

Последовательные процессы в технологии кристаллизации сахара

А.Ф. Кравчук, технический директор, ООО «Фирма «ТМА»

В статье на примере кинетической модели скорости роста кристаллов из чистых и нечистых сахарных растворов показано, что данная модель описывает последовательный процесс скорости роста кристаллов. Выявлены признаки и основные закономерности последовательного процесса и инверсионный характер последовательного процесса скорости роста кристаллов. Принципы последовательного процесса позволяют уйти от эмпирического представления кинетики процесса кристаллизации сахарозы.

Ключевые слова: последовательный процесс, приведенный параметр-аргумент, признаки процесса, инверсия в процессе, реакция кристаллизации сахара, активированный комплекс молекул, доминирующий параметр.

Многолетний опыт исследований процессов кристаллизации сахара, как по технологии циклических процессов, так и по технологии непрерывных процессов не дал однозначного ответа на кинетическую суть процесса, который в принципе осуществляется «простым» выпариванием воды из раствора, находящегося под вакуумом.

То, что в растворе сахарозы происходит диффузия молекул сахарозы по известному закону [1], не вызывает сомнений ни теоретических, ни практических.

Стремление представить макрокинетику этого процесса одночленным уравнением относится к методам эмпирической аппроксимации такого сложного массообменного процесса как кристаллизация сахара из дисперсных растворов [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

В некоторых случаях уравнения кинетики процесса представлены без такого кинетического параметра как температура раствора или суспензии.

Современное представление кинетики процесса кристаллизации сахара отражено в статье С. М. Петрова и соавторов [10]. Кинетическая модель скорости массового роста кристаллов представлена на основе аддитивности скорости кристаллизации сахарозы, т. е. модель представлена диффузионной и кристаллохимической составляющими с присутствием основных параметров процесса и имеет следующий вид:

$$K = dm/d\tau \cdot 1/S = K_0 + K_{\text{кx}} = a_1 [T (C_n^A - C_n^A)] / (a_2 + a_3 \exp [a_4 / RT] \cdot (RT)^{a_5} (C_n^A - C_n^A)^{a_6})$$

де: K – скорость роста кристаллов сахарозы, кг/м²с;

τ – время, с;

S – общая поверхность кристаллизации, м²;

T – абсолютная температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К;

μ – динамическая вязкость насыщенного раствора сахарозы, Па с

C_n и C_n^A – активная молекулярная концентрация пересыщенного и насыщенного раствора сахарозы, моль/кг.

Такой подход понятен, соответствует природе совместного действия многих факторов, имеет место взаимодействие факторов и совмещение процессов выражено их суммарным действием. При этом явления и виды функциональных связей, характеризующие совместным действием факторов, многообразны, а закономерности сложны.

В представленной кинетической модели скорости массового роста кристаллов взаимодействуют две его фазы (состояния), причем одна из них является непреложным и естественным продолжением и развитием другой. Такое представление кинетики процесса мы вправе отнести к **последовательному процессу**.

Однако это не освобождает нас от анализа его признаков и основных закономерностей.

В данной модели имеет место *приведенный параметр-аргумент* в виде разницы активной молекулярной концентрации пересыщенного и насыщенного раствора сахарозы, входящей в обе части уравнения. Здесь следует заметить, что показатель степени разницы активной молекулярной концентрации $a_6=2$ соответствует экспериментально установленному значению, определенному Марком, Дюбура и Сонье [11].

Наиболее существенным параметром, доминирующим на протяжении всего процесса, является температура, которая влияет на молекулярную концентрацию раствора.

