

KONTROLNÉ METÓDY PRI VÝROBE KYSELINY MLIEČNEJ (IV) ČISTOTA SOLÍ KYSELINY MLIEČNEJ

M. GÄRTNER, A. ŠEPITKA

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Medziproduktmi pri výrobe kyseliny mliečnej sú soli kyseliny mliečnej, najmä mliečnan vápenatý, vznikajúci ako splošina neutralizácie počas kvasenia. Aby sme mohli objektívne sledovať čistiaci proces a zisťovať stav čistoty priebehom celého výrobného procesu a tak okamžite pozorovať eventuálne abnormality chemického alebo biologického rázu, navrhol M. Gärtner [1] zaviesť pojem „čistota“ pre posúdenie výroby kyseliny mliečnej. Takýmto meradlom je napr. aj hodnota čistoty v cukrovarníctve. V práci [1] autor opísal princíp výpočtu a praktického použitia čistoty kyseliny mliečnej. Výpočet čistoty roztokov kyseliny mliečnej vyššej akosti spresnil A. Šepitka [4].

O princípe stanovenia čistoty solí kyseliny mliečnej sa hovorilo na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici r. 1953 [2]. V tejto práci uvádzame výsledky overenia metodiky stanovenia čistoty mliečnanu vápenatého, spôsob praktickej aplikácie čistoty medziproduktov pri výrobe kyseliny mliečnej a grafickú pomôcku stanovenia čistoty.

I. Princíp výpočtu čistoty

Všeobecné meradlo čistoty sa zavádza ako percento čistej látky z celkového „zdanlivého“ množstva látky. Pre roztoky mliečnanu vápenatého by sme takto dostali pre čistotu vzťah

$$Q = \frac{100 \cdot \% \text{ mliečnanu vápenatého}}{\% \text{ zdanlivého mliečnanu vápenatého}}$$

Pod pojmom „zdanlivý“ mliečnan vápenatý rozumieme obsah mliečnanu vápenatého, zistený podľa špecifickej váhy.

Ak berieme do úvahy, že pri výrobe kyseliny mliečnej sa stretávame s tromi rozličnými látkami: cukor, mliečnan vápenatý a kyselina mliečna, je výhodné čistoty týchto látok za účelom porovnateľnosti prevádzať na čistotu kyseliny mliečnej. Čistotou cukorných roztokov z hľadiska výroby kyseliny mliečnej sa budeme zaoberať neskoršie.

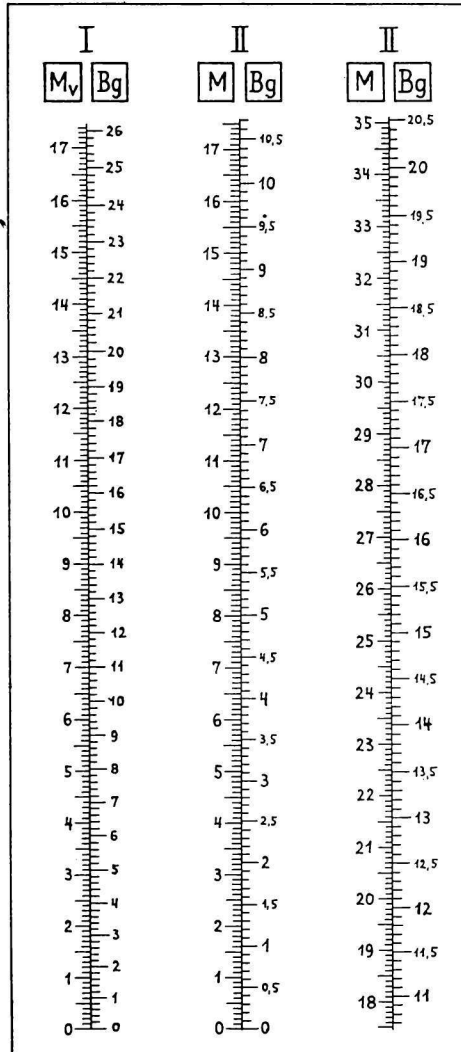
Keby sme počítali čistotu mliečnanu vápenatého podľa uvedenej rovnice, kyselina mliečna, ktorú dostaneme rozkladom mliečnanu vápenatého, mala by nižšiu čistotu než mliečnan vápenatý; napr. mliečnan vápenatý má čistotu 92,0 a z neho vyrobená kyselina mliečna má čistotu 83,5. Príčina tohto rozdielu je v tom, že nečistoty ovplyvňujú hustotu mliečnanu vápenatého menej než hustotu kyseliny mliečnej.

