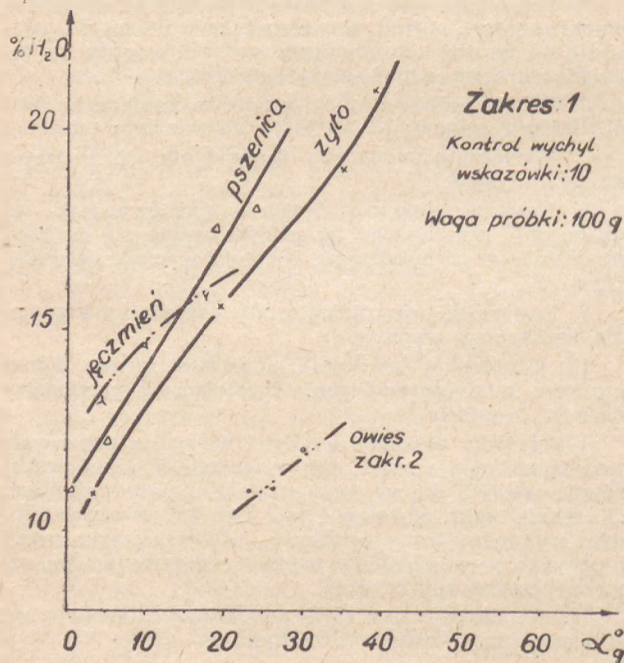
b. urządzenie do bezwzględnego pomiaru zawartości wody w próbkach używanych do skalowania, względnie urządzenie do określania zawartości wody metodą konwencjonalną, tj. uznaną powszechnie za wiarogodną.

Ad a. Próbkę różnych ziarn zbożowych oraz nasion oleistych i strączkowych otrzymano na skutek pisemnego zapotrzebowania Dyrekcji Zakładu Budowy Elek-

trycznych Przyrządów Pomiarowych Politechniki Warszawskiej z Państwowych Zakładów Hodowli Roślin i Państwowych Gospodarstw Rolnych różnych miejscowości w kraju. Ponadto wykorzystano małe próbki z Giełdy Zbożowo-Towarowej, Laboratorium Centralnego Zarządu Przemysłu Fermentacyjnego i z Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego.

Ad b. Dla porównywania użyto wypożyczoną z Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej półautomatyczną suszarkę firmy „Brabender” w wykonaniu najnowszym. Suszarka zaopatrzona jest w termoregulator i wbudowaną wagę analityczną, wyskalowaną w % H_2O . Sposób (tj. czas suszenia i temperaturę) przyjęto konwencjonalny, międzynarodowy: zmieszoną na grysik i zważoną próbkę suszono w temperaturze $130^{\circ}C$ w ciągu jednej godziny, a następnie ważono w celu oznaczenia zawartości wody bezpośrednio w %.

Próbki ziarna zamknięte szczelnie w słoikach mogą zachować jednakową wilgotność przez parę tygodni. Jeżeli jednak ziarno ulega fermentacji czy innym procesom zmieniającym jego strukturę wewnętrzną, zmienia się również jego ciężar właściwy, stan powierzchni itd. Zmiany te wpływają na wyniki pomiarów metodami elektrycznymi. Próbkę do pomiaru przyrządem elektrycznym odważano na wadze technicznej z dokładnością ca 0,1 g, w ilości 100 g i wsypywano do lejka na wierzchu aparatu — zgodnie z instrukcją. Przyjęto zakres „1” dla pomiarów ziarna o wilgotności większej niż 10–11% i ustawienie kontrolne wskazówki = 10° podziałki górnej galwanometru. Wykresy cechowania aparatu dla jęczmienia, owsa, pszenicy i żyta przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Krzywa skalowania aparatu przy wadze próbek równej 100 gr

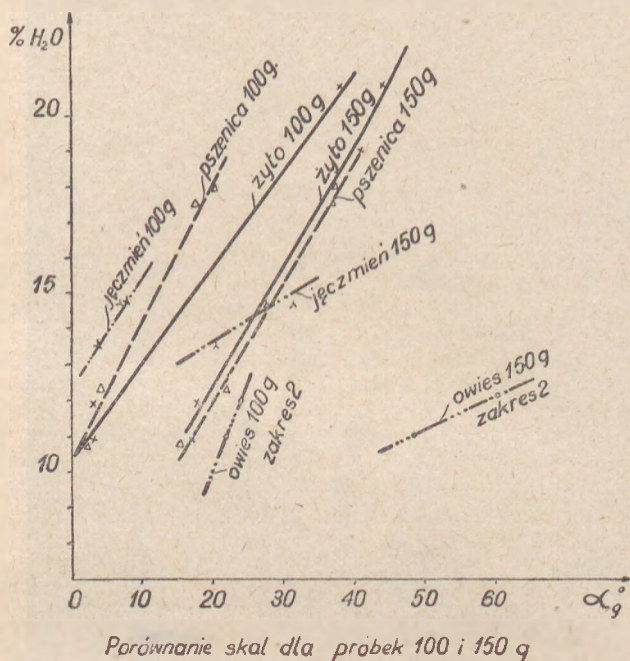
Z uzyskanych na rys. 6 krzywych można wyciągnąć wniosek, że przyjęty dla pomiarów wygodny ponieważ ciężar próbki 100 g okazał się za mały i praktyczna dolna granica zakresu „1” obejmuje zawartość powyżej 12% H_2O . Próbkę o ciężarze 100 g zajmują około połowy czynnej przestrzeni kondensatora pomiarowego. Wobec tego przeprowadzono pomiary równoległe na próbkach 100 g i 150 g i wyniki zestawiono wykreślić na rys. 7.

Wykazy zależności % H_2O w funkcji wychYLENIA wskazówki galwanometru (α) dla próbek 150 g są zawarte w dogodniejszej części skali zarówno dla żyta i pszenicy, jak i dla jęczmienia.

Z wyników pomiarów wyciągnięto jeszcze inne wnioski, a mianowicie, że dla należytego wyskalowania przyrządu potrzebna jest znajomość bliższych danych ziar-

na, to znaczy nie tylko jego odmiana, ale i warunki w jakich ziarno było przechowywane przed pobraniem próbki. W przeciwnym razie, opierając skalę prototypu aparatu na kilku chociażby równomiernie rozłożonych punktach wykresu sporządzonego dla zboża nieznanego, można później popełniać błędy w pomiarach zbóż normalnych.

Prawdopodobnie najdogodniej byłoby przeprowadzać skalowanie przyrządu (względnie serii przyrządów) przy bliższej współpracy z ośrodkami zbiorczymi danego ty-



Rys. 7. Przebiegi krzywych skalowania aparatu przy wadze próbek 100 gr i 150 gr.

pu ziarna, ponieważ mają one do dyspozycji ziarna o różnej wilgotności i personel może udzielić odpowiednich rzeczowych wyjaśnień w sprawach, w których elektryk nie jest dostatecznie poinformowany.

POMIARY WILGOTNOŚCI

Przyrząd, jak to przewidziano w założeniu dla szybkich pomiarów, może być używany bez wagi, a jedynie przy użyciu kubka do odmierzania ziarna. Przeprowadzono próby w ten sposób, że nabierano kubkiem zboże (jęczmień i owies) wprost z worka i lekkim poziomym wstrząśnięciem doprowadzano poziom ziarna równo z krawędziami kubka. Wyniki uzyskano pozytywne przy 3 osobach pobierających próbki. Różnice wychyleń nie przekraczały $0,5^{\circ}$, tzn. $1/60$ część skali, co prawie odpowiada dokładności pomiarów z wagą. Błąd wyrażony w % H_2O w środkowym przedziale zakresu z tego powodu nie przekracza $0,25\%$.

Jednak w laboratorium, gdzie dysponuje się małymi próbkami, przeważnie w butelkach, nie należy stosować pobierania próbek o stałej objętości, a tylko o stałym ciężarze. Przeprowadzone ważenia próbek nasypywanych z różnej wysokości, lecz przy tej samej objętości, wykazały różnice do paru procent ciężaru zależnie od sposobu nasypywania ziarna do kubka. Dlatego też w ogóle nie należy stosować nasypywania ziarna do kubka przy pobieraniu prób o stałej objętości.

Przy pomiarach próbek ważonych posługiwanie się wytarowanym kubkiem jest bardzo wygodne, gdyż łatwo nim wysypywać próbkę do aparatu. Dla orientacji warto pamiętać, że ciężar jednego zdrowego ziarna żyta lub pszenicy wynosi około 45 mg — stąd wynika praktycznie możliwa dokładność ważenia. Pożądana jest dokładność ważenia do trzech ziarn, gdyż od pięciu ziarn wzwyż różnica wychyleń zaczyna być przy wilgotniejszym ziarnie dostrzegalna. Dla ziarn lekkich oczywiście dokładność taka nie obowiązuje.

LITERATURA

1. O. SPENGLER, W. MATTHIES, F. TÖDT — Die Wasserbestimmung von Trocken u. Zuckerschnitzeln durch Schnellmethoden, insbesondere durch Messung der Dielektrizitätskonstanten. — Zeitschrift des Vereins der deutschen Zucker-Industrie, 84 Band, 1934 r. Technischer Teil; strona 941.
2. D. BECKER — Die automatische Wassergehaltskontrolle von getrockneten Schnitzeln. Zentralblatt für die Zuckerindustrie, 1939, Nr 16; strona 354.
3. W. W. ANDREJEW — Primienienije elektrowłagomierow dla opriedielienija właznosti lnomatieriałow. Sprawozdanie N.I.I.L.W. 1937 r.
4. S. A. KOTKOW — Razrabotka mietoda bystrogo izmierienija dielektriczieskoj - postojannoj. Moskovskij Torfianoj Institut, 1935 r.
5. TARCHANOW — Bystryj mietod opriedielenija właznosti nieftiej. Sprawozdanie C.I.A.T.J.M. (Centralny Instytut Olejów Lotniczych), 1936 r.
6. N. B. WAGRAFTIK, W. A. GOŁUBCOW, N. N. STIEPANIENKO. Elektrizieskij mietod opriedielenija właznosti nieftoproduktow. Wyd. 1947 r.

СОДЕРЖАНИЕ

Автором указано, что метод определения влажности хлебных зерен и иных сыпучих тел, основанный на измерении их диэлектрической постоянной, быстро дает результаты — в противоположность иным методам, применяемым в лабораториях.

Проведена классификация сыпучих тел с точки зрения применения к ним электрического метода измерения.

Приведены примеры применения метода диэлектрической постоянной к лабораторным определениям, а также к автоматическому контролю и электрической регулировке сушилки.

Проанализированы разнообразные измерительные системы и обоснована избранная схема конструкции прототипа прибора.

Описаны и проанализированы основные элементы, входящие в состав аппарата, по отношению к его идейной схеме и практическому употреблению.

Указан способ пользования аппаратом при определениях влажности; приведены также результаты, полученные при пробных испытаниях; указан способ определения шкалы прибора.

Приложены: схемы прибора, 3 фотографии и 2 диаграммы, дан перечень литературы предмета.

RÉSUMÉ

La méthode de mesure de l'humidité des blés et des matières friables, basée sur le principe du mesurage diélectrique, donne des résultats prompts contrairement aux autres méthodes, appliquées dans les laboratoires.

Les genres des matières friables furent caractérisés au point de vue de la méthode du mesurage électrique.

On a donné des exemples d'application de la méthode diélectrique aux mesures du laboratoire, du contrôle automatique et au procès de la sécherie.

On a exécuté l'analyse des possibilités du mesu-

rage et on a motivé le choix du schéma pour la réalisation du prototype de l'appareil.

On a décrit et analysé les éléments généraux respectifs de l'appareil, relativement à son schéma idéologique et l'application pratique.

On a donné le mode d'usage de l'appareil aux mesurages et les résultats des essais qui ont été exécutés, aussi que les conclusions relativement au marquage de l'appareil.

Le travail a été complété par le schéma de l'appareil: (3 photographies, 2 diagrammes) et la bibliographie.

Uwagi o olejach smarnych ze szczególnym uwzględnieniem olejów turbinowych

STRESZCZENIE

Omówiono ogólnie teorię smarowania oraz otrzymywanie i własności smarów. Szczegółowiej omówiono warunki pracy olejów turbinowych, wymagania im stawiane (normy PKN, radzieckie i niemieckie) oraz starzenie się ich. Na podstawie danych laboratoryjnych omówiono zmiany zachodzące w olejach już po przepracowaniu jednej kampanii cukrowniczej. Podano zestawienie olejów świeżych i używanych z jakimi pracują cukrownie. Na zakończenie podano uwagi o chronieniu oleju turbinowego przed zbyt szybkim starzeniem się

ROLA SMARÓW I WAŻNIEJSZE KRYTERIA ICH OCENY

Zadaniem smaru jest zmniejszenie tarcia pomiędzy ruchomymi a nieruchomymi częściami maszyn. Na pokonanie tarcia zużywa się bardzo dużo energii; dla zmniejszenia tych strat stosuje się od bardzo dawna smarowanie części trących się.

Trące się o siebie powierzchnie metaliczne smaruje się taką substancją, której tarcie wewnętrzne między cząsteczkami jest znacznie mniejsze aniżeli tarcie między tymi powierzchniami. Substancja smarująca powinna przylegać do powierzchni metalicznej, przy czym tworzą się nowe powierzchnie tarcia wewnątrz tej substancji. Dlatego od dobrego smaru wymaga się niskiego tarcia wewnętrznego, dobrej przyczepności do metali, prócz tego winien on posiadać zdolność utrzymywania się dostatecznie grubą warstwą na powierzchniach smarowanych przy ciśnieniach panujących w miejscu tarcia.

Do końca XIX wieku technika smarowania była tylko kwestią rutyny i nie wychodziła poza ramy empiryki. Po licznych badaniach zarówno teoretycznych, jak i praktycznych, stosowanie smarów i ich produkcja weszły na drogę naukową.

Najdawniej znanymi smarami były tłuszcze zwierzęce i roślinne. Jako kryterium oceny smaru przyjmowano wtedy wyłącznie ekonomię jego zużycia. Wraz z rozwojem przemysłu i odkryciem ropy naftowej tanie oleje mineralne wyparły stosowane do tej pory tłuszcze zwierzęce i roślinne. Dzięki taniości i chemicznej odporności okazały się one wygodniejsze w użyciu.

Jak zaznaczono wyżej, wewnętrzne tarcie oleju jest zasadniczą miarą jakości oleju. *Lepkość*, inaczej tarcie wewnętrzne cieczy, jest to właściwość, która sprawia, że przy przesuwaniu względem siebie dwóch nieskończenie blisko leżących warstewek cieczy, powstaje opór. Różni się lepkość: 1) *bezwzględna*, która może być: a) *dynamiczna* i b) *kinematyczna*, 2) *względna*, konwencjonalną (umowną). W praktyce oznacza się zazwyczaj lepkość względną, mierząc szybkość wypływu badanej cieczy w stosunku do szybkości wypływu cieczy o známym tarcu wewnętrznym np. wody.

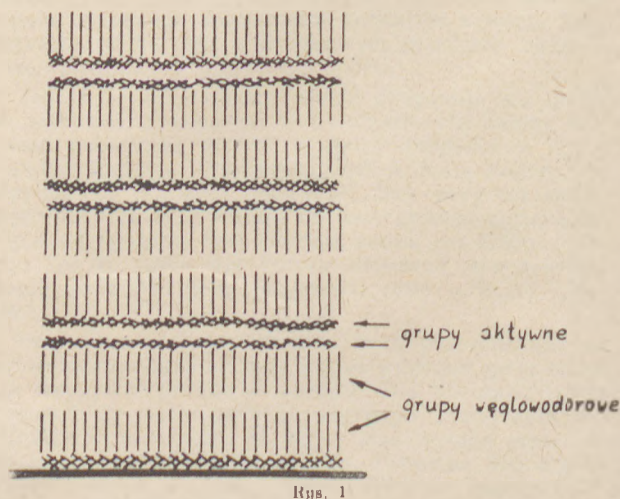
Oprócz lepkości (wiskozy) ważnym czynnikiem jakości smaru jest jego *zdolność przylegania*, tworzenia cienkiej błonki na powierzchni metalicznej, czyli tak zwana „*smarność*”. Tym terminem określa się sumę

wszystkich własności, w rezultacie których w jednakowych warunkach pracy i przy tej samej lepkości otrzymuje się różne współczynniki tarcia dla powierzchni metalicznych. Im mniejszy jest współczynnik tarcia przy danej lepkości smaru, tym większa jest jego „smarność”.

Oleje tłuszczowe mają na ogół wyższą „smarność” od olejów mineralnych.

ZJAWISKA ZACHODZĄCE NA POWIERZCHNI SMAR-METAL WEDŁUG LANGMUIRA

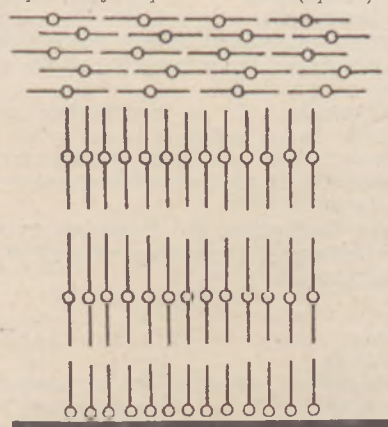
Zjawiska na powierzchni smar-metal tłumaczy się za pomocą teorii Langmuira: cząsteczki smaru wskutek wzajemnego przyciągania z cząsteczkami metalu układają się w przestrzeni w pewien określony sposób. Na przykład smar tłuszczowy orientuje się w przestrzeni tak, że grupy aktywne jak $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ itp. zostają uszeregowane w kierunku metalu, a grupy węglowodorowe w stronę przeciwną. Przy grubszej wielomolekularnej warstwie, cząsteczki układają się w ten sposób, że wiążą się ze sobą grupy aktywne, o trwalszym wiązaniu, i grupy węglowodorowe, o mniej trwałym wiązaniu. W rezultacie powstaje szereg warstw, przedstawiony na rysunku 1.



Nieaktywne węglowodory, czyli oleje mineralne też podlegają siłom wzajemnego przyciągania i układają się

w określony sposób w przestrzeni, ale tworzą mniej silnie zorientowane warstwy.

Przy ruchu tarcie zachodzi między rodnikami słabiej związanymi ze sobą, w przypadku podanym na rys. 1 między rodnikami węglowodorowymi. Według innych autorów takie uwarstwienie jest tylko w stanie spoczynku, a w przypadku ruchu szereg molekuł, pozostających w większej odległości od powierzchni metalu, układa się równoległe do kierunku ruchu i w tym przypadku zmniejszenie tarcia tłumaczy się ślizganiem się molekuł, zorientowanych w jednym kierunku (rys. 2).



Rys. 2.

· ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY SKŁADEM SMARÓW I NATURĄ CHEMICZNĄ ICH SKŁADNIKÓW A WŁASNOŚCIAMI FIZYCZNYMI SMARÓW

Prawa, łączące własności chemiczne i własności smarne nie są jeszcze ustalone. Na podstawie doświadczeń stwierdzono:

1. wiskoza wzrasta wraz z ciężarem cząsteczkowym,
2. składniki alifatyczne mają niską wiskozę,
3. węglowodory alifatyczne o łańcuchach rozgałęzionych posiadają lepsze własności smarujące,
4. węglowodory cykliczne są głównym czynnikiem wzrostu wiskozy,
5. w węglodorach cyklicznych wzrasta wiskoza wraz z ilością powiązanych ze sobą członów,
6. składniki aromatyczne są złymi smarami, ale mają cenną własność tworzenia trwałych błonek, dlatego nie należy ich całkowicie usuwać ze smarów,
7. redukcja węglodorów aromatycznych do hydrowęglodorów polepsza wiskozę,
8. wprowadzenie łańcuchów bocznych (szczególnie $-\text{CH}_3$) polepsza wiskozę,
9. obecność w łańcuchu bocznym podwójnego wiązania obniża wiskozę.

Znajomość tych czynników spowodowała szybki rozwój racjonalnej produkcji smarów.

OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI WAŻNIEJSZYCH GRUP OLEJÓW MINERALNYCH

Oleje mineralne są to produkty destylacji węgla kamiennego, brunatnego, łupków bitumicznych i głównie ropy naftowej. Oleje mineralne są mieszaninami węglodorów, przy czym skład ich zależy od pochodzenia surowca, od warunków destylacji itp. Oleje te wrzą i krzepną w szerokich granicach temperatury. Mogą wytrzymywać wyższe temperatury, niż oleje tłuszczowe, i w porównaniu z nimi są bardziej chemicznie odporne, nie atakują części miedzianych, nie zmydlają się, prawie nie zawierają kwasów organicznych, trudno się utleniają i nie jełczeją.

Sposób destylacji ma olbrzymi wpływ na jakość otrzymywanych produktów. Wskutek ogrzewania występują stopniowo głęboko idące zmiany w budowie węglodorów. Odłączają się: wodór i węglowodory o mniejszym łańcuchu. Wysokowrzące produkty zostają stopniowo przeprowadzone w niżej wrzące, w związku z tym idzie spadek lepkości, co obniża wartość produktu jako smaru.

Oleje mineralne, otrzymywane za pomocą suchej destylacji węgla kamiennego i brunatnego mają małe zastosowanie jako smary (do osi wagonowych itp.). Odróżniają się od olejów mineralnych z ropy naftowej zawartością fenoli, wyższym ciężarem właściwym (powyżej 1,0) i niską wiskozą.

Za pomocą destylacji węgla w niższych temperaturach (około 500°) można otrzymać dwa razy większą wydajność smoły, z której wyprodukowane oleje mineralne nie ustępują olejom z ropy naftowej.