Часто затруднительно или невозможно учитывать все факторы процесса или установить удельную роль каждого из них. Поэтому устанавливают функциональную зависимость по одному, доминирующему параметру процесса даже при наличии некоторой зависимости между ним и другими па-

раметрами процесса. Следует также заметить, что присутствующая в диффузионной составляющей модели вязкость раствора четко отражает пассивные силы в растворе и по Гиббсу может сильно тормозить процесс роста кристаллов. Исключение толщины прикристалльного слоя, имеющее место в исходном уравнении П.М. Силина, по-видимому, соответствует положению о том, что влияние неподвижного тонкого слоя у поверхности кристаллов на скорость кристаллизации сахарозы незначительно, а энергия активации кристалла сахарозы пока неизвестна. Вообще-то рассматривать в кинетике процессов неподвижность не корректно. Предположительно вязкость, как пассивный аргумент, должна бы войти и во второе слагаемое модели в форме, приводящей к «торможению» процесса роста кристаллов [12]. Поскольку скорость кристаллохимической реакции зависит от энергии активации, которая является экспоненциальной функцией вязкости раствора, то проблем нет.

Активные силы процесса, разность концентраций и температура, создают осмотическое давление, обеспечивающее перемещение сахарозы к поверхности кристаллов, а затем и встраивание в кристаллическую решетку сахарозы.

Несомненно, имеет место *существование и чередование фаз процесса*. По условиям представленной модели *переход от одной фазы к другой является естественным*. Если учесть, что процесс происходит в условиях гидратации молекул, то при переходе молекул сахарозы из раствора в жидкокристаллическое состояние, а затем встраивание в кристаллическую структуру сахарозы, остается «свободная» вода, которая на этой стадии имеет доминирующее значение, обуславливающее интенсификацию диффузионного процесса переноса сахарозы к поверхности кристаллов. Таким образом, происходит *переход доминирующего значения от одной фазы к другой*. Поэтому названные признаки процесса кристаллизации сахара также относятся к последовательному процессу.

Представление процесса аддитивной функцией отражает *явление инверсии*, что также присуще последовательным процессам. Отражение инверсии процесса мы наблюдаем по форме кривой Гаусса распределения кристаллов в utfеле, констатирующей наличие внутренних закономерностей, свойственных массовым явлениям. Однако до сих пор не выявлены причины, в силу каких взаимодействий распределение кристаллов, сосуществующих в данной совокупности в дисперсном растворе, имеет инверсивный характер.

Познание причин или противоречий, обуславливающих инверсию процесса, на наш взгляд является более существенным, чем аппроксимация повторяемости явления в зависимости от выбранного параметра-аргумента.

Логика инверсии в последовательном процессе, прежде всего, свидетельствует о том, что

параметр-аргумент или доминирующий процесс утратил значение неизменного мерил или реальная функция процесса является сложной, состоящей, по крайней мере, из двух вариантных совокупностей факторов, взаимодействие которых приводит к инверсии.

В нашем случае – это температура и разность концентраций.

В представленной С.М. Петровым модели мы имеем совокупность процесса диффузии молекул сахарозы к поверхности кристаллов и физико-химического процесса перехода молекул сахарозы из раствора в кристаллическую структуру.

Эта кинетическая модель скорости кристаллизации имеет физико-химическую концепцию, базируется на экспериментальных данных и поэтому наиболее приближена к природе последовательных процессов.

Все явления последовательного процесса являются инверсионными. В модели С.М. Петрова инверсия также заложена в экспоненциальной зависимости кристаллохимической реакции перехода сахарозы из раствора в кристаллическую структуру, выраженную через энергию активации.

Однако, как показывает практика исследований, подход к оценке фазовых переходов на основе энергии активации требует уточнения. Процесс происходит путем выпаривания воды из гетерогенной системы. Для чистых растворов сахарозы энергию активации мы можем определить из уравнения Аррениуса [5].

Для нечистых растворов мы пользуемся законом действующих масс [13].

Кроме того, в процессе кристаллизации сахарозы из раствора обязательно наступает разрыв химических связей в растворе и образование новых связей. Подтверждением этого является диаграмма состояний сахарного раствора: «ненасыщенный – насыщенный – метастабильный – предлабильный – лабильный».