Aby sme mohli porovnávať jednotlivé produkty, zavádzame čistotu mliečnanu vápenatého ako čistotu kyseliny mliečnej pripravenej z tohto mliečnanu vápenatého.

Spôsob výpočtu čistoty mliečnanu vápenatého, ktorý sa rovná čistote kyseliny mliečnej z neho pripravenej, ukážeme na príklade. Pre výpočet čistoty sme zostrojili graf závislosti percentuálneho obsahu kyseliny mliečnej vo forme mliečnanu vápenatého (M_p) a kyseliny mliečnej (M) od ich hustôt (Bg).

Roztok mliečnanu vápenatého má zloženie:

hustota roztoku mliečnanu vápenatého 25,2 °Bg
 obsah kyseliny mliečnej v roztoku (vo forme mliečnanu
 vápenatého) 11,7 %



Výpočet

hustota roztoku mliečnanu vápenatého 25,20 °Bg
 11,7 % obsahu kyseliny mliečnej (vo forme mliečnanu
 vápenatého) odpovedá hustota (pozri graf, stupnica I) 17,90 °Bg

| | |
|--|------------------|
| rozdiel | 7,30 °Bg |
| čistá 11,7 % kyselina mliečna má hustotu (pozri graf, stupnica II) | 7,24 °Bg |
| súčet | <u>14,54 °Bg</u> |
| hustote 14,54 °Bg odpovedá zdanlivý obsah kyseliny mliečnej (pozri graf, stupnica II) | 24,35 % |

Čistota mliečnanu vápenatého je:

$$Q = 100 \times 11,7 : 24,35 = \underline{\underline{48,0}}$$

Rozdiel hustoty 7,30 °Bg je podmienený nečistotami, ktoré obsahuje roztok mliečnanu vápenatého, lebo tieto pri rozklade mliečnanu vápenatého prechádzajú do kyseliny mliečnej a zvyšujú jej hustotu. Preto pripočítavame 7,30 °Bg k hustote kyseliny mliečnej a tejto vyššej hustote vyhladáme na stupnici, ktorá udáva závislosť hustoty kyseliny mliečnej od jej koncentrácie, prislúchajúci zdanlivý obsah kyseliny mliečnej, ktorý v danom prípade je 24,35 %.

II. Stanovenie čistoty mliečnanu vápenatého

Hustotu roztokov mliečnanu vápenatého meriame Ballingovým hustomerom. Je potrebné používať hustomery, ktoré dovoľujú odčítať s presnosťou na 0,1 °Bg a sú opatrené teplomermi pre teplotnú korekciu. Hustote v °Bg odpovedajúcu špecifickú váhu nájdeme v tabuľkách (napr. v Neumannovom cukrovarníckom kalendári).

Obsah kyseliny mliečnej vo forme mliečnanu vápenatého v g/100 ml stanovíme eudiometricky [3]; po vydelení špecifickou váhou roztoku dostaneme váhové percentá.

III. Pokusy

1. Roztoky medziproduktov pri výrobe kyseliny mliečnej vo forme vápenatých solí, ako aj roztok čistého mliečnanu vápenatého boli destilovanou vodou zriedené takto:

- α) 4 obj. diely roztoku mliečnanu vápenatého + 0 obj. dielov vody
- β) 3 obj. diely roztoku mliečnanu vápenatého + 1 obj. diel vody
- γ) 2 obj. diely roztoku mliečnanu vápenatého + 2 obj. diely vody
- δ) 1 obj. diel roztoku mliečnanu vápenatého + 3 obj. diely vody

V týchto roztokoch sa určila hustota v °Bg a percentá kyseliny mliečnej vo forme mliečnanu vápenatého [3]. Zo zistených údajov sa vypočítala čistota za použitia grafu už uvedeným výpočtom.

a) Čistý mliečnan vápenatý

| | | |
|-------------|----------|-----------------------|
| β) 9,0 °Bg, | 5,78 % ; | $Q_k = 102,4$ |
| γ) 6,4 °Bg, | 4,04 % ; | $Q_k = 101,7$ |
| | priemer | $Q_k = 102,0 \pm 0,4$ |