Oleje mineralne z ropy naftowej otrzymuje się przez destylację frakcjonowaną pod próżnią i z parą wodną. Frakcja wrząca od 300° wzwyż pod normalnym ciśnieniem jest surowcem do otrzymywania smarów. Produkt ten poddaje się drugiej destylacji frakcjonowanej. Otrzymane w ten sposób oleje lekkie służą do fabrykacji olejów specjalnych, jak turbinowych, transformatorowych itp.

Na ogół destylaty stosuje się rzadko jako smary, gdyż zawierają one tlen, związki siarki, kwasy organiczne, woski, asfalty itp. Dla uwolnienia się od tych substancji poddaje się destylaty rafinacji. Rafinacja polega na powtórnej destylacji, na traktowaniu oleju mineralnego kwasem siarkowym o 66°Bé lub oleum, następnie na neutralizacji za pomocą 10-procentowego NaOH i wymywaniu wodą. Tak otrzymany olej przesącza się przez ziemię odfarbiającą i suszy się za pomocą przepuszczania przez niego powietrza.

Dla otrzymywania poszczególnych frakcji z ropy naftowej oprócz metody destylacyjnej istnieje metoda ekstrakcji selektywnymi rozpuszczalnikami. Metoda ta zastępuje niewygodne rafinowanie za pomocą H_2SO_4 . Ropę naftową poddaje się najpierw wstępnemu oczyszczaniu, przepuszczając ją przez ziemię aktywne, potem działa się na nią selektywnymi rozpuszczalnikami, jak fenol, eter dwuetylowy. Frakcjonowanie odbywa się przez działanie w stanie płynnym pod dużym ciśnieniem: butanu, propanu oraz metanu. Strącają się najpierw produkty asfaltowe, potem substancje żywiczne, oleje ciężkie, w końcu oleje coraz lżejsze — w miarę jak wzrasta ciśnienie metanu.

Smary można również otrzymywać na drodze syntetycznej z gazu wodnego, tzn. z CO i H_2 (metoda Fischera i Tropscha). Mieszaninę gazów ogrzewa się do 170—250° pod ciśnieniem 1—1,5 at w obecności Fe lub Ni, uaktywnionych tlenkiem chromu, kobaltu lub cynku. Tworzy się mieszanina węglodorów nasyconych i olefin. Skład otrzymanego produktu zależy od stosunku CO i H_2 , od temperatury, ciśnienia i katalizatora. AlCl_3 ułatwia polimeryzację olefin i pozwala na otrzymanie bardzo dobrych olejów smarnych.

Syntezę można przeprowadzać również częściowo przez uwodornienie węgla kamiennego, brunatnego, ciężkich olejów naftowych, pozostałości po krackingu nafty, smoł węglowych, którym nadaje się w ten sposób własności pożądane dla smarów. Uwodornienie węgla przeprowadza się w następujących warunkach: węgiel zmieszany z taką wagową ilością oleju ciężkiego (destylującego powyżej 320°) i katalizatorem (Mo, Sn). Temperatura reakcji 410—460°, ciśnienie wodoru 200—300 at. Smary w ten sposób otrzymane mają doskonałe własności.

OLEJE TURBINOWE: WARUNKI ICH PRACY W TURBOZESPOŁACH, OCENA ICH WARTOŚCI I NORMY

Olej turbinowy służy w turbozespole do smarowania łożysk i ich chłodzenia, do smarowania regulatorów i ewentualnie do przekładni zębatych. Specjalne warunki pracy oleju, jak: silny ruch oleju, ciągłe stykanie się z metalem i powietrzem, jak również z parą wodną, duże zmiany temperatury, duża powierzchnia styku z metalem i powietrzem, czasem występowanie prądów błądzących — powodują silne utlenianie i zmiany w oleju, w związku z tym oleje turbinowe muszą być odporne na takie warunki pracy. Niewłaściwy lub brudny olej może wywołać ciężkie uszkodzenie turbozespołu. Używa się więc tylko wysoko rafinowanych

olejów mineralnych. Olej winien być jasny, przezroczysty, bez żadnych zawiesin. Nie może zawierać kwasów mineralnych, tłuszczów, wosków, asfaltów twardych, nie może się starzeć szybko, tworzyć emulsji z wodą, pęcić się; w ogóle musi odpowiadać normom, ustalonym przez Polski Komitet Normalizacyjny.

Jeśli olej zawiera wolne kwasy mineralne lub zasady, co wykaże ługowanie oleju z wodą ze wskaźnikami takimi jak oranż metylowy lub fenolofaleina, należy go odrzucić, gdyż wskazuje to na złą rafinację.

Zawartość tłuszczów można wykazać przez ogrzewanie oleju w 250° ze sproszkowanym NaOH w ciągu 15 minut. W obecności kwasów tłuszczowych występuje pienienie, a po ostudzeniu powstaje galaretowata masa. Tworzenie galarety bez pienienia wskazuje na obecność wosków.

Zawartość asfaltów twardych można wykazać przez rozpuszczenie próbki w benzynie normalnej (tzn. o ciężarze właściwym 0,695 do 0,705); po 24 godzinach wytrącony osad wskazuje na obecność asfaltów.

Olej powinien zawierać mało związków nienasyconych, gdyż są one nieodporne na starzenie. Jako sprawdzian stosuje się wytrącanie oleju ze stężonym H₂SO₄, przy czym wzrost objętości kwasu nie powinien przekraczać 12%.

Olej turbinowy musi być odporny na emulgowanie, z uwagi na możliwość stykania się z wodą i parą wodną, w przeciwnym przypadku źle przebiega smarowanie. Oznaczenie odporności na emulgowanie wykonywa się, przepuszczając parę wodną przez 20 ml oleju, a kiedy wytworzona emulsja zajmie objętość podwójną, mierzy się czas rozdzielania się dwóch warstw: wody i oleju. Większa różnica między ciężarem właściwym oleju i wody przyspiesza rozdzielanie się tych dwóch składników. Tak samo niezbyt wysoka wiskozja sprzyja rozdzielaniu się oleju i wody.

Jeśli chodzi o lepkość, to właściwie należałoby używać do turbozespołu trzech różnych olejów: rzadkiego do części regulatora, lepkiego do łożysk i jeszcze bardziej lepkiego do przekładni zębatych. Ponieważ jest to niemożliwe, więc przeciętnie stosuje się oleje o lepkości 2,5 — 4,0°E do turbin bez przekładni zębatych i 4,0—7,0° Englera do turbin z przekładnią. Wiskozja jest zależna od temperatury. Wymaganiom niskiej lepkości dla łożysk i wysokości dla przekładni zębatych odpowiada olej, którego zależność lepkości od temperatury daje stromą linię na wykresie, gdyż wtedy wyższa temperatura przy łożyskach powoduje odpowiednio niższą lepkość, podczas gdy przy przekładni zębatej lepkość takiego oleju będzie wystarczająco wysoka.

Zawartość popiołu, a szczególnie popiołu alkalicznego jest szkodliwa, gdyż prowadzi do powstawania mydeł i w rezultacie do tworzenia się trwałych emulsji.

Oznaczenie liczby zesmalania pozwala na przewidywanie tego, jakim zmianom ulegać będzie olej w warunkach jego pracy w turbinie. Oznaczenie to przeprowadza się przez utrzymywanie próbki oleju w temperaturze 120° przez 50 godzin, po czym oznacza się ilość utworzonych substancji smolistych, rozpuszczalnych w alkoholowo-wodnym roztworze NaOH.

Polski Komitet Normalizacyjny podaje następujące normy dla olejów turbinowych:

	I	II	III
lepkość w temp. 50° w °E	2,8-4	4-5	6-8
temperatura zapłonu °C	170	180	190
temperatura krzepnięcia °C	5	5	5
zawartość popiołu nie więcej %	0,01	0,01	0,01
zawartość wody i zanieczyszczeń	nie zawiera		
odporność na emulgowanie w sek.	180	180	180
liczba kwasowa mg KOH/g nie więcej	0,1	0,1	0,1
odczyn wyciągu wodnego	o b o j e t n y		
liczba zesmalania w % nie więcej	0,2	0,25	0,3
liczba kwasowa po ogrzaniu mg KOH/g nie więcej	0,6	0,6	0,6

Olej I używa się do turbin bez przekładni zębatych. Olej II używa się do turbin z przekładniami zębatymi. Olej III używa się do turbin z przekładniami zębatymi w przypadkach przewidzianych instrukcją fabryczną.

Opakowanie oleju turbinowego znaczono jest:

- dla typu I — Olturbin 3
- dla typu II — Olturbin 4
- dla typu III — Olturbin 6.

Według Aschera (1) dobry olej powinien posiadać następujące własności:

- zawartość kwasów — 0,01 do 0,15% SO₃
- ciężar właściwy (15°) — 0,850 do 0,900
- wiskozja w temp. 50° — 2,5 do 3,0°E
- zawartość siarki — 0
- zawartość popiołu — poniżej 0,01%
- liczba zesmalania — nie wyższa niż 0,1% w benzynie normalnej żadnej pozostałości
- obecność olejów tłuszczowych i mydła niedopuszczalna.

Normy niemieckie (2) są łagodniejsze od danych Aschera, różnią się od polskich norm tylko wartościami liczby kwasowej, która nie może przekraczać 0,05 mg KOH/g, i wartością liczby zesmalania, która nie może przekraczać 0,1%.

W Związku Radzieckim (3) używa się trzech gatunków olejów turbinowych, zależnie od budowy turbiny. Normy są następujące:

	I	II	III
wiskozja w temp. 50°	2,9-3,2°E	3,5-4,5°E	7,5-8,0°E
temp. zapłonu nie niżej	180°	180°	195°
temp. krzepnięcia nie niżej	-15°	-10°	—
przezroczystość w temp.	0	0	0
liczba kwasowa mg KOH/g nie więcej	0,04	0,04	0,05
zawartość wody nie więcej	0,005%	0,005%	0,004%
próbna natronowa	2	2	2
szybkość rozdzielania emulsji	8 minut	8	8 *
zawartość zanieczyszczeń	0	0	0
odczyn wyciągu wodnego	o b o j e t n y		

Badanie na przezroczystość polega na tym, że produkt ochłodzony w probówce do 0° powinien pozostać przezroczysty.

Próba natronowa polega na gotowaniu mieszaniny równych objętości roztworów NaOH o gęstości 0,1°Be i oleju w przeciągu trzech minut w probówce o średnicy 15 mm, odstaniu się całkowitym w temperaturze 80° i na sprawdzeniu łatwości czytania przez dolną warstwę. Jeśli można odczytać małe litery przez tę warstwę, to wynik określa się 1 stopniem, jeśli duże litery — 2 stopniami, jeśli nie można wcale odczytać liter, to stopień oczyszczenia oleju uważa się za niezadowalający.

STARZENIE SIĘ OLEJÓW TURBINOWYCH ORAZ DOPUSZCZALNE GRANICE ZMIAN ICH WŁASNOŚCI

Oleje turbinowe podczas ciągłej pracy w wyżej wymienionych warunkach, pomimo swojej odporności chemicznej, zmieniają stopniowo swoje własności, to znaczy starzeją się. Proces starzenia się polega na polimeryzacji i na utleniającym działaniu tlenu powietrza w podwyższonej temperaturze wobec metali, wody i ewentualnych zanieczyszczeń, które odgrywają rolę katalizatorów. W wyniku procesu starzenia powstają kwasy organiczne wolne i związane oraz ciała o charakterze asfaltów. Te ciała są na ogół mało rozpuszczalne w oleju i po przekroczeniu granicy rozpuszczalności zaczynają się wydzielać z oleju w postaci osadów i mułu. W używanym oleju wzrasta więc stopniowo liczba kwasowa, wzrasta wiskozja. Po dłuższym czasie używania zmniejsza się odporność na emulgowanie, olej zaczyna się pęcić i z początku dobrze oddzielający się od wody olej zaczyna dawać trwałą emulsję. W używanym oleju wzrasta również zawartość popiołu, co następuje z kilku przyczyn: wskutek tarcia mogą się do niego dostawać części metaliczne, wskutek stykania się oleju z wodą olej przejmując sole w niej rozpuszczone, poza tym przy złe zabezpieczonym zbiorniku może się do niego dostawać pył i kurz.

Ascher (1) podaje tablicę, uwidoczniającą, w jaki sposób zmienia się olej w czasie używania (tablica 1). Można powiedzieć, że najlepiej przechowują się oleje o niskim ciężarze właściwym i odpowiednio wysokiej wiskozji.

Iwanow (4) podaje następujące przykłady olejów nowych i używanych (tablica 2).

T a b l i c a 1

	Ciężar własc.	Temp. zapłonu	Temp. palenia	Wiskoza w 50°	Kwas ° SO ₂	Popiół	Liczba zesmal.
ol. świeży	0,905	186	214	2,64	0,002	—	—
po 800 godz.	0,908	186	214	2,74	0,012	—	—
ol. świeży	0,880	225	256	4,2	0,004	—	—
używany	0,884	225	256	4,37	0,010	—	—
ol. świeży	0,932	181	229	4,3	0,136	0,068	—
po 2500 godz.	0,933	—	237	6,1	0,600	0,017	—
w okr. u-ojny							
ol. świeży	0,928	163	—	3,81	0,021	0,018	0,76
po 3400 godz.	0,932	166	—	4,12	0,132	0,016	1,84

T a b l i c a 2

	Ciężar własc.	Asfalty	Popiół	Wiskoza	Liczba zmydlania
ol. świeży	0,873	—	—	2,9	—
po 16 000 godz.	0,882	0,065	0,024	3,2	6,11
ol. świeży	0,899	—	—	6,4	—
po 1/2 roku	0,907	0,063	0,001	7,9	0,39

Proces starzenia się wpływa na obniżenie sprawności smarowania. Dla uniknięcia w turbozespołe zaburzeń, wywołanych przez zestarzały smar, różni autorowie podają granice dopuszczalne, po przekroczeniu których olej należy wymienić na nowy: Baum (5) podaje granicę liczby kwasowej 3 mg KOH/g i liczby zmydlania 6 mg KOH/g, Kraft (6) podaje granicę liczby kwasowej 0,6 do 0,8 mg KOH/g, Łosew (3) ustala granicę kwasowości na 1,5 mg KOH/g.

Centrala Przemysłu Naftowego w Polsce, opierając się na danych z literatury rosyjskiej i niemieckiej, ustaliła następujące granice dopuszczalne, po przekroczeniu których olej należy wymienić:

- odporność na emulgowanie — do 360 sek
- liczba kwasowa — do 3 mg KOH/g
- liczba zmydlania — do 6 mg KOH/g
- liczba smołowa — do 1%
- zawartość popiołu — do 0,05%
- zawartość asfaltów twardych — do 0,001%.

Liczb tych nie należy rozumieć w ten sposób, by przekroczenie ich zagrażało bezpośrednio bezpieczeństwu; zostały one dla pewności ustalone stosunkowo ostro, aby zabezpieczyć się do zaburzeń w ruchu.

Zestawienie wyników analizy z obserwacjami, co do zachowania się oleju w ruchu, może pozwolić na opiniowanie o dalszej jego przydatności.

WYNIKI BADANIA PRÓB OLEJÓW TURBINOWYCH, ZEBRANYCH W 1947 r. W CUKROWNIACH POLSKICH

Wśród olejów turbinowych naszych cukrowni, zebranych w 1947 r. przez Instytut Cukrownictwa, próbkami tego samego oleju sprzed kampanii i po kampanii nadesłało niestety tylko 15 cukrowni. Olejów świeżych, nieużywanych nie da się porównać z olejami pracującymi po kilka lat, gdyż pochodzenie ich jest różne. Do mi po 1939 r. były w użyciu oleje polskie jak również zagra-

niczne, w okresie okupacji — niemieckie, po wojnie — oleje z C.P.N. Trudno w takich warunkach znaleźć cyfry porównywalne. Dlatego też podamy tylko rezultaty analiz olejów nadesłanych przez wyżej wspomniane 15 cukrowni.

W nadesłanych próbkach oznaczano: wiskozę, ciężar właściwy, temperaturę zapłonu, liczbę zesmalania, kwasowość i odporność na emulgowanie. Wszystkie analizy przeprowadzane były ściśle według przepisów Polskiego Komitetu Normalizacyjnego.

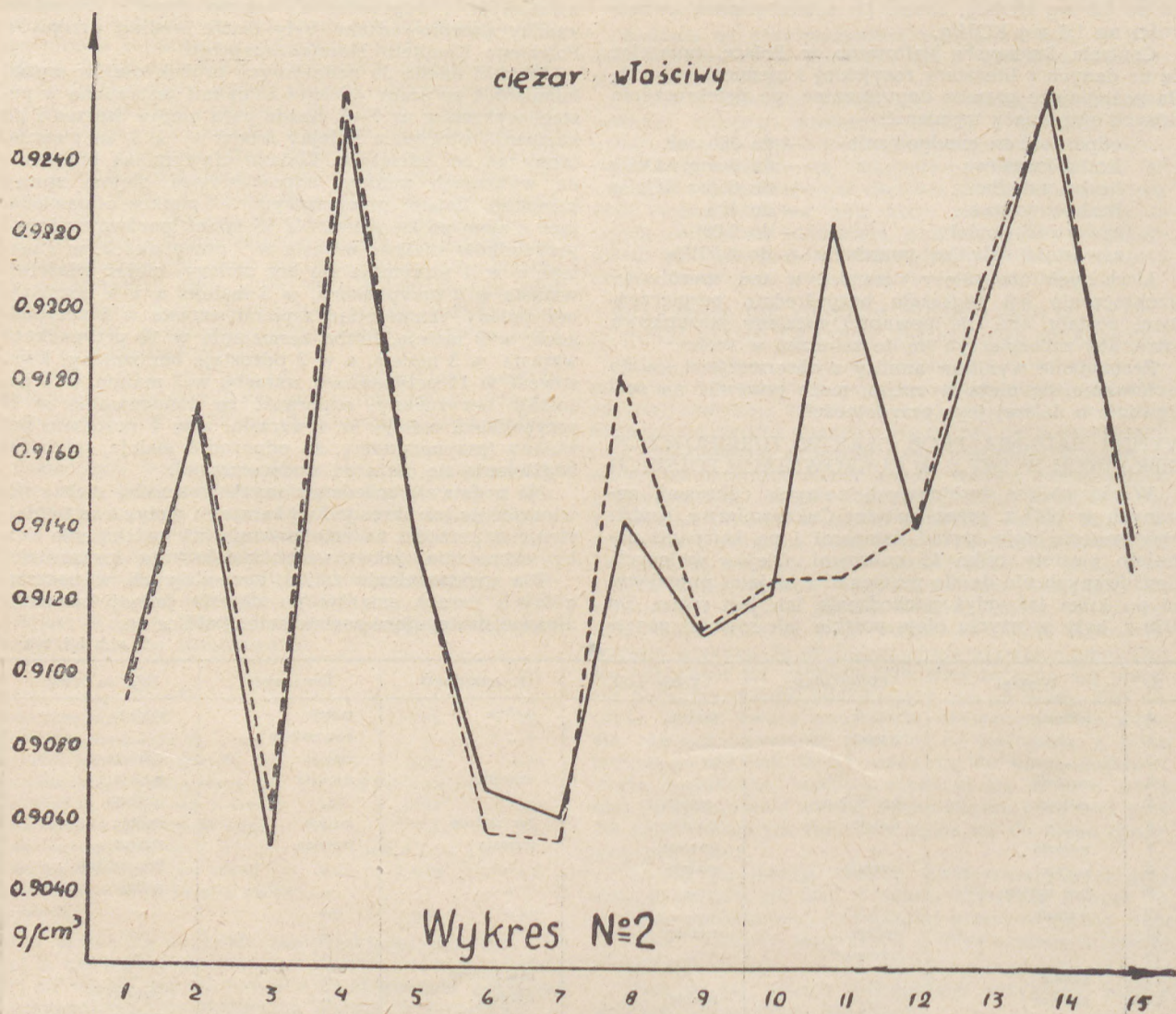
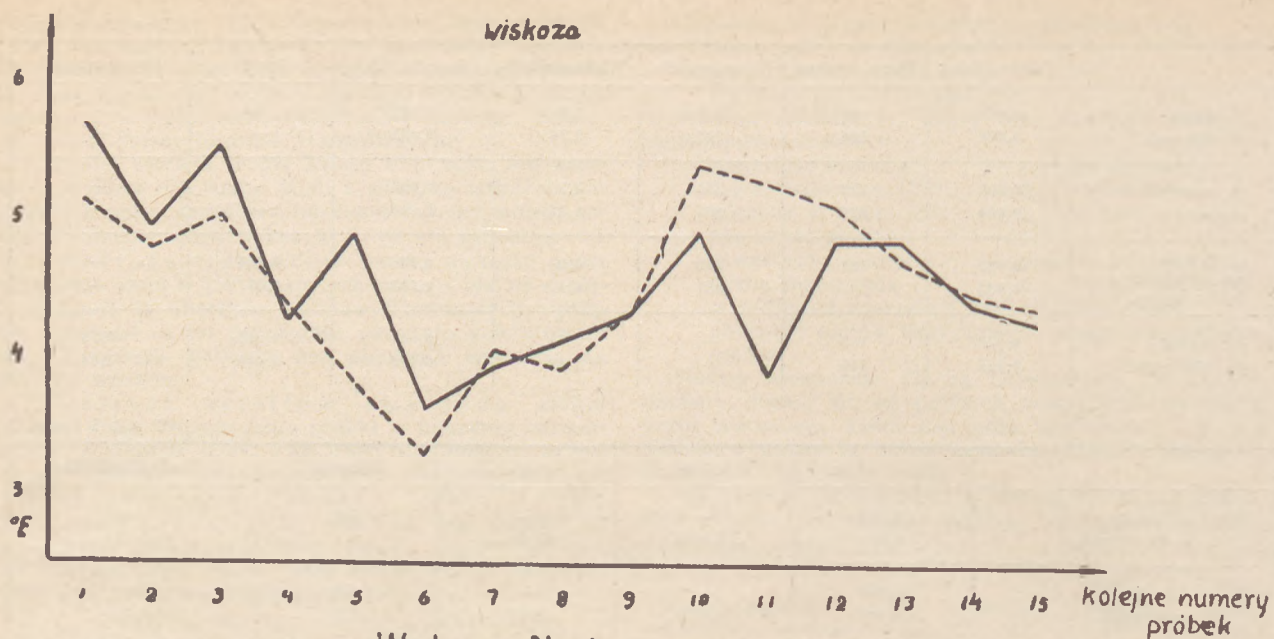
Wyniki analiz 30 nadesłanych próbek olejów sprzed kampanii i po pracy w ciągu kampanii zestawiono w postaci wykresów nr 1—6. Każda para olejów (sprzed i po kampanii) otrzymała kolejny numer (1, 2, 3, itd.) zaznaczony na osi odciętych. Liniami ciągłymi są połączone na wykresach punkty, odpowiadające olejom sprzed kampanii, liniami przerywanymi — punkty odpowiadające olejom po kampanii. Na 15 takich porównywalnych przypadków wiskoza wzrasta w 7 przypadkach, w 7 maleje, a w 1 utrzymuje się bez zmiany; ciężar właściwy wzrasta w 9 przypadkach, w 5 maleje, a w 1 pozostaje bez zmiany; temperatura zapłonu wzrasta w 6 przypadkach, w 9 maleje, liczba zesmalania w 10 przypadkach wzrasta, w 3 maleje, a w 2 pozostaje bez zmiany; kwasowość w 11 przypadkach wzrasta, w 3 maleje, w 1 pozostaje bez zmiany; odporność na emulgowanie w 10 przypadkach maleje, w 4 wzrasta, a w 1 pozostaje bez zmiany (przypominamy, że odporność maleje, gdy czas oddzielania się oleju od wody wzrasta).