Мищук Р.Ц., несмотря на свое же утверждение, что *мерой устойчивости (равновесия) сахара в растворе является парциальная молярная свободная энергия, которая уже определена, все же считает, что эти общепринятые состояния растворов приобретают более точные названия: зона первой растворимости, зона второй растворимости, зона третьей растворимости* [16]. Для чистых растворов «сахароза - вода» понятен принцип двух растворимостей. Не понятно, почему зона третьей растворимости ассоциируется со стекловидным, а не аморфным или другим состоянием? Сложно представить стекловидное состояние кристаллов сахара в стекловидном сахарном растворе. В связи с тем, что уравнение Шрёдера-Ле Шателье представляет экспоненциальную функцию, отражающую скорость растворения для идеальных растворов, поэтому коэффициенты в уравнении для сахарозы должны иметь физико-химический

смысл или численное значение. Это потому, что идеальным раствором любой концентрации называют раствор, компоненты которого близки по физическим и химическим свойствам и при образовании раствора не имеют тепловых и объемных эффектов. Кроме того, уравнения такого типа должны иметь границы по температуре, при которых реализуется процесс растворения дисперсной сахарозы в воде, а не процесс ее плавления.

Если мы признаем, что раствор сахарозы в состоянии выше уровня насыщения в некотором интервале температур может образовывать несколько кристаллогидратных состояний (по зонам), каждое из которых характеризуется своим значением теплоты растворения и, следовательно, собственной теплотой растворимости, а точки пересечения этих кривых соответствуют изменению равновесных форм кристаллогидратов, то кинетика процесса должна быть отнесена к термодинамической теории растворов с учетом теории гидратных и кристаллогидратных соединений.

Если это не так, то нам остается признать или доказать, что кинетика процесса роста кристаллов осуществляется по другой теории, например изложенной в статье [6].

Кроме того, всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения (иногда формируемого катализатором), называемого активированным комплексом.

С нашей точки зрения таким активированным комплексом в реакции перехода сахарозы в кристаллическую структуру является бимолекулярный жидкокристаллический комплекс [12].

Реакция кристаллизации сахара из раствора

соответствует виду: $Sx_n \rightarrow Sx_k \rightarrow K_{кр}$, т.е. сахар в растворе при испарении воды переходит в насыщенное состояние, а затем образует активированный комплекс молекул, который имеет способность встраиваться в кристаллическую решетку. Образование активированного комплекса Sx_k требует затраты некоторого количества энергии для преодоления отталкивания электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и для построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе. Кроме того, происходит перераспределение электронной плотности. Графически энергетическое представление кристаллохимической реакции в координатах «энергия активации – реакция» имеет вид, представленный на рис. 1.

В дисперсном растворе «кристалл – сахароза – вода» сахароза должна преодолеть энергетический барьер для перехода из раствора в кристаллическую структуру. При этом процесс изменяет направление, причиной чего есть переход сахарозы в кристалл, что ведет к снижению концентрации раствора на границе «кристалл – раствор». При этом энергия активации реакции равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Представленная схема позволяет четко создавать условия рекристаллизации у поверхности кристаллов и устанавливать уровни энергий для ненасыщенного, насыщенного, метастабильного (бимолекулярные жидкие кристаллы у зоны насыщения и трехмерные жидкие кристаллы в предлабильной зоне), предлабильного и лабильного состояний (зона самопроизвольного зарождения кристаллов). Таким образом, инверсию процесса кристаллизации обе-