b) Surový mliečnan vápenatý

| | | |
|--------------|-----------|----------------------|
| α) 22,2 °Bg, | 12,67 % ; | $Q_k = 72,4$ |
| β) 17,3 °Bg, | 9,80 % ; | $Q_k = 73,6$ |
| γ) 12,1 °Bg, | 6,72 % ; | $Q_k = 72,5$ |
| δ) 6,3 °Bg, | 3,44 % ; | $Q_k = 73,2$ |
| | priemer | $Q_k = 72,9 \pm 0,5$ |
| α) 17,3 °Bg, | 9,42 % ; | $Q_k = 67,6$ |
| β) 13,3 °Bg, | 7,07 % ; | $Q_k = 66,1$ |

| | | | |
|------------|----------|----------|----------------------|
| γ) | 9,2 °Bg, | 4,87 % ; | $Q_k = 67,5$ |
| | priemer | | $Q_k = 67,1 \pm 0,6$ |

c) Kryštalizačná zmes

| | | | |
|------------|-----------|-----------|----------------------|
| α) | 25,6 °Bg, | 10,60 % ; | $Q_k = 39,7$ |
| β) | 20,3 °Bg, | 8,27 % ; | $Q_k = 39,8$ |
| γ) | 14,1 °Bg, | 5,63 % ; | $Q_k = 39,6$ |
| δ) | 7,5 °Bg, | 2,93 % ; | $Q_k = 40,2$ |
| | priemer | | $Q_k = 39,8 \pm 0,2$ |

| | | | |
|------------|-----------|-----------|----------------------|
| α) | 25,1 °Bg, | 12,02 % ; | $Q_k = 50,9$ |
| β) | 19,8 °Bg, | 9,29 % ; | $Q_k = 50,5$ |
| γ) | 13,8 °Bg, | 6,25 % ; | $Q_k = 49,1$ |
| | priemer | | $Q_k = 50,2 \pm 0,7$ |

d) Vykvasená zápara

| | | | |
|------------|-----------|----------|----------------------|
| α) | 18,7 °Bg, | 8,22 % ; | $Q_k = 45,3$ |
| β) | 14,4 °Bg, | 6,16 % ; | $Q_k = 44,3$ |
| γ) | 10,0 °Bg, | 4,25 % ; | $Q_k = 44,7$ |
| | priemer | | $Q_k = 44,8 \pm 0,4$ |

2. Okrem toho sme urobili rozbory roztokov mliečnanu vápenatého a kyseliny mliečnej získanej rozložením týchto roztokov. Pri niektorých kyselinách získaných rozložením sme stanovili čistotu aj po ich zahutnení.

a) Afinovaný mliečnan vápenatý

| | | | |
|---------------|-----------|----------|-------------------------------------|
| mliečnan: | 18,7 °Bg, | 12,1 % ; | $Q_k = 97,6$ |
| po rozložení: | 12,9 °Bg, | 21,4 % — | zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 20,6 % — | kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 96,3$ |

b) Technický mliečnan vápenatý

| | | | |
|---------------|-----------|----------|-------------------------------------|
| mliečnan: | 21,8 °Bg, | 13,3 % ; | $Q_k = 83,1$ |
| po rozložení: | 10,3 °Bg, | 16,9 % — | zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 14,1 % — | kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 83,4$ |
| po zahutnení: | 31,0 °Bg, | 55,0 % — | zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 45,8 % — | kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 83,3$ |

c) Surový mliečnan vápenatý I (z odstredivky)

| | | | |
|---------------|-----------|----------|-------------------------------------|
| mliečnan: | 23,0 °Bg, | 13,2 % ; | $Q_k = 72,9$ |
| po rozložení: | 12,6 °Bg, | 20,9 % — | zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 15,0 % — | kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 71,8$ |

d) Surový mliečnan vápenatý II (z odstredivky)

| | | | |
|---------------|-----------|----------|-------------------------------------|
| mliečnan: | 25,3 °Bg, | 12,9 % ; | $Q_k = 57,1$ |
| po rozložení: | 15,5 °Bg, | 26,0 % — | zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 14,8 % — | kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 56,9$ |

e) Čerená zahustená zápara

| | | | |
|---------------|-----------|---------|---------------------------------------|
| mliečnan: | 28,6 °Bg, | 13,7 %; | $Q_k = 50,2$ |
| po rozložení: | 18,6 °Bg, | 31,6 % | — zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 16,0 % | — kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 50,6$ |
| po zahustení: | 50,7 °Bg, | 100,0 % | — zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 51,0 % | — kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 51,0$ |

f) Kryštalizačná zmes

| | | | |
|---------------|-----------|---------|---------------------------------------|
| mliečnan: | 24,5 °Bg, | 11,1 %; | $Q_k = 45,1$ |
| po rozložení: | 14,4 °Bg, | 24,1 % | — zdanlivá kyselina mliečna |
| | | 10,6 % | — kyselina mliečna stanovená titračne |
| | | | $Q_k = 44,0$ |

Z uvedených pokusov vidieť, že zriedzovanie roztokov mliečnanu vápenatého prakticky neovplyvňuje čistotu. Kyselina mliečna získaná rozložením mliečnanu vápenatého aj po zahustení má čistotu zhodnú s pôvodným mliečnanom vápenatým. Uvedené dôvody oprávňujú používať metodiku na stanovenie čistoty medziproduktov pri výrobe kyseliny mliečnej, ako aj konečných výrobkov, na spoločnom porovnávačom základe.