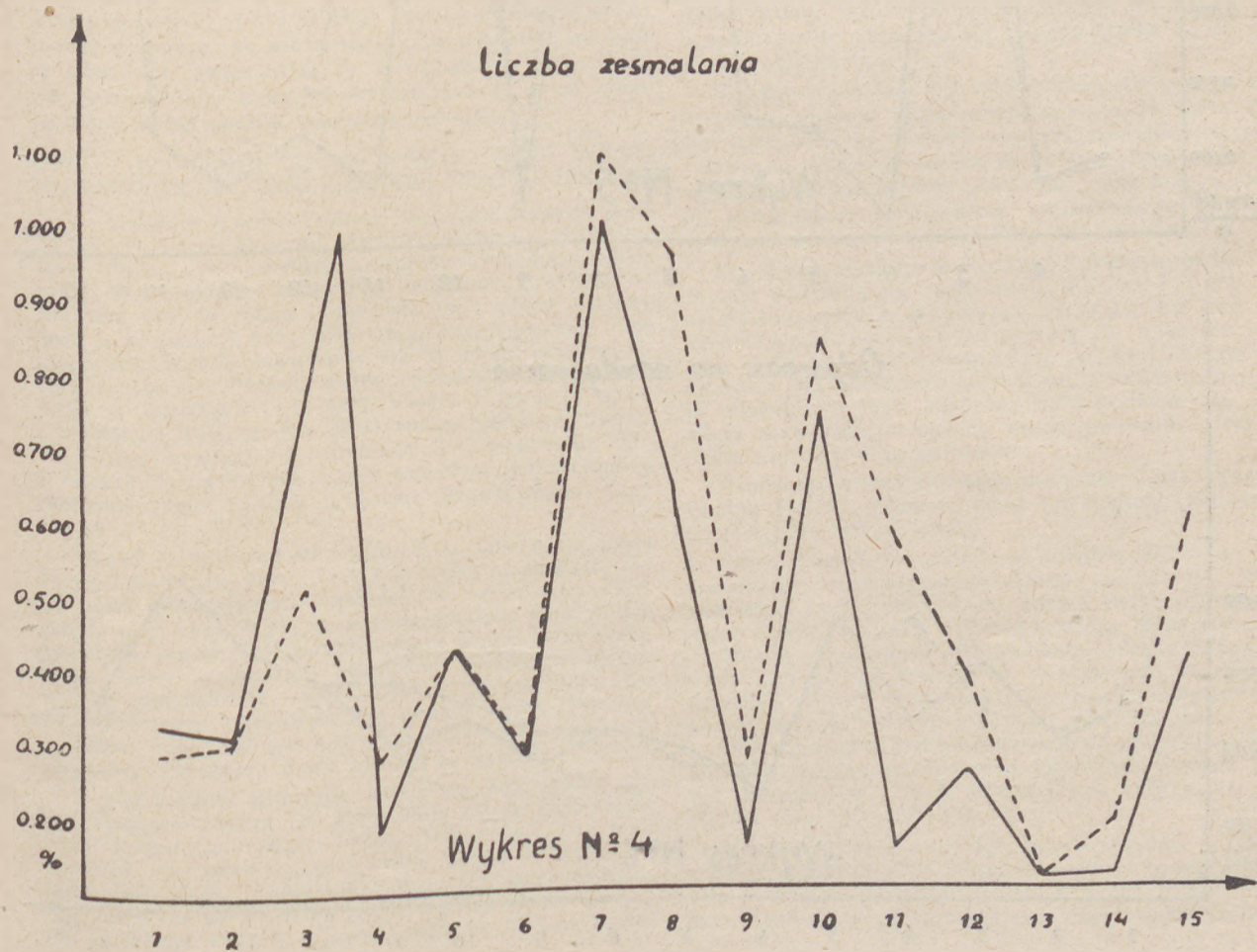
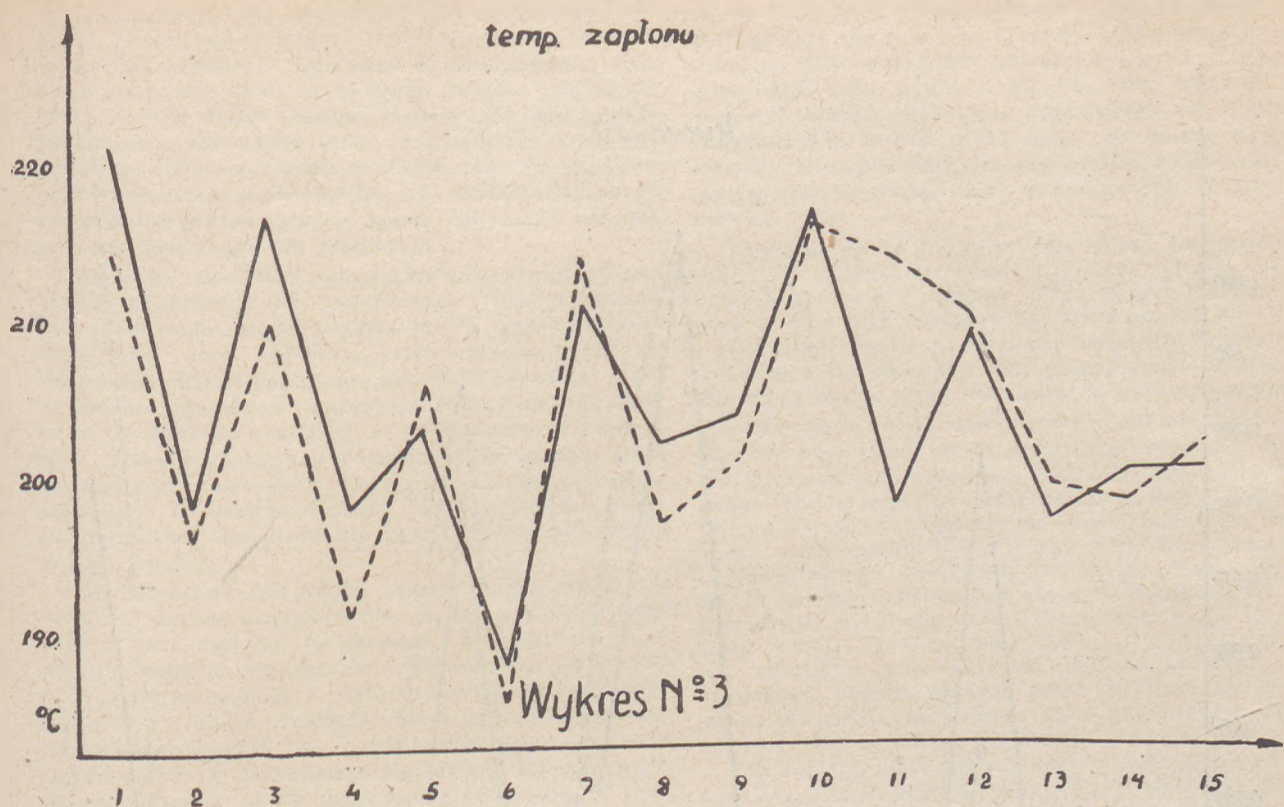
Na podstawie przedstawionych wykresów można powiedzieć, że już okres jednej kampanii wpływa na zmniejszenie odporności na emulgowanie, na zwiększenie liczby zesmalania, jak również zwiększenie kwasowości.

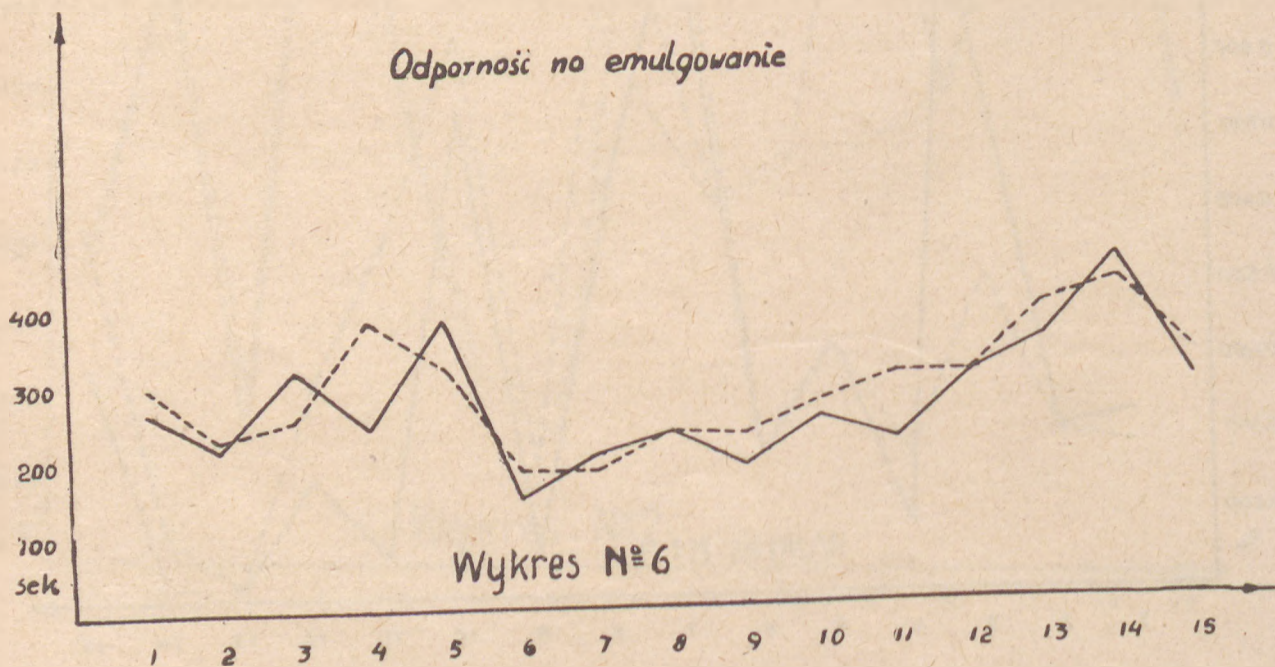
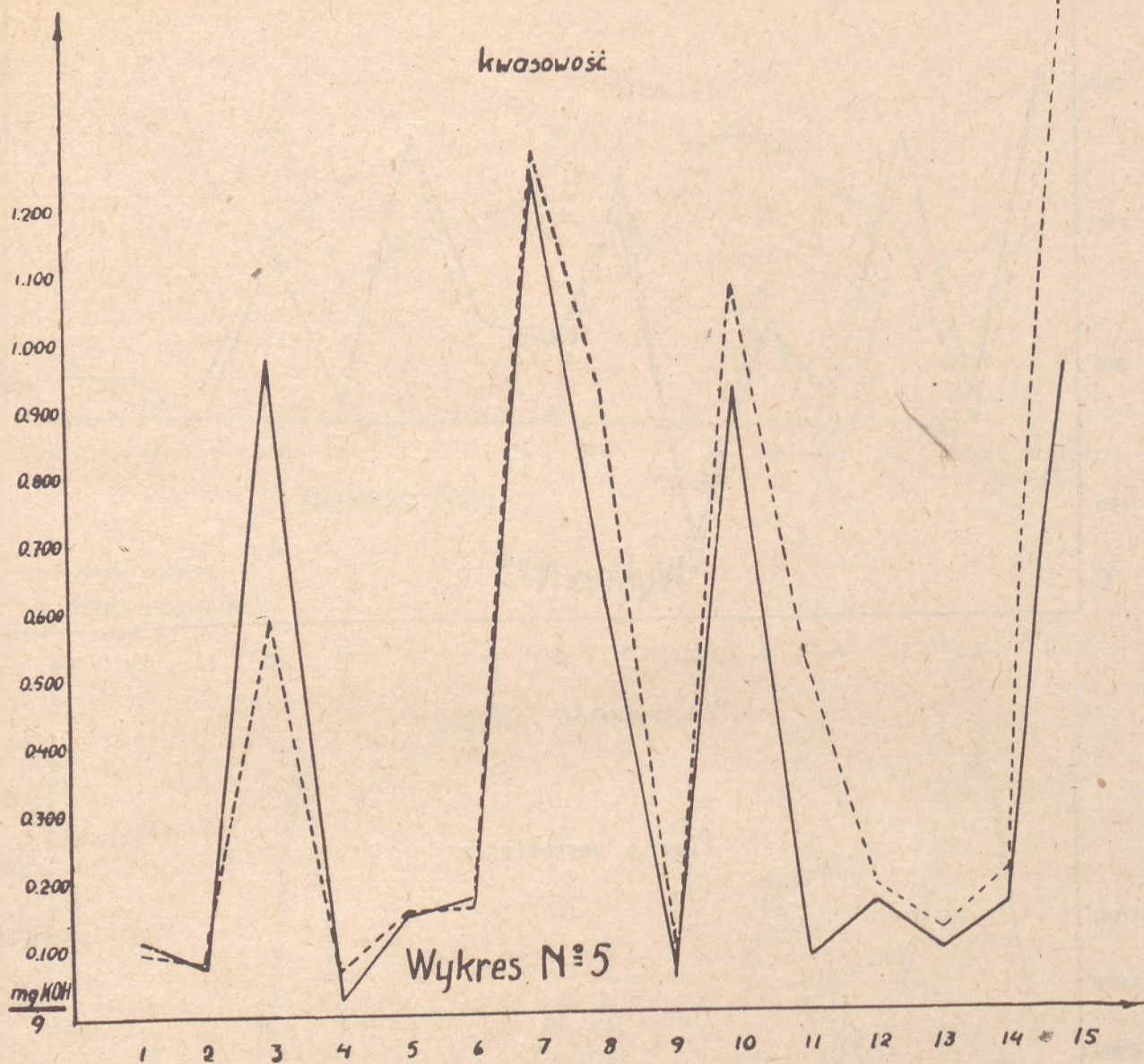
Dla uwidocznienia zmian, zachodzących w poszczególnych parach smarów po okresie jednej kampanii, ułożono następujące zestawienie: (tablica 3).

T a b l i c a 3

Nr	Wiskoza	Ciężar własc.	Temp. zapł.	L. zesmalania	Kwasowość	Odp. na emulg.
1	maleje	maleje	maleje	maleje	maleje	maleje
2	"	wzrasta	"	"	bez zmiany	"
3	"	"	"	"	maleje	wzrasta
4	wzrasta	"	"	wzrasta	wzrasta	maleje
5	maleje	bez zmiany	wzrasta	"	"	wzrasta
6	"	maleje	maleje	bez zmiany	maleje	maleje
7	wzrasta	"	wzrasta	wzrasta	wzrasta	wzrasta
8	maleje	wzrasta	maleje	"	"	bez zmiany
9	bez zmiany	"	"	"	"	maleje
10	wzrasta	"	"	"	"	"
11	"	maleje	wzrasta	"	"	"
12	"	wzrasta	"	"	"	"
13	maleje	"	"	bez zmiany	"	"
14	wzrasta	"	maleje	wzrasta	"	wzrasta
15	"	maleje	wzrasta	"	"	maleje







Anormalności tego zestawienia (jak np. malenie wiskozy, ciężaru właściwego, liczby zesmalania, kwasowości oraz wzrastanie odporności na emulgowanie) można wytłumaczyć tym, że niektóre fabryki uzupełniały braki oleju w czasie kampanii olejami nie tego samego pochodzenia, zmieniając przez to całkowicie obraz starzenia się oleju, gdyż przez mieszanie różnych gatunków olejów otrzymuje się w wyniku olej o sobie właściwych cechach fizyko-chemicznych, nieraz całkowicie różnych od cech poszczególnych składników.

Ponieważ zauważono pewną korelację między kwasowością, odpornością na emulgowanie i liczbą zesmalania, spróbowano ułożyć wykres (nr 7) współzależności tych trzech cech, układając kwasowość w miarę jej wzrastania. Wzięto pod uwagę wszystkie nadesłane próbki olejów: używanych i świeżych. Odchylenia, jak można to na wykresie zauważyć, są bardzo duże, w każdym razie liczba zesmalania ma tendencję do wzrostu wraz ze wzrostem kwasowości. Odporność na emulgowanie zachowuje się jeszcze bardziej nierównomiernie i nie można niestety dopatrzeć się jakiegś charakterystycznej współzależności.

Dla zobrazowania z jakimi olejami pracują nasze cukrownie, ułożono następnie cały szereg wykresów (wykres 8) jak: wiskoza, (w szeregu wzrastającym), temperatura zapłonu, kwasowość, odporność na emulgowanie i liczba zesmalania. Z lewej strony tablicy są podane wykresy dla olejów świeżych. Linie poziome oznaczają na nich normy PKN. Jak z wykresów tych widać, dla olejów świeżych najniekorzystniej układu się odporność na emulgowanie: na 44 przeprowadzone analizy 21 leży powyżej normy, co stanowi 48%, kwasowość przekracza normę w 27% przypadków, liczba zesmalania w 9%. Prawa strona wykresu przedstawia oleje używane. Opierając się na danych z C.P.N., dotyczących dopuszczalnych granic dla odporności na emulgowanie (360 sek), liczby kwasowej (3 mg KOH/g) i liczby smołowej (1%), można stwierdzić, że własności olejów pozostają na ogół w granicach dopuszczalnych z wyjątkiem odporności na emulgowanie, która przekracza normę w 16 przypadkach na 79 ogółem przeanalizowanych.

UWAGI KOŃCOWE O CHRONIENIU OLEJU TURBINOWEGO PRZED JEGO SZYBKIM STARZENIEM SIĘ

Na zasadzie przedstawionych wyników wypada podkreślić, że chcąc zapewnić bezpieczeństwo i normalny bieg turbiny, jak również przedłużyć jak najbardziej czas pracy oleju bez utraty jego własności, należy kontrolować olej w ruchu i warunki jego pracy. Należy dbać o szczelność dróg olejowych, zabezpieczając olej przed możliwością dostawiania się do niego zanieczyszczeń z zewnątrz. Należy ciągle sprawdzać temperaturę oleju w łożyskach oraz przy wlocie i wylocie oleju z chłodnicy. Temperatura oleju wstępującego do łożyska winna wynosić 45°, minimum 35°, maksimum 60°. Z drugiej strony łożyska trzeba ochraniać przed ciepłem promieniowania turbiny i przed przenikaniem pary z dysz.

Nawet w najlepiej urządzonych turbinach do oleju dostaje się trochę pary, poza tym woda może dostawać się przez nie szczelności chłodnicy, w końcu przy chłodzeniu oleju skrapla się woda z nasyconego parą wodną powietrza, tak że olej zawsze zawiera pewną ilość wody. W tym celu zbiornik posiada skośne lub stożkowe dno. W zbiorniku należy codziennie spuszczać z dna zbiornika. Zbiornik dla łatwiejszego odprowadzania mułu i wody. Zbiornik powinien mieć odpowiednią pojemność, aby czas osadzania się zawieszin i wody nie był za krótki.

Z pojemnością zbiornika wiąże się ilość oleju, pozostającego w obiegu. Od ilości oleju zależy ilokrotność jego obiegu, to znaczy liczba, wskazująca ile razy olej obchodzi całą swoją drogę w ciągu go. Ilokrotność obiegu oleju jest ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość starzenia się. Baum (5) podaje przykład, że olej o liczbie obiegów 23,5 na godzi-

nę po 4000 godz. pracy wykazał liczbę zmydlenia 7,5, podczas gdy ten sam olej o liczbie obiegów 8,5 na godzinę po 6000 godz. pracy wykazał liczbę zmydlenia 2,0 i po 24000 godz. pracy — 3,0. Tak więc wielkość napełnienia olejem ma bardzo duży wpływ na szybkość starzenia się; można powiedzieć, że nawet większy wpływ, niż drobne odchylenia w jakości oleju. Kraft (6) podaje jako normalną ilość obiegów 8 do 12 razy na godzinę.