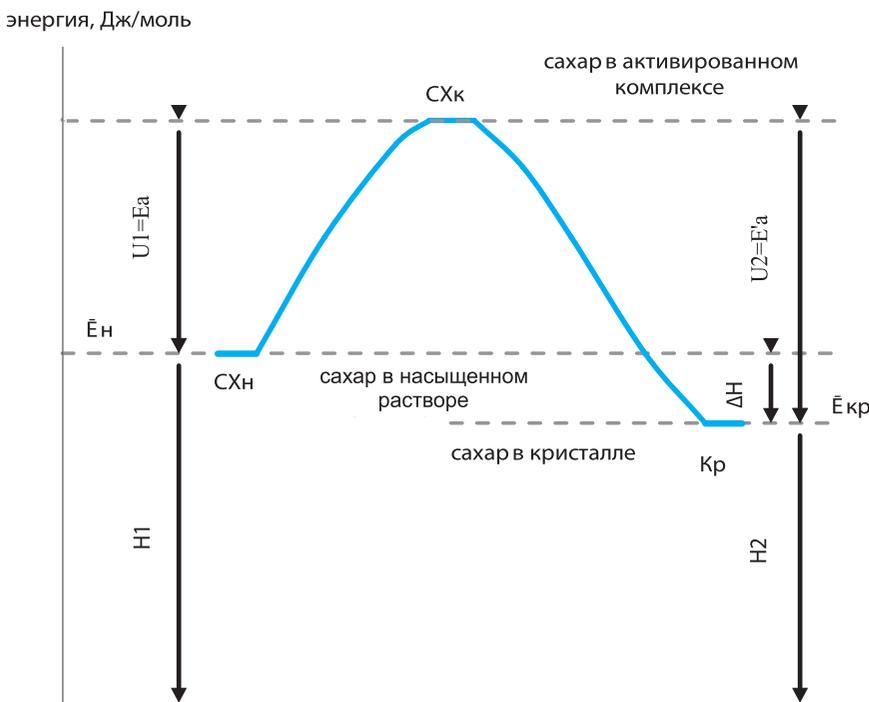


Рис.1. Схема энергетического баланса процесса кристаллизации сахарозы

спечивает также разница энергий активации для образования активированного комплекса молекул $Sx_{ак}$, способных встраиваться в кристаллическую решетку сахарозы и молекул, не вошедших в кристалл.

Кроме того, мы обращаем внимание авторов статьи [10] на обоснование представления аддитивности скорости кристаллизации в виде суммы составляющих диффузионной и кристаллохимической скоростей при констатации, что процесс является последовательным, а активность кристаллов в гидратных растворах пока неизвестна, поэтому усложняется определение теплоты кристаллизации сахарозы. При этом нельзя исключать электрические поверхностные явления в кристаллах под действием теплового поля.

Исходя из положений теории вероятности: вероятность сложного события равна произведению вероятностей отдельных событий. Доказательство этого положения относительно к кинетике кристаллизации сахарозы является отдельным предметом, который не является темой данной статьи. В представлении кристаллохимической составляющей скорости реакции [10] мы убеждаемся не только в том, что скорость кристаллохимической реакции перехода сахарозы в кристаллическую решетку сахара носит инверсивный характер, но и в неограниченной возможности стохастических методов аппроксимации.

$$K_{кр} = -87400 e^{(a_4 / RT) \cdot [(RT) \cdot (C_n - C_n)^2]}$$

Значения коэффициентов a_4 и a_5 авторами не представлены.

Такое представление показателя скорости кристаллохимической реакции с нашей точки зрения требует анализа на соответствие физической природе взаимовлияний параметров.

Однако принцип представления кинетической модели скорости роста кристаллов, как последовательного процесса, отвечает природе явлений и открывает путь к совершенствованию этой модели процесса. Например, если допустить, что a_4 отражает энергию активированного комплекса (бимолекулярного или трехмерного жидкого кристалла сахарозы), то это не противоречит скорости кристаллохимической реакции. Показатель степени a_5 может отражать энергию активации кристаллов. Это тоже не противоречит скорости кристаллохимической реакции.

Рассмотрение последовательных процессов в технологии производства сахара без определения доминирующего параметра, влияющего на инверсию скорости кристаллизации, было бы информативно недостаточным.