IV. Použitie výpočtu čistoty vo výrobni

Analogicky ako v cukrovarníctve aj vo výrobe kyseliny mliečnej môžeme meradlo čistoty medziproduktov a hotových výrobkov použiť na sledovanie a hodnotenie čiastkových efektov čistenia, ako aj celkového efektu čistenia, napríklad:

a) Efekt čistenia pri čerení vykvasenej zápary:

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| kryštalizačná zmes | $Q_k = 50,1$ |
| vykvasená zápara | $Q_k = 44,7$ |
| | $\Delta Q_k = 5,4 = 12,1 \%$ |

b) Efekt čistenia pri vytáčaní:

| | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| surový mliečnan vápenatý | $Q_k = 67,1$ |
| kryštalizačná zmes | $Q_k = 50,1$ |
| | $\Delta Q_k = 17,0 = 33,9 \%$ |

c) Efekt čistenia pri afinácii:

| | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| afinovaný mliečnan vápenatý | $Q_k = 96,7$ |
| surový mliečnan vápenatý | $Q_k = 67,1$ |
| | $\Delta Q_k = 29,6 = 44,1 \%$ |

Do akej miery ovplyvňuje vytáčanie čistotu mliečnanu vápenatého odstredeneho na odstredivke, ukazujú tieto dva príklady:

1. Surový mliečnan vápenatý I

| | |
|---|--------------|
| a) laboratórne odnučovaný | $Q_k = 64,1$ |
| b) bežným spôsobom odstredeny na odstredivke | |
| v prevádzke | $Q_k = 64,1$ |
| c) odstredeny na odstredivke v prevádzke „do sucha“ | $Q_k = 69,5$ |

2. Surový mliečnan vápenatý II

- a) laboratórne odnučovaný $Q_k = 57,2$
 b) odstredený na odstredivke v prevádzke „do sucha“ $Q_k = 63,4$

Súhrn

Uvádzame spôsob výpočtu čistoty medziproduktov a konečných výrobkov, ako aj jeho použitie pri výrobe kyseliny mliečnej. Stanovenie čistoty slúži na rýchle zistenie prípadných technologických abnormalít a umožňuje posúdiť jednotlivé výrobné úseky. Pre výpočet je pripojený príslušný graf.

КОНТРОЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОЛОЧНОЙ
 КИСЛОТЫ (IV)
 ЧИСТОТА СОЛЕЙ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

M. ГЕРТНЕР, А. ШЕПИТКА

Отделение глицидов и биохимии Химического института
 Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Приводится способ вычисления чистоты промежуточных продуктов и окончательных фабрикатов и его применение при производстве молочной кислоты. Определение чистоты служит для быстрого обнаружения случайных технологических ненормальностей и дает возможность оценивать отдельные производственные участки. Для вычисления приложен соответствующий график.

Поступило в редакцию 20. 5. 1958 г.

KONTROLLMETHODEN BEI DER ERZEUGUNG VON MILCHSÄURE
 (IV)
 REINHEIT VON MILCHSAUREN SALZEN

M. GÄRTNER, A. ŠEPITKA

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts
 an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wird die Art der Berechnung der Reinheit der Zwischen- und Endprodukte der Milchsäureerzeugung beschrieben. Aus der Reinheit der Produkte lassen sich Abnormalitäten im Betriebsverlauf rasch feststellen. Die Arbeit enthält eine graphische Darstellung für den praktischen Gebrauch.

In die Redaktion eingelangt den 20. 5. 1958

LITERATÚRA

1. Gärtner M., Chem. zvesti 6, 375 (1952). — 2. Gärtner M., *Sborník prednášok zo szjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 1953*, V. časť, Bratislava 1954. — 3. Gärtner M., Šepitka A., Chem. zvesti 11, 330 (1957). — 4. Šepitka A., Chem. zvesti (v tlači).

Došlo do redakcie 20. 5. 1958