Powracający do zbiornika olej należy tak doprowadzać, aby uniknąć tworzenia się piany. Osiąga się to przez wmontowanie zastony przed rurą wlotową. Dopuszczalny wpływ oleju na powierzchnię powinien być powolny, tak aby gazy i pary mogły się na powierzchni wydzielić. Dobrze jest wchodzący do zbiornika olej przepuszczać przez sito. Sito takie można łatwo wyjmować w celu oczyszczenia.

Ścisłe dane co do czasu pracy oleju nie dadzą się określić, gdyż zależy to od zbyt wielu czynników. Dawniej uważano jako maksimum 8000 godz. pracy, wkrótce jednak powiększono tę liczbę do 20000 godz., a dzisiaj turbina z jednym napełnieniem może chodzić do 80000 godz., czyli blisko 10 lat. Jeśli chodzi o przemysł cukrowniczy, to wynikałoby, że turbina może pracować z jednym napełnieniem przez 60 kampanii. W rachunku tym nie uwzględniono faktu, że w ciągu 10 miesięcy postoju turbiny olej również ulega starzeniu się, chociaż w powolniejszym temp'ie. Opierając się na danych, przedstawionych przez niektóre cukrownie, można stwierdzić, że niektóre oleje pracowały w turbinach od 1934 r., a więc już w ciągu 13 kampanii.

Dla kontroli oleju pracującego byłoby dobrze co pewien okres czasu pobierać jego próbki z obiegu do jednokowych naczyń szklanych i próbki te przechowywać.

Przed każdą kampanią należy wykonać całkowitą analizę oleju. Do każdego oleju turbinowego winien być założony dziennik, służący do notowania wyników analiz. Przeglądając wyniki analiz i porównując poszczególne próbki, można będzie stwierdzić, jak szybko postępuje proces starzenia się i kiedy trzeba będzie wymienić olej na nowy.

Bardzo korzystne jest oczyszczanie co pewien czas oleju pracującego przez przepuszczanie go przez filtry lub wirówki. Olej uwalnia się tym sposobem od wody i zawieszin. Wirówki Lavala są do tego celu od lat stosowane z bardzo dobrym skutkiem. Jedna taka wirówka na jeden okręg cukrowniczy wystarczałaby do utrzymania olejów turbinowych w dobrym stanie.

Oleje zużyte skupuje Centrala Przemysłu Naftowego w celu poddania ich regeneracji. Prawidłowe gospodarowanie olejami polega na ich regeneracji po zesterzeniu, a nie używaniu ich do smarowania mniej cennych części jak łańcuchów, zwrotnic itp., gdyż do tego celu wystarczają tanie oleje ze smoł pogazowych, natomiast oleje zużyte po ich zregenerowaniu odzyskują pełne wartości oleju świeżego.

Regenerację olejów osiąga się przez: filtrowanie, rafinację H_2SO_4 , rafinację sodą lub ługiem, filtrowanie przez ziemie odbarwiające.

Wymieniając olej zużyty na nowy, a także przy każdorazowym uruchamianiu turbiny po postoju, trzeba wszystkie części smarowane dobrze oczyścić, aby nie spowodować od razu zanieczyszczenia oleju świeżego.

Poleca się również przepłukanie całego obiegu nowym olejem, spuszczenie go i powtórne napełnienie świeżym olejem. Olej zużyty do przepłukiwania może po oczyszczeniu służyć jako olej uzupełniający.

Praca niniejsza jest nawiązaniem do dawniejszych badań nad olejami turbinowymi, zapoczątkowanych przez inż. Reichera w 1936 r. (Prace C.L.C. 1936 r., str. 162. Gazeta Cukr. 80/1937/1286).

Na zakończenie niniejszej pracy składam serdeczne podziękowanie drowi T. Pietrzykowskiemu za wydatną pomoc w opracowaniu tego tematu oraz inż. J. Zaleskiemu za wskazówki w przeprowadzeniu części doświadczalnej.

LITERATURA

1. R. ASCHER „Die Schmiermittel“, 1931.
2. Deutschen Normenausschuss „Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmiermitteln“, 1936.
3. S. M. ŁOSEW „Parowyje turbiny“, 1947.
4. W. S. IWANOW „Regienieracja turbinnych masiel“, 1947.
5. A. BAADER, G. BAUM i F. L. HANS „Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinen-Ölen im Betrieb“, 1935.
6. KRAFT „Die Dampfturbine im Betriebe“, 1935.
7. WIELIKOWSKIJ „Konsistentnyje smazki“.
8. V. CHARLES i J. TURCAN „Lubrifiant de graissage et d'usinage“, 1947.
9. PKN — Polskie Normy, 1949.
10. W. REICHER „Oleje turbinowe w cukrowniach“. Prace CLC, 1936, s. 162.

СОДЕРЖАНИЕ

Подано краткое обсуждение теории смазок а также получение и свойства смазок. Подробнее разобрано работу турбинных масел, ставимые им требования (нормы польские, советские и немецкие), а также их старение.

На основании лабораторных данных обсужденно из-

менения заходящие в маслах уже после работы их в течении одной кампании. Подано сводки свежих и употребляемых масел, с которыми работает сахарный завод.

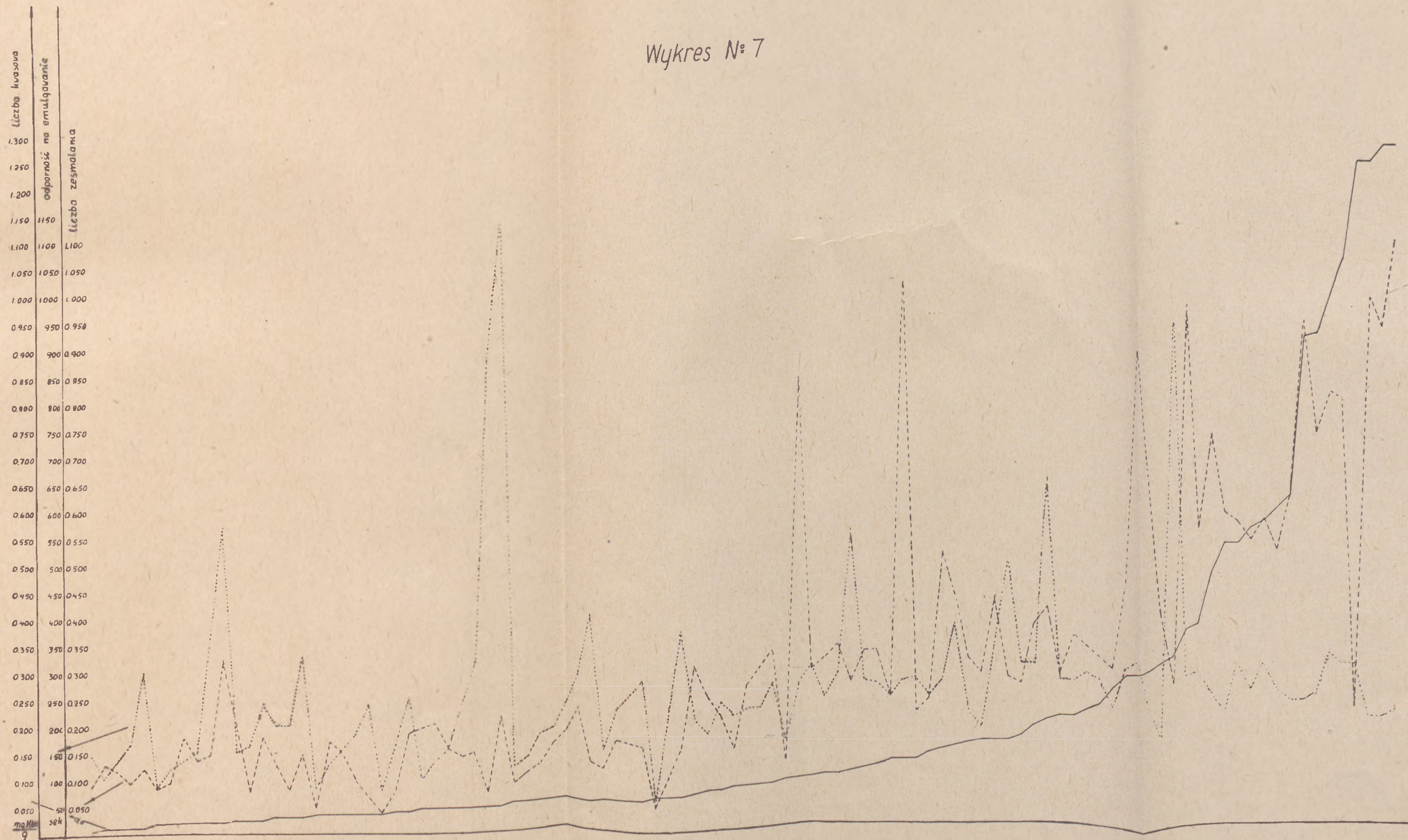
В заключении подано замечания о сохранении турбинных масел перед их старением.

RESUMÉ

On a discuté généralement la théorie du graissage ainsi que la réception et les propriétés des lubrifiants. On a discuté en détail les conditions du travail des huiles des turbines, les normes polonaises, russes et allemandes et encore l'action du vieillissement. À base des recherches laboratoires on a discuté les changements

des propriétés des huiles après le travail d'une campagne. On a présenté les diagrammes des propriétés des huiles nouvelles et usagées, avec lesquelles travaillent les sucreries en Pologne. À la fin on a discuté comment on doit préserver les huiles contre le prématuré vieillissement

Wykres N° 7



F. NOWOTNY, M. RYCHLIK, A. JANKUN, K. MATUSIAK

Przyczyny powstawania kwasów lotnych w winach

STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy było zbadanie przyczyn powstawania kwasów lotnych w winach. Autorzy zwiedzili siedem winiarni państwowych i na tej podstawie opisali poczynione przez nich spostrzeżenia pozostające w związku z tym tematem

Część I

W procesach przerobowych winiarni należy mieć stale uwagę skierowaną na możliwość tzw. *zaoctowania*. Wśród wielu chorób wina ta choroba jest może najczęściej spotykana, ale też jest najłatwiejsza do opanowania. Kierownik techniczny, jeśli dysponuje zdrowym owocem i stosuje wszelkie racjonalne metody w prowadzeniu winiarni nie musi się jej obawiać. Chodzi tylko o ściśle przestrzeganie utartych sposobów produkcji a w tym głównie o czystość samego zakładu wytwórczego, maszyn, sprzętów, beczek itd. Uchylenie się od zasadniczych metod w poszczególnych etapach produkcji prowadzi z reguły do powiększania się zawartości kwasów lotnych w winach a również w sokach, jeśli zachodzi konieczność ich magazynowania z powodu braku odpowiedniego litrażu fermentacyjnego. W takich wypadkach zająć może nie tylko powiększenie ilości kwasów lotnych do granicy ustawowo tolerowanej, lecz również jej przekroczenie tak, że wino nie nadaje się do celów spożywczych.

Ponieważ w naszych winiarniach zachodzą takie wypadki, przeto Główny Instytut Przemysłu Rolnego i Spożywczego postanowił zbadać przyczyny nadmiernego tworzenia się kwasów lotnych i polecił swemu Oddziałowi Krakowskiemu zająć się tą sprawą. Wobec tego konieczne było zapoznanie się na miejscu a więc na warsztacie fabrycznym z wszelkimi metodami i sposobami stosowanymi w praktyce i w tym celu zwiedziliśmy siedem dużych wytwórni państwowych. Nawiasem jednak należy zaznaczyć, że nie tylko to było celem naszych wyjazdów, lecz był jeszcze inny powód. Placówka Krakowska G.I.P.R.I.S. powstała w czerwcu 1950 r. i otrzymała w ramach swych badań dział mikrobiologiczny i winiarski. Otóż wyjazdy nasze miały również na celu zapoznanie się z metodami i warunkami pracy, zaznajomienie się z personelem technicznym i w ten sposób nawiązanie bliskiego kontaktu naszej placówki naukowej z praktyką. Chodziło bowiem o to, aby nasza placówka mogła bezpośrednio służyć praktyce, rozwiązując problemy wysunięte przez nią, tzn. zaczerpnięte wprost z życia wytwórni.

Przed przystąpieniem jednak do szczegółowego omówienia wszystkich zauważonych przez nas przyczyn powstawania kwasów lotnych w winiarniach słusznym będzie, jeśli najpierw zamieścimy spostrzeżenia dotyczące poszczególnych zakładów pracy i dopiero na tym gruncie wyprowadzimy nasze tezy.¹⁾

¹⁾ Sprawozdania nasze opieramy na spostrzeżeniach dokonanych przez nas w czasie kilkugodzinnego zwiedzania, na informacjach personelu technicznego i na książkach laboratoryjnych.

Winiarnia „a”

Surowce: jabłka (na ogół zepsute), jagoda²⁾, porzeczki, wiśnie i rabarbar. Jagody przychodziły miękkie w stanie wyraźnie sfermentowanym.

Tłoczenie: a) jabłka — mycie, miazdzenie, tłoczenie jednorazowe bez dodatku wody; b) jagody nieplukane — do miazgi po pierwszym tłoczeniu dodaje się 20% wody (nieznaczne siarkowanie powierzchniowe) i po 24 godzinach powtórne tłoczenie; c) rabarbar — najpierw przemycza się wodą, potem tnie i tłoczy.

Magazynowanie soków: soki magazynuje się i w miarę uwalniania piwnicy fermentacyjnej bierze do fermentacji. Sok spod prasy przerzuca się do odstożników i (jak nas poinformowano) siarkuje w ilości 200 mg SO₂/litr, po czym po 24 godzinach przepompowuje się do tankowni i trzyma pod ciśnieniem CO₂ od 7,5—8 at albo do beczek bez CO₂ „pod szpunt” w temp. 18 — 20°C. Moszcz rabarbarowy odkwasza się za pomocą CaCO₃ przed kupazowaniem.

Fermentacji na miazdze nie prowadzi się. Wytłoczyny wyrzuca się na podwórze, gdzie leżąc w małych stertach gniją. Wskutek tego mnożą się roje muszek octowych (*Drosophila*). Przykry zapach skwaśniało-gnilny unosi się po całej fabryce. Według informacji kierownika wytłoczyny zabierane są przez pobliskie majątki rolne.

Analiza soków przedstawia się następująco.

Tablica 1
Sok porzeczkowy Sok rabarbarowy

		Po wytłoczeniu	Po kilkugodniowym magazynowaniu
Alkohol	—	2,5 ‰	2,93 ‰
Kw. ogólna	1,04 ‰	2,69 „	2,33 „
Kw. lotna	0,04 „	0,02 „	0,06 „
Sok jagodowy z magazynu normalny i zaoctowany. Przykłady:			
Alkohol	3,00 ‰	3,39 ‰	3,28 ‰
Kw. ogólna	1,06 „	1,05 „	0,79 „
Kw. lotna	0,03 „	0,09 „	0,28 „
Sok jabłkowy po wytłoczeniu normalny i zaoctowany. Przykłady:			
Alkohol	0,13 ‰	3,07 ‰	0,60 ‰
Kw. ogólna	1,08 „	0,72 „	0,71 ‰
Kw. lotna	0,01 „	0,02 „	0,17 „

Zawartość kwasów lotnych w sokach jabłkowych magazynowanych obrazują następujące cyfry: 0,04 ‰, 0,05 ‰, 0,06 ‰, 0,11 ‰, 0,13 ‰, 0,21 ‰, 0,28 ‰, i 0,30 ‰.

²⁾ Przez jagodę rozumie się borówkę czernicę (*Vaccinium myrtillus*).

Ogółem winiarnia posiada w tym roku (1950):

- 80% soku o kwasowości lotnej poniżej 0,10‰,
- 15% soku o kwasowości lotnej od 0,1—0,2‰,
- 5% soku o kwasowości lotnej od 0,2—0,3‰.

W celu zatrzymania „zaoctowania” kierownictwo winiarni ma zamiar sok pod „c” silnie zasiarkować, sok pod „b” przepasteryzować. W dalszym postępowaniu soki te mają być użyte do kupażowania ze zdrowymi w ilości 10‰.

Fermentacja: oparta zasadniczo na kupażu soków. Matka drożdżowa nieodpowiednio wyhodowana, dodawana w ilości 1—2‰, często 1‰. Temperatura w izbie fermentacyjnej powyżej 25°C, skoki powyżej 30°C. Temperatura na leżakowni 18—20°C.

Rzuca się w oczy krótki cykl produkcyjny wina, który trwa około 2 miesięcy (6 tygodni fermentacja, 2 tygodnie „leżakowanie”).

Ogólne wrażenie: wytwórnia pozostawia wiele do życzenia pod względem stanu czystości.

Przyczyny zaoctowania:

1. soku:

- nadpsuty, zaparzony i sfermentowany surowiec (jabłka),
- przechowywanie soków w zbyt wysokiej temperaturze (18—20°C), wskutek czego zawartość kwasów lotnych jeszcze się powiększa. Brak urządzeń chłodniczych lub chłodnych pomieszczeń oraz niedostateczne wykorzystanie hamującego działania SO₂ (patrz część II „Magazynowanie soków,,);

2. wina:

- nastawy na sokach mniej lub więcej zaoctowanych,
- nieodpowiednia matka drożdżowa, wykazująca duże zanieczyszczenia (obraz mikroskopowy) i użyta w niewystarczających ilościach,
- zbyt wysoka temperatura fermentacji, dochodząca do 30°C, wpływa raczej osłabiająco na nierasową matkę.

Z przyczyn ogólnych ale ważnych dla zaoctowania jest nieodpowiedni stan higieniczno-sanitarny całej wytwórni, a specjalnie podwórza.

Winiarnia „b”

Surowce: jabłka, jagody, rabarbar, obecnie głównie winogrona. Jakość owoców nie nasuwała większych zastrzeżeń.

Tłoczenie: jabłka i jagody tłoczy się jednorazowo, winogrona dwukrotnie. Dodatek wody do wyciśniętych w ilości 20—40% i zaraz powtórne tłoczenie (wylugowanie resztek składników ekstraktowych). Wyciśnięty usuwa się z obrębu winiarni. Przy siarkowaniu soków stosuje się dawki do 150 mg SO₂/litr.

Fermentacja: soków nie magazynuje się. Ze względu na odpowiedni litraż fermentacyjny poddaje się zaraz fermentacji. Nastawy jednorodne, kupażowanie po fermentacji. Kwasowość ogólna nastawów gronowych za niska (2—3 g/litr), kwasowość soku z wtórnego tłoczenia jeszcze mniejsza (1,4 g/litr). Winiarnia napotyka na trudności przy zaopatrywaniu się w kwas winowy i węglan wapniowy. Wskutek tego nie może ani dokwaszać soku gronowego, ani odkwaszać soku rabarbarowego. Wobec tego zachodzi niebezpieczeństwo wadliwej fermentacji. Fermentacja i leżakownia posiadają odpowiednią temperaturę. Zakład ma urządzenie chłodnicze. Czasem, a szczególnie w dużych kadziach (np. 70 000 l), zachodzi zahamowanie względnie wręcz zatrzymanie fermentacji, prawdopodobnie wskutek przegrzania nastawu. Kierownictwo pobudza wtedy fermentację ponownie przez użycie osadu drożdżowego z kadzi prawidłowo fermentującej, co daje wyniki dobre. Winiarnia nie stosuje odpowiednich rurek fermentacyjnych.

Strona mikrobiologiczna na poziomie. Czyste kultury sprowadzane są z Instytutu w Krakowie.

Zawartość kwasów lotnych w nastawach waha się od 0,05 — 0,12‰.

Wnioski: wzmożonej ilości kwasów lotnych i zaoctowania nie stwierdzono. Należałoby jedynie zastosować właściwe rurki fermentacyjne, które w okresie bezpośrednio po burzliwej fermentacji chronią wino

przed powietrzem mogącym wpływać na zwiększenie kwasów lotnych.

Winiarnia „c”

Surowce: głównie winogrona, w małej ilości jabłka, jagody, wiśnie, agrest i rabarbar. Owoce częściowo nadpsute.

Tłoczenie: winogron dwukrotne, jabłek jedno- lub dwurazowe, zależnie od odmiany. W razie podwójnego tłoczenia wyciśnięty rozdrobnione na specjalnych rozdrabniaczach zalewa się wodą (w ilości około 20%) i tłoczy się powtórnie w celu wymycia składników ekstraktowych.