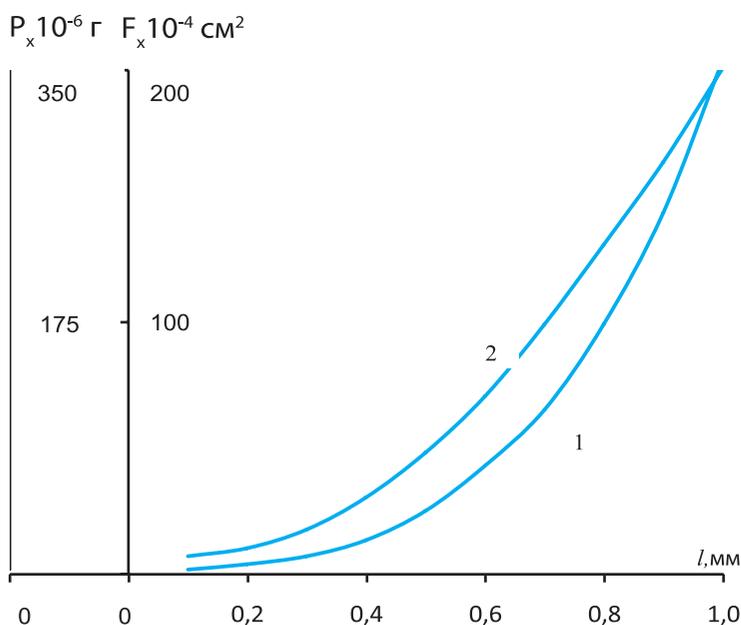


Рис.2. Характер изменения поверхности и массы кристалла сахарозы при линейном росте от 0,1 мм до 1,0 мм

Под инверсией функции мы понимаем изменение её характера или направления. Инверсию функций мы часто наблюдаем при определенном значении аргумента. Иногда мы просто констатируем факт инверсии на основании экспериментальных данных, не будучи в состоянии объяснить – почему и в силу каких физических явлений или изменений произошла инверсия. Ярким примером такой инверсии является кривая распределения кристаллов сахара в результате ситового анализа. Если учесть, что эта кривая наиболее точно приближается к форме кривой распределения Гаусса, то причины такого распределения кристаллов сахара все равно нами пока не познаны.

На основании имеющегося опыта, мы можем утверждать, что такие параметры как энергия активации, суммарная поверхность кристаллов [14], температура, доброкачественность, и вязкость раствора способны влиять на изменение направления скорости кристаллизации сахара. Если начать исследования кристаллизации сахара из чистых растворов, то доброкачественность можно исключить.

На рис. 2. представлено изменение поверхности и массы единичного кристалла при его росте от 0,1мм до 1,0 мм, рассчитанное по формуле И.А. Кухаренко. Характер изменения поверхности кристаллов таков, что при стабилизации параметров, не вошедших в формулу (пересыщение, температура) не может привести к инверсии процесса. Максимальная скорость увеличения поверхности кристаллов достигается при размере кристалла 0,62 мм. Идентично изменяется и масса кристалла. На протяжении процесса в условиях кристаллизации сахара эти параметры не являются доминирующими и не могут изменить направление скорости кристаллизации

естественным путем при условиях процесса.

В принятой схеме реакции такой параметр как вязкость утфеля и вязкость межкристалльного раствора могут рассматриваться как совместно, так и по отдельности. Целевых исследований по вязкости сахарных растворов и утфелей выполнено предостаточно [15]. Однако в кинетических моделях технологических процессов этот параметр часто исключается.

В кинетической модели скорости роста кристаллов С.М. Петров приводит собственную формулу вязкости насыщенного раствора сахарозы с учетом мольной доли компонентов раствора, состава и содержа-

ния несахаров [15]. В диффузионной составляющей скорости кристаллизации установлена минимальная вязкость сахарного раствора, при которой процесс кристаллизации может происходить, так как она соответствует состоянию насыщения раствора. А характер изменения вязкости в процессе экспоненциальный. Кроме того, энергия активации является экспоненциальной функцией вязкости раствора. Для не самопроизвольного кристаллообразования скорость кристаллизации будет иметь точку изменения направления в сторону уменьшения скорости кристаллизации вплоть до условий определенного соотношения компонентов «кристаллы – раствор сахарозы - несахар - вода», при котором на границе раздела фаз «кристалл – раствор» достигается аморфное или псевдокристаллическое состояние раствора и процесс роста кристаллов блокируется.

Для исключения такой ситуации кинетические модели должны дополняться ограничениями значений параметров, в пределах которых действует модель с установленной точностью.

Для анализа влияния вязкости на инверсию скорости кристаллизации сахарозы нам достаточно функциональной модели вязкости, представленной С.М. Петровым.