Magazynowanie soków: soki gronowe z pierwszego tłoczenia z powodu braku odpowiedniego litrażu fermentacyjnego przy zasiarkowaniu (według udzielonej informacji) około 100 mg/litr są magazynowane w tzw. basenach (o pojemności: 110 000, 60 000 i 40 000 litrów). Są to zbiorniki betonowe wewnątrz wykładane kafelkami szklanymi, których czoło wychodzi na izbę fermentacyjną, korpus zaś pozostaje na wolnym powietrzu. Wskutek tego w zbiornikach mają miejsce skoki temperatury. Moszcze te fermentują „dziko”, z początku (jak nas poinformowano) burzliwie, a z biegiem czasu fermentacja słabnie i staje przy zawartości od 7 do 10% alkoholu. Na podstawie danych analitycznych z laboratorium na ogół w tej fazie zaoctowania nie zauważono, jak to wynika z następujących liczb:

	alkohol	ekstrakt	kw. ogólna	kw. lotna
basen 5	11,0‰	3,0‰	0,62‰	0,03‰
basen 6	8,6 „	6,4 „	0,58 „	0,04 „

Inne soki magazynowane w beczkach „pod szpunt” nie wykazują wzmożonej obecności kwasów lotnych, jak podają poniższe liczby:

	alkohol	ekstrakt	kw. ogólna	kw. lotna
sok jagodowy	4,4‰	3,6‰	1,28‰	0,05‰
„ „	4,4 „	3,6 „	1,45 „	0,05 „
„ „	3,3 „	3,0 „	1,25 „	0,09 „
sok agrestowy	5,0 „	4,2 „	2,02 „	0,08 „
„ „	4,9 „	3,7 „	1,99 „	0,06 „

Fermentacja: kupażowanie soków przed fermentacją. Według informacji udzielonych nam w laboratorium stwierdzono, że postępowanie przy rozmnażaniu czystych kultur drożdży jest niewłaściwe. Nastawy przygotowane z wyżej opisanych soków zadane taką matką drożdżową fermentują niezmiernie powoli, nieraz kilka miesięcy (np. od maja do października). Rurek fermentacyjnych nie stosują. Temperatura izby fermentacyjnej 16—18°C. W czasie fermentacji nastawu zachodzą wahania temperatury od 18—27°C. W razie zagrzania się spuszcza się płyny fermentujące do innych beczek, osad odrzucają i przelewają z powrotem. Wskutek bardzo powolnej fermentacji i słabo postępującego odfermentowania zachodzi stały wzrost zawartości kwa-

Tablica 2

Nastawy	Data analizy	Alkohol	Ekstrakt	Kw. lotne	Uwaga
Białej	11.5	3,9‰	11,9‰	0,13‰	dod. cukru
	17.5	4,2 „	20,1 „	—	
	13.7	7,7 „	14,0 „	0,15 „	
	22.0	8,7 „	13,4 „	0,16 „	
	3.10	9,5 „	12,9 „	0,19 „	
Beczka nr 54	13.7	2,9‰	14,9‰	0,07‰	dod. cukru
	11.8	—	—	0,13 „	
	6.9	7,9 „	18,9 „	—	
	6.10	—	—	0,16 „	
Czerwonej	11.80	2,2‰	14,8‰	0,07‰	
	3.10	11,2 „	11,9 „	—	
	7.10	—	—	0,15 „	
Białej	15.7	2,7‰	17,6‰	0,08‰	dod. cukru
	10.8	5,7 „	22,3 „	0,10 „	
	10.10	9,4 „	17,6 „	0,18 „	

sów lotnych, jak podają następujące dane umieszczone na tablicy 2.

Wśród nastawów gronowych fermentujących zauważono wzmózoną kwasowość lotną, jak podaje wyciąg z książek laboratoryjnych:

nastaw	alkohol	ekstrakt	kw. lotna
I	8,5‰	15,6‰	0,03‰
II	8,7 „	15,6 „	0,08 „
III	8,5 „	15,8 „	0,06 „
IV	8,9 „	15,0 „	0,20 „
V	9,4 „	14,0 „	0,14 „
VI	8,7 „	15,9 „	0,12 „

Przy leżakowaniu win ciężkich-czerwonych stosuje się maderyzację (6 tygodni w temperaturze do 65°C).

Wnioski: z powodu braku litrażu fermentacyjnego soki po zasiarkowaniu są przechowywane w beczkach i tzw. basenach w nieodpowiednich warunkach termicznych przez czasokres do pół roku. W związku z tym ulegają „dzikiej” fermentacji, przy czym odfermentowanie przy sokach gronowych waha się od 7—11% alkoholu. Takie moszcze stwarzają cały szereg trudności w dalszym postępowaniu fermentacyjnym. Zauważono bowiem, że fermentacja późniejsza nastawów przygotowanych z tych moszczów zachodzi niezmiernie powoli, wskutek tego stwarzają się warunki korzystne dla zaoctowania. Dowodem tego jest wzrost kwasów lotnych przy małym przyroście alkoholu.

Winiarnia „d”

Surowce: jabłka, winogrona, jagody, rabarbar. Jakość owoców nie nasuwała większych zastrzeżeń.

Tłoczenie: jabłek jednorazowe, jagód i winogron dwukrotne. Do pierwszych wytłoczn dodaje się 20 — 50% wody, pozostawia na 24 godziny i tłoczy powtórnie. Sok z wtórnego tłoczenia winogron używany jest do kupażu z sokami owocowymi. Przy siarkowaniu soków stosuje się dawki do 150 mg SO₂/litr.

Fermentacja: soków zasadniczo nie magazynuje się, lecz od razu poddaje fermentacji (duży litraż fermentacyjny, brak urządzeń chłodniczych).

Fermentacja odbywa się:

a. albo w osobnych pomieszczeniach o temperaturze na ogół za wysokiej (do 28°C), w kadzi czasem dochodzi do 35°C, wskutek czego trafiają się przypadki zahamowania fermentacji;

b. albo w pomieszczeniach wspólnie z winem leżakowym w temperaturze 16 — 18°C. Stosuje się dodatek matki drożdżowej w ilości 2 — 3‰ przygotowanej prawidłowo z czystych kultur sprowadzanych z Instytutu Krakowskiego.

Analiza nastawów fermentacyjnych nie wykazuje wzmózonej ilości kwasów lotnych (np. 0,06‰, 0,05‰, 0,09‰, 0,10‰, 0,11‰, 0,13‰ i 0,14‰). Wyrażnego zaoctowania nie zauważono.

Winiarnia nie wykazuje uchybień pod względem higieniczno-sanitarnym. Kierownictwo sprawne. Kontrola laboratoryjna na wysokości zadania. Wytłoki usuwane z obrębu fabryki.

Wnioski: pomimo nieodpowiednich warunków termicznych fermentacji i leżakowania, zaoctowania nie zauważono. Fakt ten należy przypisać bezpośredniemu przerobowi soków otrzymywanych z surowca na ogół zdrowego, stosowaniu odpowiedniej w tych warunkach dawki SO₂ i użyciu czystych kultur drożdży umiejętnie rozprowadzanych.

Winiarnia „e”

Surowce: jabłka, jagody, jeżyna. Jakość owoców nie nasuwała większych zastrzeżeń.

Tłoczenie: jednorazowe bez dodatku wody.

Fermentacja: ze względu na odpowiedni litraż fermentacyjny poddaje się sok zaraz dalszemu przerobowi bez siarkowania. Jedynie sok jarzębinowy pasteryzuje się w aparatach Baumana i przechowuje w butlach 25-litrowych z czapkami gumowymi.

Nastawy jednorodne. Kupaż po fermentacji. Używa się drożdży (Tokay) sprowadzanych sporadycznie co kilka miesięcy z Instytutu w Krakowie. Przygotowanie matki drożdżowej wadliwe (np. butle fermentacyjne do rozmnażania drożdży zatykane papierem). Dodatek matki drożdżowej około 2 — 3‰; drożdże słabo rozwinięte.

Temperatura fermentacji 18°C. Drożdże pracują bardzo słabo (fermentacja trwa około dwa miesiące).

Nastawy w oparciu o wyniki analiz nie wykazują wzmózonej ilości kwasów lotnych.

Np. Jabłkowy:

Jeżynowy:

	Przykłady: I	II	Przykłady: I	II
kw. ogólne	0,97‰	1,01‰	1,53‰	1,42‰
kw. lotne	0,04‰	0,05‰	0,12‰	0,05‰

W czasie fermentacji przebiegającej niezmiernie powoli zauważono według danych analitycznych wzmózoną ilość kwasów lotnych i zaoctowanie, jak to wynika z niżej przytoczonych liczb (tablica 3).

Tablica 3

Nastawy odferm.	Przykłady				
	I	II	III	IV	V
Jabłkowy I					
kw. ogólna	0,63‰	0,59‰	0,61‰	0,70‰	0,76‰
kw. lotna	0,10 „	0,09 „	0,06 „	0,23 „	0,21 „
alkohol	13,40 „	12,40 „	12,60 „	9,20 „	10,40 „
Jabłkowy II					
kw. ogólna	0,63 „	0,55 „	0,73 „	0,88 „	—
kw. lotna	0,14 „	0,08 „	0,18 „	0,09 „	0,21 „
alkohol	10,80 „	11,10 „	9,40 „	13,60 „	—
Porzeczkowy					
kw. ogólna	1,10 „	1,19 „	1,07 „	1,04 „	—
kw. lotna	0,17 „	0,12 „	0,15 „	0,12 „	—
alkohol	11,50 „	12,50 „	10,30 „	10,90 „	—
Jagodowy					
kw. ogólna	1,20 „	1,03 „	0,95 „	0,94 „	1,11 „
kw. lotna	0,20 „	0,16 „	0,14 „	0,06 „	0,20 „
alkohol	11,10 „	10,50 „	11,20 „	10,90 „	10,50 „

Temperatura leżakowni 15°C.

Ogólna charakterystyka: zakład w remoncie. Wskutek tego fermentacja odbywa się w nieodpowiednim lokalu. Zauważa się skoki temperatury. Piwnice leżakowe obszerne, przerobione z dawnego browaru. Ściany zawilgocone, obficie pokryte pleśnią.

Laboratorium nie spełnia swego zadania, zwłaszcza w dziale mikrobiologicznym.

Przyczyny zaoctowania:

1. niesiarkowanie soków,
2. niestosowanie czystych kultur drożdży, a w razie ich nabycia nieracjonalne wyprowadzanie matki drożdżowej,
3. nieodpowiednie warunki pomieszczeń fermentacyjnych.

Winiarnia „f”

Surowce: jabłka, śliwki, porzeczki, jagoda, jeżyna i miód. Owoce na ogół zdrowe.

Tłoczenie: jabłek jednorazowe, porzeczek i jagód — dwukrotne. Drugie tłoczenie po 24 godzinach z dodatkiem pewnej ilości wody. Śliwki tłoczy się po tygodniowej fermentacji miazgi. Soków nie siarkuje się, ani też miazgi poddawanej wstępnej fermentacji. Siarkowana jest tylko woda do mycia owoców.

Fermentacja: soków nie magazynuje się, lecz od razu poddaje fermentacji. Nastawy jednorodne. Kupaż po fermentacji. Matki drożdżowej nie wyprowadza się z czystych kultur, lecz pobiera się część płynu nad osadu z naczyń najlepiej fermentujących (w ilości około 2‰).

Temperatura fermentacji 19 — 20°C. Naczynia zaostrzone są w rurki fermentacyjne. Po burzliwej fermentacji następuje leżakowanie pierwsze i drugie według następującego schematu:

1. przygotowanie nastawu,
2. fermentacja główna (do 6 tygodni),
3. leżakowanie pierwsze (4 do 6 miesięcy),
4. kupaż i drugie leżakowanie (czas leżakowania od 1 do 6 miesięcy zależnie od jakości wina i możliwości technicznych winiarni).

Uwaga: temperatura pierwszej leżakowni około 20°C, drugiej około 16°C. W czasie leżakowania w miarę potrzeby przeciąganie wina znad osadu.

Zaoctowania nie stwierdzono, natomiast w czasie leżakowania zachodzi na ogół nieznaczny wzrost kwasów lotnych zwłaszcza przy nastawach porzeczkowych. Według danych zaczerpniętych z książek laboratoryjnych kwasowość lotna przedstawia się następująco.

Procenty kwasów lotnych Tablica 4

	Data analizy	P r z y k ł a d y			
		I	II	III	IV
W czasie burzliwej fermentacji					
I. Nastaw jabłkowy	21,9	0,06	0,10	0,05	0,04
	21,10	0,12	0,15	0,05	0,07
II. „ „	22,9	0,06	0,05	0,10	0,05
	18,10	0,12	0,15	0,15	0,06
Nastaw śliwkowy	3,10	0,07	0,07	0,07	0,15
	9,11	0,08	0,07	0,06	0,06
W czasie pierwszego leżakowania					
Wino jabłkowe	26,7	0,11	0,07		
	28,9	0,12	0,07		
	28,10	0,12	0,07		
Wino wiśniowe	26,7	0,10	0,06	0,03	
	23,9	0,10	0,07	0,12	
	30,10	0,10			
Wino porzeczkowe	26,7	0,06	0,09		
	28,9	0,15	0,14		
	28,10	0,12	0,18		
W czasie drugiego leżakowania					
Wino miodowe		0,10	0,04	0,03	0,09
Wino „Rubin”		0,05	0,09	0,10	0,08
Wino „Rycerskie”		0,07	0,05	0,05	0,06

Ogólna charakterystyka: zakład pod względem higieniczno-sanitarnym bez zarzutu. Kierownictwo techniczne stoi na wysokości zadania.

Kontrola laboratoryjna dobra.

Wnioski: mimo niesiarkowania soków, mimo niewłaściwego postępowania z drożdżami, a przy umiętym stosowaniu wszystkich innych metod technologicznych niezmiernie ważnych i koniecznych dla dobrego prowadzenia winiarni, zaoctowania nie stwierdzono.

Winiarnia „g”

Surowce: jabłka, jagoda, rabarbar.

Tłoczenie: jednorazowe na prasie płytowej, dwukrotne na prasie koszowej. Dodatek wody w ilości 10 — 15% do wyciżyn, po czym bezpośrednio po wymieszaniu tłoczenie wtórne. Zmiażdżony owoc idzie w zasadzie bezpośrednio na prasy. Czasem warunki techniczne zmuszają do pozostawiania rozdrobnionego owocu na pewien czas, kilka godzin, a nawet kilkanaście. Celowo owocu rozdrobnionego dla powiększenia wydajności soku nie pozostawia się.

Soki z tłoczni siarkuje się w ilości 100 — 150 mg SO₂/litr. Przygotowanie nastawów wykonuje się w kadziach otwartych (dodatek cukru) i czasem od razu kupazuje. W zasadzie kupazowanie po fermentacji.

Fermentacja: przeważnie soków nie magazynuje się (litraż fermentacyjny dostateczny). Temperatura izby fermentacyjnej około 24°C. Temperatury nastawów nie kontroluje się. Zamknięcia naczyń fermentacyjnych nieprawidłowe. Używa się drożdży Steinberg, Burgund i Tokay z Instytutu w Krakowie. Przygotowanie matki drożdżowej prawidłowe. Stosuje się dostarczanie w czasie fermentacji. Procent alkoholu po burzliwej fermentacji wynosi około 12 — 13. W czasie leżakowania przybiera jeszcze około 2 punktów, co daje w sumie do 16% alkoholu. Na wysoki stopień odfermentowania wpływa również zastosowanie dwukrotnego leżakowania według następującego schematu:

1. przygotowanie nastawu,
2. fermentacja główna, (3 — 6 tygodni),
3. oddzielanie osadu,
4. pierwsze leżakowanie (3 miesiące),
5. oddzielanie osadu,
6. drugie leżakowanie — po skupazowaniu z pewnym dodatkiem cukru (3 — 4 miesiące).

W przypadku zahamowania lub w celu przyspieszenia fermentacji stosuje się dodatek osadu drożdżowego.

Oznaczenia kwasów lotnych w sokach nie wykonuje się. Brak należytej kontroli przebiegu fermentacji. Analizy tylko dorywcze. Na podstawie takich danych zauważa się nieznaczny wzrost kwasów lotnych podczas fermentacji, na przykład: średnia zawartość kwasów lotnych w czasie fermentacji wynosiła od 0,05 do 0,07‰, na leżakowni od 0,08 do 0,09‰.

Wnioski: przy zasadniczo prawidłowych metodach technologicznych i odpowiedniej stronie mikrobiologicznej zaoctowania nie stwierdzono.

Część II

Jak widzimy z powyższych sprawozdań różnorodność przyczyn powstawania kwasów lotnych jest dość bogata. Jednakże zanim przystąpimy do szczegółowego omawiania owych przyczyn i sposobów ich usuwania, zastanowimy się na wstępie nad korzystnymi i niekorzystnymi warunkami życia bakterii zwłaszcza kwasu octowego, tych istotnych czynników wytwarzających lotne kwasy.

Bakterie kwasu octowego rozwijają się w roztworach zawierających cukry (glukoza, maltoza i fruktoza), azot organiczny (substancje białkowe) lub azot nieorganiczny (sole amonowe), alkohol i sole mineralne np. fosforany Na, K lub NH₄. Dlatego odpowiednią dla nich pożywką naturalną są słabe napoje alkoholowe jak piwo i wino, natomiast brzeczka browarnicza i sok owocowy albo wprost, albo dopiero po częściowej fermentacji alkoholowej, bo w przyrodzie znajdujemy gatunki bakterii kwasu octowego zdolne przetwarzać nie tylko alkohole ale również bezpośrednio cukry. Utlenienie alkoholu lub cukrów do kwasów lotnych łączy się ściśle z faktem, że bakterie te, jako typowe tlenowce, mogą żyć tylko w obecności powietrza (ściśle biorąc tlenu powietrza). W nieobecności powietrza rozwój ich jest całkowicie zahamowany. Dlatego też w sokach owocowych lub w winach (do około 12% alkoholu) odizolowanych od powietrza, bakterie te nie mogą się rozwijać pomimo obecności wszystkich innych korzystnych warunków środowiska. Podobnie temperatura odgrywa dużą rolę. W temperaturze 6 — 10°C rozwój bakterii kwasu octowego praktycznie jest wstrzymany, wobec tego przechowywanie soków owocowych powinno mieć miejsce w tej temperaturze. W miarę podwyższania temperatury żywotność ich wzrasta i osiąga optimum w temperaturze około 30°C. Maksymalna temperatura wynosi 40°C, w 65°C giną. Duży wpływ na żywotność tych bakterii ma koncentracja alkoholu. Zasadniczo w płynach zawierających do 12% alkoholu mogą się one rozwijać i fermentować, powyżej zaś 13% rozwój ich ustaje¹⁾. W winach o tej koncentracji nie znajdujemy przyrostu kwasów lotnych, a jeśli taki przyrost ma miejsce, to powodem tego są inne prawdopodobnie niebiologiczne czynniki. Spośród wielu antyseptyków wstrzymujących rozwój bakterii kwasu octowego, znamy dobrze dwutlenek siarki. Środek stosowany w praktyce winiarskiej i uważany za najlepszą broń w rękach winiarza w walce z bakteriami kwasu octowego. Dodany do moszczu w ilości do 50 mg/litr działa hamująco, przy wyższych dawkach, zwłaszcza powyżej 100 mg, zaznacza się działanie niszczące. Wprawdzie ta ostatnia dawka działa niekorzystnie na drożdże nie sulfitorne, to jednak dawka ta stosowana jest do soków, a nie do nastawów. Przygotowując bowiem nastaw, sok zwykle rozcieńczamy wodą — jak to ma miejsce przy nastawach z owoców kwaśnych — a przez rozcieńczenie zmniejszamy koncentrację SO₂ i stwarzamy przez to warunki korzystniejsze dla pracy drożdży. Przy dawkowaniu SO₂ należy mieć jeszcze na uwadze stopień kwasowości soku. W miarę większej ilości kwasów mniejsza dawka SO₂ skuteczniej konserwuje soki. Nadmierna kwasowość już sama hamuje rozwój bakterii kwasu octowego np. w sokach wiśniowych lub porzeczkowych zawierających ponad 2% kwasów.

W winiarniach można się spotkać z faktem powstawania kwasów lotnych niemal w każdym etapie produkcyjnym, wobec tego przejdziemy te etapy w naturalnej kolejności procesów przerobowych.

1) Niektórzy badacze podają jako górną granicę 14% alkoholu.

Surowce: owoce przychodziły do fabryki w stanie zdrowym, częściowo nadpsutym i bardzo zepsutym. Przerób owoców zdrowych z reguły nie pociąga za sobą żadnych niekorzystnych następstw. Mycie ich usuwa brud, a z brudem niepożądaną mikroflorę. Inaczej przedstawia się sprawa z owocami zepsutymi. Te bowiem, mając tkankę uszkodzoną, niosą ze sobą bardzo szkodliwy zespół mikroorganizmów i w konsekwencji swej wnoszą go do soków. Wraz z mikroorganizmami dostają się do soków produkty ich działania na owocach jak np. kwasy lotne, alkohol, itd. Jednym słowem owoce zepsute dają sok zaraz po wytlóczeniu również zepsuty. To jest jedna z pierwszych przyczyn obecności kwasów lotnych w winach. Jeśli takiego soku w dodatku dobrze nie zakonserwujemy, ilość kwasów lotnych może się powiększać, a powiększanie może doprowadzić do całkowitego zniszczenia materiału. Z podobnym problemem stykały się winiarnie, gdy otrzymywały owoce wprawdzie zdrowe, ale w ogromnej ilości naraz, których warstwą z przyczyn technicznych nie był w stanie zaraz przerobić i wobec tego był zmuszony do przechowywania ich w warunkach zupełnie nieodpowiednich. W winiarniach nie spotkaliśmy nawet prymitywnych przechowywalni owoców.

Tłoczenie: nie nasuwa w tej kwestii żadnych zastrzeżeń pod warunkiem, żeby prasy a w tym chusty były utrzymywane w należytej czystości.

Magazynowanie soków: otrzymane z tłoczni soki idą albo bezpośrednio do fermentacji, albo też z powodu braku odpowiedniego litrażu fermentacyjnego muszą być zamagazynowane. W pierwszym przypadku, który jest najbardziej racjonalnym postępowaniem w procesach przerobowych, nie znajdujemy w tej fazie produkcji żadnej przyczyny powstawania kwasów lotnych. Należy tylko sok zasiarkować w ilości około 30 mg SO_2/litr . Natomiast w drugim przypadku, to jest gdy zachodzi konieczność magazynowania soków spotykamy się z niebezpieczeństwem powstawania wzmożonej ilości kwasów lotnych lub wprost z zaocutowaniem. Dwa sposoby przechowywania soków: 1) w zbiornikach metalowych (alumiowych) pod ciśnieniem 7 — 7,5 at CO_2 i 2) sok silnie zasiarkowany (do 100 mg SO_2/litr) w beczkach „pod szpunt” — uważamy za sposoby skuteczne. W obu przypadkach składowania temperatura nie powinna przekraczać 10°C . Również w obu przypadkach konieczna jest stała kontrola laboratoryjna. Bo wprawdzie podane sposoby są dobre i wypróbowane, to jednak z różnych przyczyn nie wszystkie warunki bywają i mogą być całkowicie spełnione; np. poinformowano nas w winiarni „a”, że soki zasiarkowano dawką SO_2 w ilości 200 mg/litr, a mimo to po pewnym czasie w niektórych zbiornikach kwasowość lotna wzrastała. Z tego można wnioskować, że mogło to nastąpić wskutek niedokładnej kontroli dawkowania SO_2 .