В последовательных процессах имеет большое значение определение *доминирующего параметра* или комплекса параметров, определяющих состояние или режим движения исследуемой среды. Для сахарных растворов как в процессах до кристаллизации, так и в процессах кристаллизации доминирующим параметром является температура раствора или суспензии (ульфеля). Температура по природе кинетический параметр. Модель кинетики скорости роста кристаллов без учета этого параметра не адекватна процессу. Если мы представляем кинетику процессов другими параметрами в комплексе с температурой, то следует исключить противоречия, возникающие от действия температуры на процесс и на параметры, используемые в модели. Тем более для последовательных процессов при инверсии доминирующий параметр может утратить своё доминирующее значение, может войти в доминирующий комплекс параметров или приобрести, не противоречащую процессу, новую инвариантную функциональную зависимость.

Другим примером последовательного процесса при кристаллизации сахара является технология уваривания ульфеля последней ступени кристаллизации при испарении воды в вакуум-аппарате с продолжением процесса кристаллизации сахара охлаждением ульфеля в мешалках-кристаллизаторах. Признаки и закономерности кинетики этого последовательного процесса подлежат также анализу.

Список использованных источников

1. *Силин П.М.* Технология сахара. – М : Пищевая промышленность. 1967. – 625 с.
2. *Гулый И.С.* Физико-химические процессы сахарного производства. / И.С. Гулый, В.М. Лысянский, Л.П. Рева и др.- М : Агропромиздат, 1987. – 264 с.
3. *Попов В.Д.* Основы теории тепло- и массообмена при кристаллизации сахарозы. – М : Пищевая промышленность. – 1973. – 320 с.
4. *Гоцадзе Г.А.* Аналитическое исследование и математическое моделирование процесса кристаллизации. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. – Баку -1970. – 20 с.
5. *Каганов И.Н.* Процесс кристаллизации сахара. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. – М : - 1968. – 47 с.
6. *Семенов Е.В.* Кристаллизация сахарозы как процесс вынужденной коагуляции./ Е.В Семенов, А.А. Славянский, Н.Н. Лебедева, М.И. Егорова. // Сахар. – 2011. - №7. – С. 45-48.
7. *Коваленок В.А.* К теории кристаллизации при постоянной скорости охлаждения. / В.А. Коваленок, В.И. Тужилкин. // Сахар. – 2010. - № 1. – С.- 51-54.
8. *Кот Ю.Д.* Исследование процесса промышленной кристаллизации сахарозы. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. // М : 1973. – 54 с.
9. *Головин П.В., Герасименко А.А.* Химия и технология свеклосахарного производства. – К : «Нукова думка». – 1964. 728 с.
10. *Кинетическая модель скорости роста кристаллов сахарозы из чистых и нечистых растворов.* / С.М. Петров, В.А. Курицын, Д.В. Арапов // Сахар. – 2004. - № 6. – С. – 26-29.
11. *Савинов Б.Г.* Научные записки по сахарной промышленности. / 1929. – т. VII, 416 с.
12. *Олійник В.В.* Визначення середньої поляризації цукрового розчину при гідратації молекул із сталим дипольним моментом. /В.В. Олійник, В.Л. Лаунець, А.Ф. Кравчук // Цукор України. – 2012. - № 4. – С – 35-38.
13. *Мищук Р.Ц.* Термодинамика в технологии кристаллизации сахара. / Сахар. – 2010.- № 11. – С – 47-49 и – 2011. - № 12. – С 46 – 49.
14. *Штерман С.В., Тужилкин В.И.* Эффективная поверхность кристаллизации и фактор экранирования в процессах массовой кристаллизации сахарозы. // Сахар. -2008. - № 10. – С – 52-58.
15. *Петров С.М.* Модель вязкости водных сахарных растворов. С.М. Петров, В.А. Курицын, Д.В. Арапов. //Сахар. – 2004. - № 2. – С – 31-33.
16. *Мищук Р.Ц.* Деякі проблеми кристалізації та рівноваги в системі цукроза-вода. // Цукор України. – 2012. №5.- С – 11-15.