W winiarni „c” spotkaliśmy się, ze specjalnym przypadkiem. Z powodu braku litrażu fermentacyjnego, a przy ogromnej dostawie owoców, soki gronowe umieszczone w zbiornikach betonowych w warunkach odbiegających od wyżej podanych metod same zafermentowały. Fermentacja przeszła stadium burzliwe, z biegiem czasu osłabła i w końcu stanęła przy zawartości 7 — 10% alkoholu. Według udzielonych informacji sok miał być zasiarkowany do 100 mg SO_2/litr . Przypuszczamy, że dawka SO_2 była mniejsza, a przy tym została częściowo związana przez cukier, wskutek czego sok nie mając tych hamulców zafermentował. Podobny wypadek miał miejsce przy magazynowaniu soków owocowych. Tu jednak z powodu mniejszego ekstraktu cukrowego fermentacja zatrzymała się przy 3 względnie 5% alkoholu. Pomimo, że te moszcze wykazywały prawie normalną ilość kwasów lotnych po „dzikiej” fermentacji, to jednak takie postępowanie stało się przyczyną powstawania wzmożonej a nawet nadmiernej ilości kwasów lotnych. W czasie długotrwałego dofermentowania zaznaczył się stały wzrost ilości kwasów lotnych. Dodana matka drożdżowa nie była w stanie opanować środowiska i podciągnąć moszczu do właściwego procentu alkoholu, ponieważ w takiej koncentracji nie miała warunków do rozmnażania i spełnienia swego zadania. Naszym zdaniem

w braku litrażu fermentacyjnego i braku odpowiednich warunków do magazynowania otrzymany z tłoczni sok gronowy należało docukrzyć, zadać matką drożdżową i w ten sposób pokierować od początku fermentacją, aby osiągnąć w krótszym czasie właściwe odfermentowanie, a przez to uniknąć wzrostu kwasów lotnych.

Jak widzimy magazynowanie soków stwarza wiele przyczyn powstawania kwasów lotnych. Wobec tego przy projektowaniu winiarni uwzględniać należy duży litraż fermentacyjny i odpowiedni litraż leżakowania z prawie całkowitym pominięciem zbiorników sokowych.

Warto jeszcze wspomnieć o sokach gronowych z pierwszego tłoczenia o bardzo małej kwasowości i sokach z drugiego tłoczenia o jeszcze mniejszej kwasowości (winiarnia „b”). Takie soki są specjalnie narażone na schorzenia, a między innymi na zaocutowanie. Dokwaszenie ich do normy przyjętej w winiarniach jest czynnikiem pomocniczym, którego nie należy pominąć poza wszystkimi w tym artykule omawianymi sposobami zabezpieczającymi przed powstawaniem kwasów lotnych.

Fermentacja: czynnikami warunkującymi dobrą fermentację należyce przygotowanego nastawu są:

- 1) właściwa matka drożdżowa wyprowadzona z czystych kultur,
- 2) odpowiednia temperatura izby fermentacyjnej,
- 3) czyste i należyte zamknięcie naczyń fermentacyjnych.

Rozwińmy te działy z punktu widzenia możliwości powstawania lotnych kwasów w czasie fermentacji:

1) matkę drożdżową winno się wyprowadzać stale z czystych kultur osobno dla każdej partii nastawu. Poza wszystkimi ostrożnościami stosowanymi przy przygotowaniu matki drożdżowej należy specjalnie zwrócić uwagę na właściwą pasteryzację soków używanych do jej rozmnożenia. Pobieranie płynu z naczynia, chociażby najlepiej fermentującego i zaszczepianie nim świeżego nastawu jest niewłaściwe, ponieważ nie daje gwarancji czystości mikrobiologicznej. Tego rodzaju zaszczepianie jednorazowo jest tolerowane i nie jeden kierownik w ten sposób się ratuje, kiedy z przyczyn od niego niezależnych nie mógł sobie wyhodować właściwej matki. Ale nadużywanie takiego zaszczepienia zwłaszcza przy sokach z owoców zepsutych daje z reguły niewłaściwy kierunek fermentacji, prowadząc w końcu do zakażeń, a w przypadku dostępu powietrza bardzo łatwo do powiększenia lotnych kwasów. Przy sokach z owoców zepsutych potrzebna jest zdrowa, dobrze wyprowadzona matka drożdżowa w ilości nie 2 — 3%, jak to ma miejsce przy czystych nastawach, lecz o wiele większej ilości (do 5%), ponieważ wprowadzone drożdże muszą łatwo przytłumić wszelkie inne niepożądane mikroorganizmy. Niedopatrzenie lub bagatelizowanie sobie tej strony w procesach przerobowych może być w wielu przypadkach przyczyną wzrostu lotnych kwasów.

2) za właściwą temperaturę dla fermentacji uważa się $22 - 24^\circ\text{C}$, tymczasem w wielu winiarniach temperatura izby fermentacyjnej odbiega znacznie od tej normy. Zetknęliśmy się z niższą i wyższą temperaturą. Niższa temperatura ostatecznie nie jest wielkim wykroczeniem, prowadzi jednak czasem do zbyt powolnego przebiegu fermentacji a w następstwie swym może być przyczyną wzrostu kwasów lotnych. Zbyt wysoka natomiast temperatura wyrządza znacznie większe szkody: przede wszystkim osłabia drożdże i prowadzi albo do przewlekłej fermentacji trwającej dłuższy okres czasu niż normalnie, albo wprost do całkowitego jej zatrzymania. W tym ostatnim przypadku należy po sprowadzeniu do właściwej temperatury dodać nową matkę drożdżową lub, gdy zatrzymanie fermentacji zaszło po osiągnięciu dość znacznej ilości alkoholu (8 — 10%), dodać część płynu z osadem drożdżowym, z beczki przepracowanej. W razie podwyższenia się temperatury a jeszcze nie zahamowania fermentacji, niektórzy kierownicy przelewają całą zawartość beczki do innej i po osiągnięciu żądanej temperatury przerzucają z powrotem do beczki pierwotnej.

We wszystkich opisanych przypadkach, a zwłaszcza w ostatnim, płyn fermentujący jest stale narażony na mieszanie się z powietrzem a wobec tego na tworzenie

się lotnych kwasów. Należy bowiem za wszelką cenę utrzymywać właściwą temperaturę fermentacji. Stała kontrola temperatury izby fermentacyjnej a zwłaszcza kontrola płynu fermentującego jest nieodzownym warunkiem dobrego przerobu.

3) w wielu winiarniach przez nas zwiedzanych spotkaliśmy się z niedocenianiem ważności właściwego zamknięcia naczyń fermentacyjnych. Widzieliśmy naczynia otwarte, zatykane flaszkami, deseczkami, rurkami fermentacyjnymi o tak małej średnicy, że woda z nich była wyrzucana zaraz z początku fermentacji burzliwej, a tylko wyjątkowo naczynia zamknięte rurkami fermentacyjnymi o średnicy dostosowanej do ich pojemności. Podkreślamy tutaj ważność ich racjonalnego stosowania z następujących przyczyn: z początku fermentacji silnie tworzący się dwutlenek węgla nie dopuszcza powietrza nawet przy całkiem otwartych naczyniach. Powierzchnia płynu jest całkowicie przykryta warstwą dwutlenku węgla. Natomiast pod koniec fermentacji, kiedy wywiązywanie się dwutlenku węgla znacznie słabnie, zachodzi łatwa możliwość wtargnięcia powietrza do beczki, a z tym oczywiście wiąże się możliwość rozwoju bakterii kwasu octowego.

Jeśli chodzi o leżakowanie to trzeba zaznaczyć, że przy młodych winach o małej zawartości alkoholu (do 12%) ostrożność powinna być daleko posunięta. Przy oddzielaniu młodego wina od osadu i przerzucaniu go do leżakowni jest zawsze możliwość większego lub mniejszego zetknięcia się z powietrzem. W tej fazie leżakowania, nasycenie wina powietrzem jest nie wskazane. Dopiero w winach w końcowym stadium leżakowania przy zawartości alkoholu ponad 13% nie musimy się obawiać wzrostu kwasów lotnych, a przewietrzanie wówczas ze względu na tworzenie się bukietu jest nawet zalecane.

Na koniec trzeba wspomnieć o ogólnym stanie higieniczno-sanitarnym winiarni. Tak jak we wszystkich wytwórniach środków spożywczych a specjalnie tych, gdzie współpracują mikroorganizmy, tak też w winiarniach kardynalnym warunkiem otrzymania dobrego produktu jest utrzymanie należytej czystości. Tymczasem w niektórych winiarniach spotkaliśmy się ze stanem odbiegającym od obowiązujących przepisów. Pozostawianie owoców zepsutych i wytłoczyn w obrębie fabryki jest ze względu chociażby na muszki octowe niedopuszczalne i kierownictwo techniczne winno na tę stronę baczną zwracać uwagę, bowiem taki stan rzeczy może być poważną przyczyną wzrostu kwasów lotnych. Tak samo czystość podwórza, czystość wszystkich izb fabrycznych, wszelkich zbiorników, pras, przewodów, beczek itd. jest nieodzowna dla należytego prowadzenia przerobu.

Docenić również należy ważność prac analitycznych wykonywanych w laboratoriach fabrycznych a postawionych na należytych poziomach. Prace te jako czynniki kontrolne oparte na podstawach przedmiotowych pozwalają w wielu przypadkach uchwycić odchylenia od normalnych procesów przerobowych we wszystkich ich fazach a w następstwie swym zastosować odpowiednie czynniki zaradcze, zwłaszcza gdy chodzi o niebezpieczeństwo zaocetowania.

Omówione w niniejszym referacie przyczyny powstawania kwasów lotnych wiążą się ściśle z życiem i pracą bakterii kwasu octowego. Przy zwiedzaniu jednej z fabryk zetknęliśmy się również ze wzrostem kwasów lotnych, których tworzenia się należy raczej dopatrywać się na gruncie chemicznym a nie mikrobiologicznym, i tę są obecnie przedmiotem naszych badań.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ

Причины возникновения летучих кислот в винах

Темой труда было исследование причин возникновения летучих кислот в вине. В виду того авторы посетили 7 больших государственных предприятий и там познакомились с применяемыми на практике методами, а в связи с этим выдвинули целый ряд тез предохраниения образования летучих кислот в винах, подавая в первую очередь благоприятствующие и неблагоприятствующие условия для жизни бактерий уксусной кислоты.

Примеченные ими причины возникновения летучих кислот изложили они в естественном порядке процессов переработки в фабриках виноградных вин.

1. Сырье. Первой причиной возникновения летучих кислот в винах является переработка попорченных фруктов. Сок такого сырья содержит кроме увеличенного количества летучей кислоты еще целый ряд нежелательных микроорганизмов, которые при несоответствующей переработке могут быть причиной закисления. В винных фабриках не примечено никаких самых простых помещений для хранения фруктов. Поэтому доставленные на фабрики хорошие фрукты, которых во время нельзя было переработать, портятся в большом количестве.

2. Хранение соков в амбарах создаст много причин для возникновения летучих кислот и потому необходимо при издании проектов винных фабрик иметь в виду большой ферментационный литраж и соответствующий литраж лежачий. В таких случаях, приступая дальнейшей переработке сока, надо его насерить в количестве около 30mg SO₂ на 1 литр.

В случае необходимости сохранить сок в бочках надо насеривать на 100—150 mg SO₂ на 1 литр.

3. Брожение. Условия хорошего брожения следующие: а) соответствующая замесь дрожжей, приготовленная отдельно для каждой партии вина, в) соответствующая температура помещения, предназначенного для брожения (от 22—24° C), с) чистота и правильное закрытие ферментационной посуды, для чего необходимо употребление соответствующих ферментационных трубок. Отступление от этих норм создаст увеличение летучих кислот в винах. При несоответствующих условиях брожения может произойти порча вина, причем надо заметить, что слишком незначительная обшая кислотность (пониже 0,65%) оказывает меньшее сопротивление.

Чтобы создать себе полное понятие причин возникновения летучих кислот надо еще обратить внимание на следующее:

а) хранение слабого вина (пониже 12% алкоголя) особенно в первый период.

в) чистота предприятия (технических приспособлений, проводов, посуды, помещения и всего окружающего).

Кроме этого надо обращать внимание на значение аналитической работы в фабричных лабораториях.

Главный Институт Земледельческой
и Пищевой Промышленности
Отдел в Кракове.

SUMMARY

Causes that initiate the development of volatile acids in wines

The aim of our investigation lay in finding out why volatile acids developed in wines. In regard of that purpose the authors visited 7 large factories and were able to state on the spot what the applied methods looked like in practice. In connection with it they proposed

a number of theses advisable for stopping the development of volatile acids in wines. They considered in the first instance, which of the existing conditions in the plants promoted or discouraged the development of the bacteria of acetic acid.

They presented, in due order of the normal working processes in the factories, the reasons of the development of volatile acids.

1. *Raw material.* In the first instance decayed fruit develops volatile acids of itself. Juice manufactured out of putrified fruit contains, besides an enlarged amount of volatile acidity, also undesired micro-organisms, which may — in unfavorable conditions — bring about over-acidification. The wineplants lack even the most primitive arrangements for fruit storage. In these conditions sound fruit sent in great quantity is liable to putrefaction, when — owing to technical conditions — it can't be manufactured in due time.

2. *Storage of Juice* presents many possibilities for the development of volatile acids. That's why, when projecting wine-plants, great stress ought to be laid on installing an adequate content of vats for the fermentation-stage, as well as for-racking-stage. Before continuing the due course it is advisable to sulphurise the juice in proportion of about 30 mg SO₂ per liter. When longer storage is necessary and is done in tuns or casks, well filled to the brim and sealed with bungs, sulphurising must be applied at the rate of 100—150 mg SO₂ per liter.

3. *Fermentation.* The elements which constitute proper conditions for an adequate treatment of must are: a) a sound yeast-mother obtained by clean cultivation and prepared separately for each lot of must b) an adequate temperature during the fermentation period (22 — 24°C.) c) cleanliness and receptacles provided with properly working bungs to shut the fermenting liquids, appropriate fermenting pipes or tubes — the axis of which should be adapted strictly with the content — capacity of the vessel. Lack of exactitude in this respect leads to overacidification in wines. It is easy to infect the must, when prepared for fermentation. Must which has a low average of acidity (below 65%) offers less resistance in that respect. Among the elements, which stand in connection with volatile acid, it is necessary.

a) to mention: The racking of wines which have a low percentage of alcohol (below 12%) and specially in its first phase.

b) Cleanliness observed all along the fabrication (technical arrangements, tubs, vessels, accommodations and environment).

Besides the above mentioned, laboratory analysis constitutes a very important element in chemical fabrication.

*Main Agriculture & Food-Industry Institute.
Cracow-Department.*

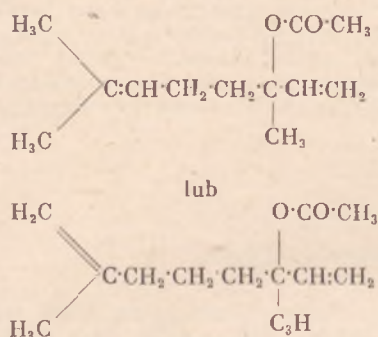
WŁ. CIEPLIŃSKI I ST. MALINOWSKI

Otrzymywanie octanu linalylu z polskiego olejku kolendrowego

STRESZCZENIE

Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem octanu linalylu. Acetylowanie przeprowadzono metodą Isagulianca i Smolianinowej, stosując bezwodnik octowy z mieszanym bezwodnikiem octowo-fosforowym. Próby acetylowania linaloolu wobec kwasu p-toluenosulfonowego i w roztworze pirydyny nie dały dobrych wyników

OCTAN LINALYLU



Octan linalylu, najbardziej wartościowy i charakterystyczny składnik olejku bergamoty (*Citrus Bergamia Risso*) i olejku lawendy (*Lavandula Vera*, *Lavandula Latifolia*), występuje w szeregu innych olejków eterycznych, jak np. w ol. ol. petigrain, neroli, cytryny, jaśminu, włoskiej limetty, mięty wodnej (1). Zapachem bardzo się zbliża do zapachu olejku bergamoty, w którym znajduje się w ilości dochodzącej do 37%.

Należy uważać, że właściwy zapach olejku bergamoty nadaje mu octan linalylu. Olejek bergamoty lub też sam octan linalylu stanowi podstawowy składnik kompozycji zapachowych, (np.):

ol. wody kolońskiej	do 70%
ol. chypre'u	do 35%
ol. fougère	do 30%
ol. maki	do 30% i inn.)

i dlatego też stanowi jedną z najważniejszych pozycji naszego importu olejarskiego czy to jako sam olejek bergamoty, czy też jako składnik gotowych kompozycji (olejków) perfumeryjnych. Octan linalylu jest cieczą bezbarwną, posiadającą następujące cechy fizyczne (2):

tw₇₆₉ — 220°C (rozkład), tw₁₀ — 96,5 ÷ 97°C;

d₁₅ — 0,900 ÷ 0,913;

[α]_D — 6°35';

n_D²⁰ — 1,451 ÷ 1,457;

Otrzymywanie octanu linalylu w drodze syntetycznej z linaloolu napotyka na trudności, wynikające z charakteru chemicznego linaloolu, który jak wiadomo jest trzeciorzędowym alkoholem posiadającym dwa nienasycone wiązania. Te cechy chemiczne linaloolu powodują niezmiennie łatwe zamykanie się pierścienia pod wpływem kwasów, z utratą cząsteczki wody lub bez, przy czym mogą się łatwo tworzyć zależnie od warunków reakcji, dwupenten, terpinen lub terpineol; a zawsze za-

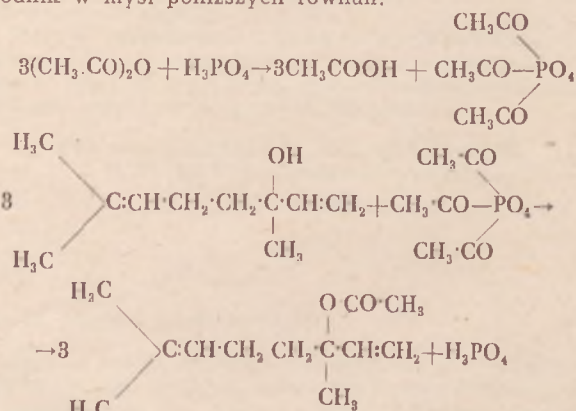
chodzi częściowa izomeryzacja linaloolu na geraniol i nerol (3). Tak np. kwas mrówkowy na zimno powoduje przemianę linaloolu na geraniol, nerol i terpineol. Stężony kwas mrówkowy w 60—70°C powoduje gładkie przekształcenie w terpinen i dwupenten (4). Działaniem gazowego HCl w 100°C na linalool w toluenie otrzymujemy chlorek geranylu (5). W przeciwieństwie do kwasów alkalia nie powodują zmian linaloolu nawet w 100°C.

Wyżej wymienione zjawiska powodują powstawanie niepożądanych ubocznych produktów przy estryfikacji linaloolu na octan linalylu. Dla uniknięcia ich powstawania przeprowadzono szereg badań, z których można wymienić następujące:

- otrzymywanie octanu linalylu działaniem octanu etylu na linaloolan glinu (6),
- destylacja próżniowa linaloolanu sodu i bezwodnika octowego (7),
- estryfikacja linaloolu w roztworze ksilenowym bezwodnikiem octowym w obecności bezwodnego octanu sodu w 105°C (8).

Wszystkie te metody acetylowania, prowadzone w wyższej temperaturze niż 40°C, prowadzą do otrzymania głównie octanu terpinylu, który posiada o wiele niższą wartość perfumeryjną aniżeli octan linalylu.

Isagulianc i Smolianinowa (9) zastosowali metodę acetylowania w temperaturze nie przekraczającej 40°C, a polegającą na acetylowaniu bezwodnikiem octowym w obecności małej ilości mieszanego bezwodnika fosforo-octowego. W tego rodzaju acetylowaniu należy przypuszczać, że zasadniczy udział bierze taki mieszan bezwodnik w myśl poniższych równań:



Uwalniający się H₃PO₄ reaguje natychmiast z bezwodnikiem octowym i cykl się powtarza. Według wy-

mienionych autorów wydajność estryfikacji prowadzonej poniżej 40°C (ca 38%) wynosi 95—98% teoretycznej, przy czym skutkiem izomeryzacji linaloolu na geraniol otrzymuje się również octan geranylu, nie tworzy się jednak octan terpinylu, gdyż warunki takiego acetylowania są zbyt łagodne dla zamykania się pierścienia; tworzenie się węglowodorów jest prawie wykluczone.

Celem poniższej pracy było otrzymanie octanu linalylu z surowca krajowego jakim jest olejek kolendru. Przeprowadzono badania nad otrzymaniem octanu linalylu:

1. z linaloolu otrzymywanego z olejku kolendru:
 - a. — z tzw. boków;
 - b. — z rektyfikatu;
2. bezpośrednio z olejku kolendrowego przez jego acetylowanie i następne wydzielenie z mieszaniny poreakcyjnej octanu linalylu.

Jako metodę acetylowania wybrano sposób *Isagulianca* i *Smolianinowej* — stosując różne ilości mieszanego bezwodnika octowo-fosforowego. Bezwodnik ten przyrządzono ze zmieszania 9,0 g bezwodnika octowego (90%) i 1,0 g H_3PO_4 85% ($d = 1,710$). Po zmieszaniu obu płynów nastąpiło lekkie podwyższenie się temperatury mieszaniny (od 20 do 28°C) — w miarę zaś upływu czasu (dni) płyn przybierał barwę żółtawą do jasno-żółto-herbacianej.

1a. Acetylowaniu poddawano mieszaninę destylatów linaloolu (patrz „Otrzymywanie linaloolu”) z:

destylacji I	frakcje 4 i 7
II	8
rektyfikacji I	1 i 6
II	1,2 i 4

W pracach *Isagulianca* i *Smolianinowej* stosunki między linalolem, bezwodnikiem octowym i katalizatorem (mieszanym bezwodnikiem octowo-fosforowym) miały się jak 20:15:0,1; w naszych pracach zachowano stosunek linaloolu do ogólnie użytego bezwodnika octowego; zmieniany był tylko stosunek bezwodnika do katalizatora. Zestawienie wyników acetylowania wyżej podanej mieszaniny destylatów umieszczone jest w tablicy 1.

Jak z tego zestawienia wynika, zachowanie stosunku między reagentami, podanego przez *Isagulianca* i *Smolianinowej* nie dało oczekiwanych wyników; dopiero dwu-

dziesiątkrotnie większa dawka mieszanego bezwodnika (próbka 4) spowodowała acetylację. W próbce tej osiągnięto najlepsze wyniki zarówno ilościowe jak i zapachowe. Zapachowo frakcja 3 tej próbki była bardzo dobra; czystość jej — zawartość octanu linalylu — wskazują refrakcja i gęstość, doskonale zgadzają się z danymi przeciętnymi z literatury, zamieszczonymi w dole tablicy 2.

1b. Po wykonaniu prób acetylowania wyżej podanej mieszaniny destylatów linaloolu i ustaleniu najlepszej proporcji pomiędzy reagentami, przystąpiono do acetylowania linaloolu rektyfikowanego. Do prób wzięto porcje 50,0-gramowe. W próbach tych okazało się, że o ile poprzednio, przy 20-gramowych próbkach, należało brać 20 razy więcej katalizatora — o tyle przy próbce 50-gramowej ilość ta jest za duża i powoduje energiczne zagrzewanie się mieszaniny reagującej; dla niedopuszczenia do dojścia temperatury do 40°C trzeba było czterokrotnie schładzać mieszaninę do 31°C. Wobec tego ponowiono próbę acetylowania tej samej ilości linaloolu, biorąc stosunek 20:14:1,0. O ile wynik pierwszej próbki był zadowalający to wynik próbki drugiej był bardzo dobry zarówno ilościowo, jak i jakościowo. Wyniki te zebrane są w tablicy 2.

2. Przeprowadzono również acetylowanie olejku kolendru; wyniki ilościowe otrzymanej frakcji octanu linalylu są mniejsze, aniżeli otrzymane z acetylowania linaloolu, co jest zrozumiałe. Jakościowo wyniki otrzymane były takie same.

Poza powyższymi próbami przeprowadzono acetylowanie linaloolu wobec kwasu p-tolueno-sulfonowego, jako katalizatora. Do próbki 20 g linaloolu i 15 g bezwodnika octowego dodano 0,1 g kwasu p-tolueno-sulfonowego. Acetylowanie przebiegło prawidłowo, jeżeli chodzi o temperaturę mieszaniny reagującej, jednakże otrzymano więcej terpenów (frakcja 1) i pozostałości podestylacyjnej; pozostałość ta miała kolor ciemnożółty, podczas gdy pozostałości wszystkich poprzednich próbek miały kolor bardzo jasnożółty. Acetylowanie w środowisku pirydyny czystym bezwodnikiem octowym samorzutnie nie zachodziło; podgrzanie do 80°C zainicjowało reakcję, otrzymano jednak w efekcie bardzo mało octanów (25—28%).

Acetylowanie linaloolu

Tablica 1

Nr próbki	Linalool: bez. oct.: katal.	Granice t. wrzenia	p mmHg	Waga frakcji	n_D	Zapach	U w a g i
1	20: 15,0-0,1	52- 84	B	1,3g	1,4712	terpent.	Acetylowanie nie przebiegło samorzutnie - zastosowano podgrzanie do 70°C. Nastąpiła częściowa cyklizacja linaloolu.
		81- 90	..	6,8g	1,4603	terpent.	
		90-110	..	4,9g	1,4550	oct. lin.	
		pozost.	..	2,9g	1,4839	oct. ger.	
2	20: 14,9-0,2	52- 90	B	1,1g	1,4789	terpent.	Acetylowanie samorzutnie nie zachodziło; podgrzano do 49°C do zapoczątkowania reakcji. Otrzymano mniej terpenów - więcej octanu linalylu.
		90- 96	..	2,9g	1,4722	terpent.	
		96-112	..	6,6g	1,4610	oct. lin.	
		112-118	..	2,2g	1,4756	nieokrś.	
3	20: 14,0-1,0	72-81	B	1,3g	1,4701	cymolu	T. mieszaniny wzr. od 20 do 25°C. Po 3-ch dniach destylowano. Reakcja nie przebiegła do końca.
		81-87	..	8,1g	1,4610	linalool	
		87-92	..	3,6g	1,4535	oct. lin.	
		pozost.	..	4,9g	1,4652	oct. lin. i oct. ger.	
4	20: 13,0-2,0	66- 87	B	2,2g	1,4769	terpent.	T. mieszaniny wzr. stopniowo do 37°. Po 14 godzinach destylowano. Wyniki zapachowo i ilościowo dobre. Terpenów i pozostałości niewiele.
		87- 94	..	2,1g	1,4675	terp. oct.	
		94-104	..	8,6g	1,4560	oct. lin.	
		104-114	..	4,1g	1,4682	oct. lin. i geran.	
5	20: 12,0-3,0	66- 87	B	2,7g	1,4751	terpent.	Szybki wzr. temp. Chłodzono 3x od 38 do 31°C. Ilość terpenów i pozostałości wzrosła, natomiast ilość octanów linalylu i geranilu zmalała.
		87- 94	..	2,6g	1,4669	terp. oct.	
		94-104	..	7,5g	1,4561	oct. lin.	
		104-114	..	3,2g	1,4685	oct. lin. i geran.	
6	20: 12,0-3,0	66- 87	B	2,7g	1,4751	terpent.	Szybki wzr. temp. Chłodzono 3x od 38 do 31°C. Ilość terpenów i pozostałości wzrosła, natomiast ilość octanów linalylu i geranilu zmalała.
		87- 94	..	2,6g	1,4669	terp. oct.	
		94-104	..	7,5g	1,4561	oct. lin.	
		104-114	..	3,2g	1,4685	oct. lin. i geran.	

STRESZCZENIE WYNIKÓW PRAC

Prowadzono prace nad otrzymaniem octanu linalylu metodą acetylowania:

1. a. linaloolu surowego (nierektyfikowanego);
b. linaloolu, oddestylowanego z polskiego olejku kolendru i dwukrotnie rektyfikowanego;
2. polskiego olejku kolendru bezpośrednio.

Otrzymano następujące przeciętne wydajności w procentach wagi użytego surowca:

1. a. 45% octanów;
b. 68% octanów;
2. 40% octanów.

Najlepszą metodą acetylowania była metoda acetylo-

wania bezwodnikiem octowym w obecności mieszanego bezwodnika octowo-fosforowego.

WNIOSKI I PROPOZYCJE ZASTOSOWANIA PRZEMYSŁOWEGO

Opracowana metoda otrzymywania octanu linalylu wykonywana była w skali laboratoryjnej. Zastosowanie jej przemysłowe wymaga sprawdzenia parametrów reakcji prowadzonej w większych ilościach. Otrzymany octan linalylu nadaje się jako produkt perfumeryjny do olejków perfumeryjnych; przedgony i pozostałości destylacyjne nadają się jako komponenty do tanich wód i olejków mydlarskich lepszego gatunku.

T a b l i c a 2

Acetylowanie linaloolu rektyfikowanego

Nr próbki	Linalool: bezw. oct.: katal.	Granice t wrzenia	p mmHg	Waga frakcji	n_D^{20}	d_{15}	$[\alpha]_D$	Z a p a c h
1	50: 32,5-5,0	67-87	8	7,3	1,4765		-1,2°	świeżyp, ziel.
		87-94	„	7,0	1,4672		+0,8°	octanowy
		94-104	„	20,0	1,4565	0,9135	+3,7°	octanu lin.
		104-14	„	8,7	1,4680	0,9172	0,0°	octanu lin. i geranylu.
		pozost.	„	10,0	1,4810			bez zapachu
2	50: 35,0-2,5	66-87	8	5,9	1,4705		+0,9°	świeżyp, ziel.
		87-94	„	5,7	1,4665		+1,1°	octanowy
		94-104	„	23,0	1,4554	0,9095	+3,9°	octanu lin.
		104-14	„	11,0	1,4600	0,9121	+0,4°	octanu lin. i geranylu.
		pozost.	„	7,7	1,4805			bez zapachu

Dane fizyczne octanów

Octan lin lylu: t. w. 96,5-97,5°C/10 mmHg

d_{15} 0,900-0,912

n_D^{20} 1,451-1,457

Octan terpinylu: t. w. 110-112°C/10 mmHg

d_{15} 0,954-0,9656

n_D^{20} 1,464-1,468

Octan geranylu: t. w. 114-116°C/10 mmHg

d_{15} 0,910-0,918

n_D^{20} 1,460-1,466

LITERATURA

1. GILDEMEISTER u. HOFFMAN — Aetherische Oele 1931, I — 640.
2. ibid. 641.
3. STEPHAN J. — pr. 58 (1898) 116; Zeitschel, Ber. 39 (1906) 1778.
4. BERTRAM u. WALBAUM, J. — pr. 45 (1892) 601.
5. FORSTER and CARDWELL, J. C. S. — 103 (1943) 1339.
6. Laboratoire — Usine, F. P. 531960; Compt. rend. 1922-1943.
7. TIELMAN, Berl. Berichte 31/837.
8. ULLMANN, — 9 (1920) 601.
9. ISAGULIANC i SMOLIANINOWA, — Rieschostoff Industrie, 8 (1933) 194.

СОДЕРЖАНИЕ

- Проведено исследования над получением ацетата линалола. Ацетилировано: 1. сырой линалоол полученный из польского кориандрового масла (Coriandrum Sativum L), 2. линалоол ректифицированный дважды и 3. непосредственно кориандровое масло. Ацетилирование проведено методом Исагулианца и Смолианиновой, применяя ангидрид уксусной кислоты со смесью ангидридов уксусного и фосфорного.

Отношение линалоола к ангидриду уксусной кислоты удерживано постоянно 20 : 15, изменяя лишь количество катализатора (смеси ангидридов уксусного и фосфорного).

Сконстатировано, что количественное отношение катализатора зависит от величины образца, при 20-грамных образцах самое выгодное отношение линалоола к катализатору 20 : 2, при образцах 50 грамных количество это

слишком велико, реагирующая смесь нагревается энергично и надо применять охлаждение. Сконстатировано, что в данном случае самое лучшее отношение линалоола к ангидриду уксусной кислоты и к катализатору — 20 : 14 : 1,0.

Ацетилирование кориандреолого масла пробегает подобным образом:

- a. сырой линалоол — 45% ацетата;
- b. линалоол дважды ректифицированный 68% ацетата;
- c. кориандровое масло — 40% (ацетата) по отношению к употребленному сырью.

Попытки ацетилирования линалоола p-толуэносulьфоновой кислотой и в растворе пиридина не дали положительных результатов.

SUMMARY

Experiments have been carried out to prepare linalyle acetate.

The following are substances which have been acetylated:

1. a. raw linalool obtained form the Polish coriander oil (of Coriandrum sativum L.),
b. doubly rectified linalool,
2. coriander oil.

The acetylation has been carried out by the method of Isagulianz and Smolianinova, using acetic anhydride and mixed aceto-phosphoric anhydride.

The ratio $\frac{\text{linalool}}{\text{acetic anhydride}}$ has been kept constant $\frac{20}{15}$

but the quantity of the catalyst (mixed aceto-phosphoric anhydride) has been variable.

It has been found, that the most favourable quantity of the catalyst depends on the quantity of reagents. When 20 gms samples were used, the best results have been obtained with the ratio $\frac{\text{linalool}}{\text{catalyst}} = \frac{20}{2}$

When 50 gms samples were acetylated, the best results have been obtained with the ratio linalool: acetic anhydride: catalyst 20 : 14 : 1.

The acetylation of coriander oil has been carried out in a similar way. The average yields related to 100 parts of the starting material have been:

1. a. form the raw linalool — 45%
- b. form the rectified linalool — 68%
2. form the coriander oil — 40%

Experiments on acetylation of linalool in presence of p-toluenesulphonic acid or in presence of pyridine have not given any encouraging results.

WŁ. CIEPLIŃSKI I ST. MALINOWSKI

Oznaczanie składu olejku kolendrowego oraz metoda otrzymywania linaloolu

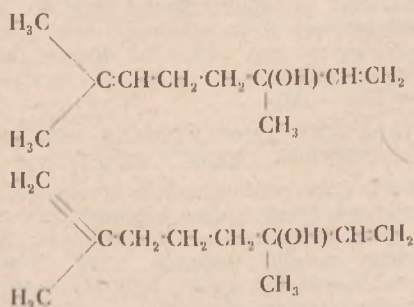
STRESZCZENIE

Wyodrębniono w stanie czystym linalool z polskiego olejku kolendrowego (*Coriandrum sativum* L.). Stosowano metodę próżniowej destylacji frakcjonowanej w szklanej aparaturze z kolumną Vidmera przy ciśnieniu 10 mm Hg i dwukrotną rektyfikację. Stwierdzono jakościowo obecność w polskim oleju kolendrowym: geraniolu, p-cymolu, α-pinenu, drobnych ilości kwasów organicznych

WSTĘP

Linalool

2:6 — dwumetylo — 2,7 oktadien — 6-ol;
lub
2:6 — dwumetylo — 1,7 oktadien — 6-ol



Linalool — znany również pod nazwą licareol lub coriandrol — jest trzeciorzędowym alkoholem posiadającym dwa podwójne wiązania. Odkryty i otrzymany był w stanie czystym po raz pierwszy przez Kavaliera (1), zbadany dokładnie przez Grossera (2), który podał jego elementarny skład $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, i przez Morina (3). W odróżnieniu do geraniolu i nerolu — jego izomerów — linalool występuje w formie *d* i *l*. Forma lewoskrętna otrzymana została z olejku drzewa *Ocotea candata* Mez. (nazwa lokalna *Licari Kanali* — licareol), występuje poza tym w olejkach Ylang-Ylang, cejlońskim cynamonowym, bergamoty, neroli, petit grain, lawendy, tymianu i w wielu innych; forma *d* — prawoskrętna, w oleju z nasion drzewa różanego (*Linaloe-Bois de Rose*), kolendru (*Coriandrum Sativum* L.), słodkiej pomarańczy. Występuje zarówno w stanie wolnym, jak i w postaci estrów niższych kwasów alifatycznych (octan, maślan, walerianiany).

Linalool nie daje związków krystalicznych, przy pomocy których można by go przemysłowo wyodrębnić; otrzymuje się go drogą starannej rektyfikacji z olejków, w których występuje w większych ilościach jak np. z olejku kolendru, gdzie jest go 60 — 70% (4). Otrzymany tą drogą linalool, zależnie od rodzaju surowca wyjściowego, wykazuje drobne różnice w swoich cechach fizycznych.

Przeciętne dane są następujące:

$t_{w760} = 197 \div 198^\circ\text{C}$, $d_{15} = 0,8622 \div 0,875$;
 $n_D^{20} = 1,4630 \div 1,4690$, $[\alpha]_D = -20,7^\circ \div +19,18^\circ$;

rozpuszczalność w spirytusie 70% 1:1 — 1:2; zapach konwalii.

Linalool jest bardzo cennym surowcem zapachowym. Zastosowanie znajduje zarówno sam, jak i jego związki; czysty linalool, posiadający zapach zbliżony do zapachu konwalii, wchodzi w skład wszelkiego rodzaju kompozycji zapachowych tam, gdzie chodzi o nutę konwaliową i stosuje się go w olejkach:

konwalii	do 40%	wszystkich składników
jaśminu	do 10%	" "
bzu	do 25%	" "
hiacyncytu	do 30%	" "
narcyzu	do 15%	" "
róży	do 8%	" "
kompozycji fantazyjnych	od 15 — 30%	

Przez izomeryzację linaloolu można dojść do innych również cennych surowców stosowanych w perfumerii, jak geraniol czy nerol, które z kolei przerabiane chemicznie prowadzą do całej gamy środków zapachowych.

W Polsce jedynym źródłem linaloolu, mogącym mieć znaczenie gospodarczo-przemysłowe, jest olejek, otrzymywany drogą destylacji z parą wodną nasion kolendru — *Coriandrum Sativum* L. Nasiona tej rośliny dają olejek eteryczny, z wydajnością 0,8 — 1,0%, który zawiera do 70% linaloolu; zawartość linaloolu zależna jest od czynników klimatycznych i gleby. Analogicznie przedstawia się sprawa wydajności olejku z nasion (5); dane w literaturze (*Gildemeister* u. *Hoffman*, *Aetherische Oele*, 1928, III/455 i nast.), dotyczące tej kwestii, są następujące:

kolender:

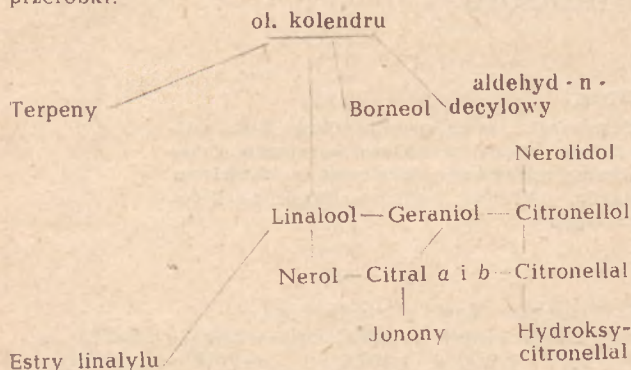
morawski, polski, rosyjski, turyngijski i węgierski mają wydajność 0,8 ÷ 1,0%;
rumuński 0,34 ÷ 0,81%;
holenderski 0,6%;
francuski 0,4%;
kolendry afrykańskie i azjatyckie dają najmniej olejku.

Pozostałość destylacji olejku służy jako doskonała pasza dla bydła, zawiera bowiem ca 14% białka (protein); i ca 17% tłuszczów.

Olejek kolendru, poza *d*-linaloolem, zawartym w nim w ilości do 70%, zawiera szereg innych składników jak:

(6):
dl- α -pinen
d- α -pinen
p-cymol
 Terpeny ca 30%
 dipenten
 terpinolen
 fellandren
 terpinen
 geraniol
 l-borneol
 „ ester octowy
 n-Aldehyd C_{10}
 kwas octowy
 kwas decylowy

Użytkowność olejku kolendrowego, biorąc pod uwagę jego składniki, obrazuje nam poniższy schemat jego przeróbki:



Celem niniejszej pracy było wyodrębnienie w stanie możliwie czystym linaloolu z olejku kolendrowego oraz ustalenie jego cech fizycznych i zawartości procentowej, przy czym chodziło o otrzymanie linaloolu, nadającego się do użycia w kompozycjach tak perfumeryjnych, jak i mydlarskich.

Materiałem, służącym nam jako surowiec dla otrzymania linaloolu a następnie octanu l'nalylu, był krajowej produkcji olejek kolendru. Cechy fizyczne tego olejku były następujące:

barwa — prawie bezbarwny;
 zapach — swoisty; kolendru;
 $d_{15}^{20} = 0,8674$ $n_D^{20} = 1,4636$
 $[\alpha]_D^{20} = -9,7^\circ$ $L \cdot A_c = 150$

METODY OTRZYMYWANIA

Jak już wspominaliśmy linalool nie daje związków, któreby w sposób łatwy pozwalały na otrzymanie go w stanie czystym; można go otrzymać w stanie czystym jedynie przez bardzo staranne frakcjonowanie. Istnieje metoda Tiemann'a (7) otrzymywania czystego linaloolu poprzez jego kwaśny ester kwasu ftalowego, jest ona jednak nieopłacalna technologicznie.

PRZEBIEG PRAC

W pracach naszych użyto metody próżniowej destylacji frakcjonowanej w szklanej aparaturze z kolumną Vidmera, pracującą adiabatycznie na zasadzie przelotowych 2 płaszczy grzejnych, pod próżnią 10 mm, przy zbieraniu destylatu 1 kropla na sekundę.

Dla dogrzania kolumny stosowano każdorazowo przed zbieraniem właściwej frakcji pracę kolumny pod refluksiem przez 2 godziny, dla możliwie dokładnego rozdzielania składników olejku kolendrowego. Do destylacji wzięto 2 razy po 250,0 g olejku, który był uprzednio wysuszony nad siarczanem magnezu. Wyniki tych dwóch destylacji przedstawione są w tablicy 1 oraz w wykresie.

Otrzymany produkt zapachowo przedstawiał się dość dobrze. Jednakże dla uzyskania lepszych wyników, środkowe frakcje obu destylacji przerektyfikowano (tablica 2). Rektyfikat był już produktem zapachowym dobrej klasy. Druga rektyfikacja, przeprowadzona po uprzednim 24 godzinnym mieszanii z węglem aktywnym, nie zmieniła zapachu w sposób widoczny. Ciężar właści-

wy, współczynnik załamania i skręcalność mieściły się w granicach podawanych w literaturze fachowej (8).

Ogólnie można stwierdzić, iż destylacja frakcjonowana przeprowadzona starannie daje wyniki pozytywne w otrzymaniu linaloolu z olejku kolendrowego. Cyfrowo wyniki naszych badań przedstawiają się następująco:

własności linaloolu

Dane z literatury przeciętne	Dane uzyskane
$d_{15}^{20} = 0,8622 \pm 0,8750$	$d_{15}^{20} = 0,8686$
$n_D^{20} = 1,4630 \pm 1,4690$	$n_D^{20} = 1,4620$
$[\alpha]_D^{20} = +19,18^\circ \pm -20,7^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = +10,2^\circ$

przeciętny % — 65% (w olejku kolendru)

otrzym. % — 62%

Linalool, wydzielony z polskiego olejku kolendru, ma znacznie niższy stopień skręcalności od podawanej w literaturze zagranicznej wartości wynoszącej $+19,18^\circ$; linalool, otrzymany przez nas posiada prawoskrętność $+10,2^\circ$. Tę niską skręcalność przypisać należy prawdopodobnie istnieniu obu odmian optycznych — z dużą przewagą odmiany prawoskrętnej.

Poniżej podana tabelka zawiera porównanie własności fizycznych i chemicznych polskiego olejku kolendru i radzieckiego.

Normy ZSRR	znalezione
C. wł. 0,864-0,877	0,8674
n_D^{20} 1,463-1,470	1,4636
L. kw. 2	0,29
L. zm. 4-20	nie oznaczono
L. acet. 125-190	150

Liczba acetylowania dla polskiego olejku kolendru wynosi 150; odpowiada to zawartości 46,48% alkoholu, obliczonego na alkohole $C_{10}H_{18}O$. Liczba ta nie odzwierciedla zawartości alkoholów w olejku, gdyż podczas acetylowania linaloolu następuje zawsze zjawisko jego cyklizacji, zmniejszające ilość alkoholi.

Charakterystyczne jest tutaj, że normy radzieckie przewidują duże rozbieżności w liczbie acetylowania, a mianowicie 125 — 190.

BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ INNYCH SKŁADNIKÓW OLEJKU KOLENDRU

Geraniol: obecność geraniolu stwierdzono w pozostałości poddestylacyjnej olejku kolendru. Wyodrębniono go przy pomocy połączenia z bezwodnym chlorkiem wapnia, podług metody podanej przez Gildemeistra i Hoffmana w „Aeterische Oele”, 1928/434; wspomnianą pozostałość poddestylacyjną zadano równą ilością wagową bezwodnego, dokładnie sproszkowanego chlorku wapnia i roz tarto w moździerzyku na papkę, którą w szczelnie zamkniętym naczyniu pozostawiono w lodówce na 24 godziny. Papka zastygła na dość twardą masę, którą rozgnieciono, odsączono na pompie i przemyto dokładnie eterem. Pozostałość na filtrze, będącą połączeniem geraniolu z $CaCl_2$, rozłożono wodą; wydzielony olej wysuszono nad bezwodnym Na_2SO_4 i poddano destylacji. $T_w 760$ 211 — $212^\circ C$, zapach typowy dla geraniolu, różany.

p-Cymol: obecność *p*-cymolu stwierdzono we frakcji trzeciej z destylacji I i frakcji trzeciej z destylacji II. Temperatura wrzenia i zapach tych frakcji były charakterystyczne dla *p*-cymolu, poza tym krzywa refrakcji wykazuje na wykresie dla tej temperatury charakterystyczne maksimum. Obecność *p*-cymolu sprawdzono przy pomocy metody Wallacha, podanej w A.264, 10:2.0 g frakcji ogrzewano pod refluksiem z 330.0 g wody i 12.0 g $KMnO_4$, od czasu do czasu wstrząsając kolbką. Po zakończeniu utleniania i usunięciu nadmiaru $KMnO_4$, roztwór odparowano, odsączono MnO_2 , odparowano do sucha i pozostałą sól ekstrahowano wrzącym alkoholem. Rozpuszczoną w nim sól potasową kwasu *p*-hydroksyizopropylbenzoesowego rozłożyło rozcieńczonym H_2SO_4 , przekrystalizowano z alkoholu wytrącony wolny kwas; temperatura topnienia $155^\circ C$.

α -Pinen: obecność pinenu stwierdzono w pierwszej frakcji obu destylacji. Niska temperatura wrzenia tej frakcji i charakterystyczny dla α -pinenu zapach fran-

cuskiej terpentyny nie pozostawiały wątpliwości. W drodze chemicznej stwierdzono obecność α -pinenu metodą Thurber'a i Roll'a; emulsję 2.0 g frakcji, pinowej

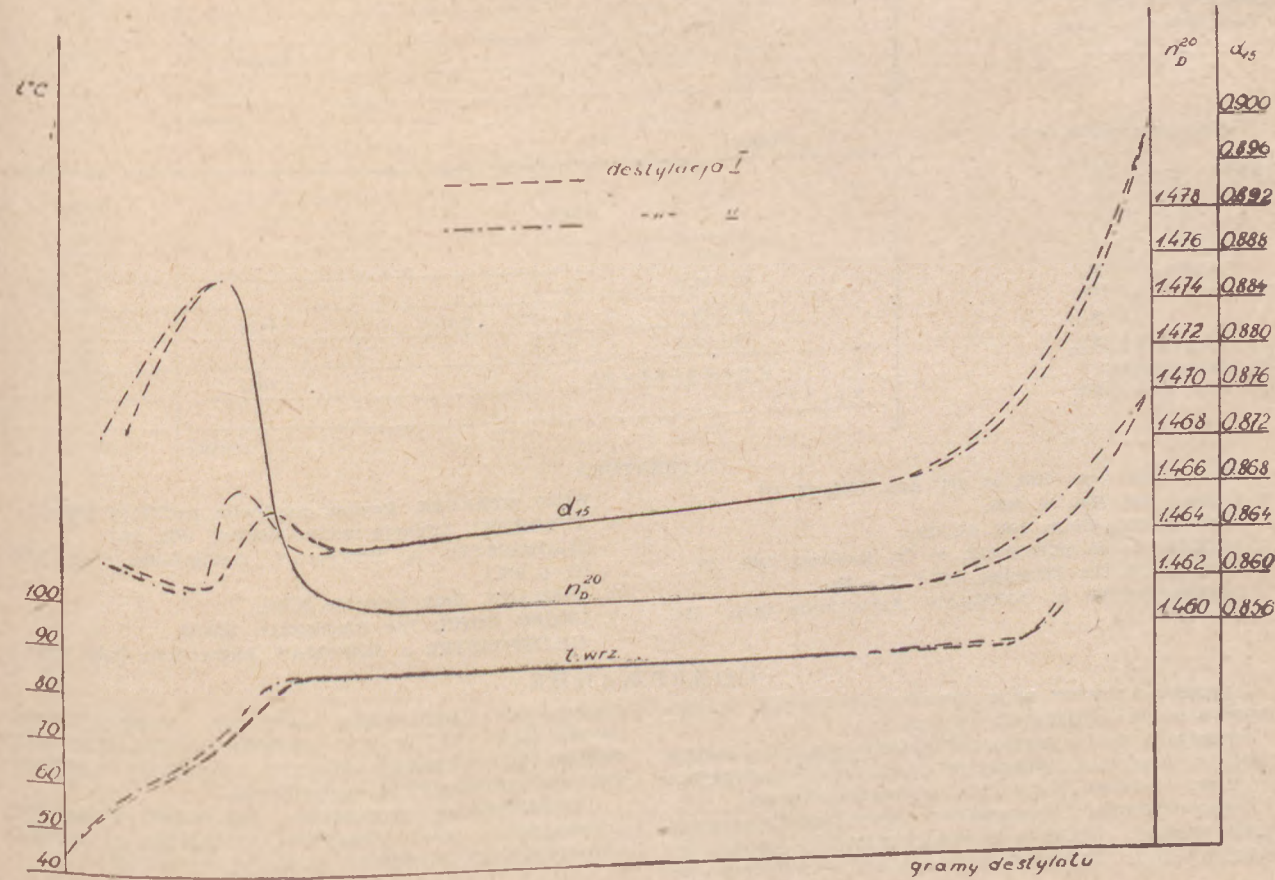
w 12 ml wody zadaje się stopniowo 4.8 g KMnO_4 rozpuszczonego w 40 ml wody. Mieszaninę oziębia się lodem i miesza przez cały czas dodawania. Po zakończeniu

Destylacja olejku kolendrowego (Coriandrum Sativum L.)

$d_4^{20} = 0,8674$ $n_D^{20} = 1,4636$

Tablica 1

Nr destyl.	Nr frakcji	t_m °C	p mmHg	d frakcji	n frakcji	Waga frakcji w gramach
I	1	44,0-56,0	10	0,8633	1,4692	12,7g
"	2	56,0-64,0	10	0,8612	1,4750	15,9g
"	3	64,0-76,0	10	0,8662	1,4701	13,1g
"	4	76,0-83,5	10	0,8646	1,4628	8,1g
"	5	83,5-84,0	10	oznaczone po rektyfikacji		92,2g
"	6	84,0-86,0	10			59,7g
"	7	86,0-95,0	10	0,8812	1,4643	9,2g
"				0,8985	1,4701	24,3g
"	pozost.					2,7g
"	woda straty					12,1g
razem						250,0g
II	1	44,0-53,0	10	0,8633	1,4692	8,0g
"	2	53,0-66,0	10	0,8608	1,4750	19,8g
"	3	66,0-74,0	10	0,8679	1,4754	8,7g
"	4	74,0-80,0	10	0,8646	1,4701	4,9g
"	5	80,0-83,5	10	oznaczone po rektyfikacji		42,0g
"	6	83,5-85,0	10			76,0g
"	7	85,0-86,0	10	rektyfikacji		39,7g
"	8	86,0-87,0	10			5,2g
"	9	87,0-95,0	10	0,8742	1,4643	4,1g
"				0,8812	1,4647	4,1g
"				0,8985	1,4701	26,4g
"	pozost.					2,9g
"	woda straty					12,3g
razem						200,0g



utleniania osad się odsadza, przesącz nasycą się dwutlenkiem węgla i destyluje się z parą wodną nieutlenionie składniki. Pozostały płyn odparowuje się w atmosferze CO₂ do objętości ca 16 ml, po czym, po ostygnięciu, ekstrahuje się go 2 × 10 ml eteru. Kwas pinowy uwalnia się po zadaniu otrzymanego zateżonego roztworu soli potasowej rozcieńczonym kwasem siarkowym. Po ekstrakcji eterem i rekryształizacji temperatura topnienia 68°C.

Aldehydy: próby stwierdzenia obecności aldehydów przy pomocy strącania dwunitro-fenilo-hydrazonu przeprowadzono dla rozmaitych frakcji i dla surowego olejku: wynik ujemny.

Kwasy: liczba kwasowa olejku wynosząca 0,29 wskazywała na obecność drobnych ilości kwasów.

STRESZCZENIE WYNIKÓW PRACY

1. Wyodrębniono z krajowego olejku kolendru (*Coriandrum Sativum* L) *d*-linalool; w tym celu stosowano metodę frakcjonowanej destylacji próżniowej i następną dwukrotną rektyfikację wydestylowanego linaloolu. Otrzymano 62% destylatu i 41% rektyfikatu na wagę olejku kolendru.

2. Zbadano cechy fizyczne otrzymanego *d*-linaloolu; wszystkie dane fizyczne znalezione mieściły się w granicach podawanych przez odnośną literaturę fachową.

3. Badania zapachu otrzymanego *d*-linaloolu wykazały, że rektyfikat — 2/3 całości linaloolu — przedstawia

sobą dobrej jakości surowiec perfumeryjny; pozostała 1/3 może być wykorzystana doskonale do kompozycji zapachowych, służących do perfumowania mydła toaletowego.

4. Poza *d*-linaloolem stwierdzono w krajowym oleju kolendru obecność: α -pinenu, *p*-cymolu, geraniolu. Dla zidentyfikowania powyższych składników posługiwano się metodami podawanymi w odnośnej literaturze fachowej.

WNIOSKI I PROPOZYCJE ZASTOSOWANIA PRZEMYSŁOWEGO

Krajowy olejek kolendrowy nadaje się bardzo dobrze do wydzielenia z niego czystego linaloolu. Warunkiem uzyskania dobrego produktu jest stosowanie rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem na wysoko wydajnej kolumnie rektyfikacyjnej. Uzyskany tą drogą linalool po 2-krotnej destylacji daje perfumeryjnie czysty linalool, nadający się do zastosowania w kompozycjach perfumeryjnych, lub też nadaje się do dalszych przeróbek na octan linalylu lub geraniol.

Frakcje odpadkowe destylacji nadają się do zastosowania jako składniki kompozycji mydlarskich o typie zapachów jak: woda kolońska, chypre, fougère. Inny przerób pozostałych frakcji, jak np. wydzielenie z nich składników olejku kolendrowego nie będzie ekonomiczny, gdyż należałoby tu zastosować skomplikowaną metodę chemiczną wydzielenia każdego z poszczególnych składników, które zresztą nie przedstawiają zbyt dużej wartości pod względem perfumeryjnym.

Rektyfikacja linaloolu

A

Wyniki:

Tablica 2

Mieszanina rektyfikowana:

destyl. I — frakcja 5 —	92,2 g
„ „ „ 6 —	59,7 g
„ „ „ 5 —	42,0 g
„ „ „ 6 —	76,0 g
„ „ „ 7 —	39,7 g
razem:	309,6 g

Rektyfikat 3 i 4 połącz.

$d_{15}^0 = 0,8682$; $n_D^{20} = 1,462$

D

Wymieszano z węglem akt.

rektyfikat 2 —	43,2 g
„ 3 —	75,0 g
„ 4 —	76,5 g
„ 5 —	14,7 g
razem:	209,4 g
strata na węglu i filtrze:	12,3 g
pozostało	197,1 g

Ostateczny rektyfikat:

$d_{15}^0 = 0,8686$; $n_D^{20} = 1,4620$

D

Nr fr.	t_w °C	p mmHg	d fr.	n fr.	waga fr. g
1	68,0-83,5	10			15,0
2	83,5-83,7	10			43,2
3	83,7-83,8	10	0,8678	1,4625	109,5
4	83,8-84,0	10	0,8684	1,4620	106,5
5	84,0-85,2	10			14,7
6	85,2-86,0	10			9,3
7	pozostałość			1,4644	13,2
Strata					7,3
razem:					309,6

B

Wyniki:

Nr fr.	t_w °C	p mmHg	d fr.	n fr.	waga fr. g
1	81,0-84,0	10			0,3
2	84,0-84,2	10			28,0
3	84,2-84,4	10	0,8686	1,4620	95,0
4	84,4-85,2	10			43,2
5	pozostałość			1,4630	27,0
Strata					3,6
razem:					197,1

LITERATURA

- KAVALIER J. pr. 1853, 58, 226; Ann. 1852, 84, 531.
- Grosser Ber. 1881, 14, 2485.
- MORIN, Ann. Chim. 1882, 25, 427.
- BERICHTE von SCHIMMEL et Co, kwiecień 1907, 127.
- SIMONSEN, The Terpenes 1947 r. I — 58;
GILDEMEISTER u. HOFFMAN Aetherische Oele, 1931. I — 457;

- WEST STRAUSS, Barton, Synthetic perfumes 1949—24.
- RUTOWSKI, Efirnyje masła, Moskwa 1931, 545;
GILDEMEISTER u. HOFFMAN, Aetherische Oele. 1938, III — 457.
- TIEMANN, Berl. Berichte 31/837.
- GEORG COHN, Die Riechstoffe, 1924/89.
GILDEMEISTER u. HOFFMAN, Aetherische Oele, 1928, I.

СОДЕРЖАНИЕ

Выделено в чистом виде линалол с польского кориандрового масла (*Coriandrum sativum* L).

Применено метод вакуумной фракционированной перегонки в стеклянной аппаратуре с колонной Видмера при давлении 10-ти мм Hg и двойной ректификацией.

Перед перегонкой кориандровое масло сушили над сульфатом магния. Средняя производительность чистого линалола 62%. Линалол выделенный из польского ко-

риандрового масла имеет значительно низшую степень крутки $[\alpha]_D^{20} + 10 \cdot 2$, чем поданная в литературе. Эту низкую крутку следует объяснять значительным преимущественством вращающей вправо формы.

Сконстатировано качественное присутствие в польском кориандровом масле гераниола, *p*-цимола, α -пинена, незначительных количеств органических кислот.

SUMMARY

Pure linalool was isolated from the Polish coriander oil (from *Coriandrum sativum* L.) The method of fractional vacuum distillation in a Widmer-column, under 10 mm Hg has been applied.

The coriander oil has been dried over magnesium sulphate, prior to distillation. The average yield of double distilled linalool has been 62%.

The linalool thus prepared possesses a considerably lower optical activity — $[\alpha]_D + 10 \cdot 2$ — than this given in the literature. This is produced probably by the presence of considerable proportion of the dextro-rotatory isomer. Geraniol, p-cymol, α -pinene, small quantities of organic acids have been qualitatively detected in the Polish coriander oil.

Cena zł 17,70

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Książki z zakresu przemysłu spożywczego

- BULHAKOW N., ZUBIENKO A.: **Techniczno-chemiczna kontrola wytwarzania napojów bezalkoholowych.** Tłum. z ros. Z. Wasilewski.
S. 200, rys. 29, zł 38.40
- CLAASSEN H.: **Krystalizacja cukru i tworzenie się melasu.** Tłum. z niem. A. Byrzykowski.
S. 188, rys. 47, zł 35.—
- KIRYCZEK P., LURIE J.: **Słodownik w browarze.** Tłum. z ros. S. Eliasz.
S. 74, rys. 34, zł 10.—
- KIRYCZEK P.: **Warzelany w browarze.** Tłum. z ros. S. Eliasz.
S. 70, rys. 18, zł 7.50
- KORAL B.: **Tablice do analizy piwa.**
S. 40, zł 18.—
- LECH W.: **Soki owocowe surowe.**
S. 85, rys. 19, zł 10.—
- LICZNERSKI J.: **Praktyczne serowarstwo.**
Wyd. II, s. 420, rys. 79, zł 35.—
- LINTNER C.: **Technologia browarnictwa.** Tłum. z niem. P. Wojcieszak.
S. 190, rys. 37, zł 30.—
- NIEMIADOMSKI S.: **Stężenie roztworów i aparaty wyparne.**
S. 105, rys. 32, zł 21.60
- OSINSKA J.: **Ogórki kiszzone.**
S. 63, rys. 14, zł 5.50
- PERETJATKOWICZ B.: **Burak cukrowy, jego składowanie i przechowywanie.**
S. 37, rys. 5, zł 3.—
- PIJANOWSKI E.: **Zarys technologii winiarstwa.**
S. 176, rys. 29, zł 30.—
- SCHANDERL H.: **Produkcja win owocowych.** Tłum. z niem. P. Wojcieszak.
S. 80, rys. 13, zł 5.—
- SCHILLAK R.: **Półprzetwory owocowe utrwalone dwutlenkiem siarki.**
S. 144, rys. 8, zł 13.—
- SILIN P.: **Praca aparatów dyfuzyjnych.** Tłum. z ros. J. Lewon.
S. 65, rys. 17, zł 14.—
- TROJAN J., ŚLIFIRSKI J.: **Technologia fermentacji tytoniu.**
S. 170, rys. 74, zł 22.—
- USPIENSKI A., PODLEGAJEW M., TONHUR W.: **Technologia produktów spożywczych drobiu.** Tłum. z ros. J. Osiński.
S. 420, rys. 105, zł 52.—



Książki popularno-naukowe

- CHMIELEWSKI H.: **Logarytmiczny suwak rachunkowy,** wyd. II, str. 46, zł 3.60
- MIERZANOWSKI W.: **Jak walczyć z pożarami,** str. 48, zł 0.80
- PIOTROWSKI P.: **Slusarstwo,** str. 136, zł 7.50
- PERELMAN J.: **Mechanika w kalejdoskopie,** tłum. z ros. J. Smolak, str. 149, zł 4.—
- SAWASZYŃSKI J.: **Przeciwpożarowe zaopatrzenie wodne,** wyd. II, część I, str. 152, zł 9.—, część II, str. 336, zł 16.50, część III i IV, str. 203, zł 12.50
- SKIBICKI W.: **Słownik techniczny rosyjsko-polski,** str. 450, zł 41.—
- Śladem inżyniera Kowalowa (sprawozdanie z narady inżynierów i techników w Katowicach), str. 68, zł 4.—
- TROSKOLAŃSKI J.: **Matematyka w zarysie w zakresie szkół średnich,** str. 276, zł 18.50
- WEAVER E. C., FOSTER L. S.: **Chemia otaczającego nas świata,** tłum. z ang. H. i T. Zamoyscy, str. 158, zł 10.50

Biblioteka Planu Sześcioletniego

- BRYJAK E., ZACHARZEWSKI B.: **Metallurgia proszków w Planie Sześcioletnim,** str. 109, zł 8.—
- FROMER R.: **Leśnictwo w Planie Sześcioletnim,** str. 72, zł 6.—
- KAMIENNY M.: **Przemysł rybny w Planie Sześcioletnim,** str. 72, zł 10.—
- KRZYWICKI E.: **Przemysł skórzany w Planie Sześcioletnim,** str. 80, zł 4.50
- MINORSKI S.: **Komunikacja lotnicza w Planie Sześcioletnim,** str. 44, zł 3.—
- RABSZTYN J.: **Przemysł węglowy w Planie Sześcioletnim,** str. 95, zł 6.50
- SCHABINSKI S.: **Przemysł drzewny w Planie Sześcioletnim,** str. 80, zł 7.50
- SECOMSKI K.: **Inwestycje w Planie Sześcioletnim,** str. 78, zł 4.—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki