

## Кристали цукру: особливості форми і росту кристалів

*А.Ф. Кравчук, технічний директор фірми «АВП»*

*У статті приведені короткі відомості про особливості росту кристалів сахарози і деякі умови, що впливають на форму кристалів. На діаграмі стану цукрового розчину позначені межі перенасичення, в яких за концепцією автора утворюються бімолекулярні рідинні кристали, гідратовані десятьма молекулами води, їх трансляція в метастабільній зоні в об'ємні рідинні кристали з трьох молекул сахарози, гідратованих п'ятнадцятьма молекулами води і подальша трансляція об'ємних рідинних кристалів в перехідній зоні перенасичення в твердий зародок із трьох бімолекулярних кристалів гідратованих шістьма молекулами води. Автор відмічає відсутність досліджень кристалохімії молекулярних кристалів сахарози із 70-х років ХХ століття. Техніко-економічна ефективність цих досліджень актуальна.*

*Ключові слова: кристали сахарози, кристалохімія, симетрія молекул, молекулярні кристали, бімолекулярні трансляції молекул, форми кристалів сахарози, поверхня, об'єм, маса кристалів.*

*В статье приведен краткий обзор особенностей роста кристаллов сахарозы и некоторые условия, влияющие на форму кристаллов. На диаграмме состояния сахарного раствора обозначены границы пересыщения в метастабильной зоне, в которых по концепции автора образуются бимолекулярные жидкокристаллические структуры сахарозы, гидратированной десятью молекулами воды и их дальнейшая трансляция в объемные жидкокристаллические структуры из трех молекул сахарозы, гидратированных пятнадцатью молекулами воды. В переходной зоне пересыщения происходит дальнейшая трансляция трехмерной структуры жидких кристаллов сахарозы в твердую кристаллическую ячейку, состоящую из трех бимолекулярных структур гидратированных шестью молекулами воды. Автор отмечает отсутствие научного развития исследований молекулярных кристаллов сахарозы с 70-х годов ХХ века. Технико-экономическая эффективность этих исследований актуальна.*

*Ключевые слова: кристаллы сахарозы, кристаллохимия, симметрия молекул, молекулярные кристаллы, бимолекулярные трансляции молекул, формы кристаллов сахарозы, поверхность, объем и масса кристаллов.*

*Short review of the features of sucrose crystals' growth and some conditions that influence their shape are presented in the article. Supersaturation borders in the metastable zone are marked on the state diagram of the sugar solution, where, according to the author, bimolecular liquid crystal structures of sucrose hydrated by ten molecules of water are formed and then are further translated into volumetric structures consisting of three molecules of sucrose hydrated by fifteen molecules of water. Further translation of the three-dimensional structure of liquid sucrose crystals into solid crystal cell consisting of three bimolecular structures hydrated by six molecules of water happens in the transition zone of the supersturation. Author highlights the lack of scientific development of molecular sucrose crystals researches since 1970-ies. Technical and economic efficiency of these researches is still of current interest.*

*Keywords: sucrose crystals, crystalchemistry, molecular symmetry, molecular crystals, bimolecular translations of molecules, shapes of sucrose crystals, surface, volume and mass of crystals*

**К**ристали будь-якої речовини – це прояв законів розвитку матерії від найпростіших форм до більш досконалих. Як в кристалах інших речовин так і в кристалах сахарози проявляються зовсім нові властивості, ніж ми можемо спостерігати на молекулярному чи атомарному рівні. Періодичність повторення знаходження в просторі молекул і атомів, утворюючих кристал, є умо-

вою існування всіх твердих тіл. Кристали сахарози відносяться до класу молекулярних кристалів. Сили, що діють між молекулами і атомами, встановлюють їх в симетричний узор, який називають кристалічною решіткою. Форма кристалічної решітки сахарози змінюється в залежності від умов її утворення.

Відносно кристалізації молекулярних речовин, ми мо-

жемо відмітити стабільність їх форм кристалічної решітки і стабільність умов їх росту. Кристалографія досліджує закономірності росту монокристалів. Теоретичні аспекти такої науки, як кристалографія стосуються законів утворення, форми, структури і фізичних властивостей кристалів. Кристалографія вивчає також взаємодію кристалів з зовнішнім середовищем [1, 2, 3].

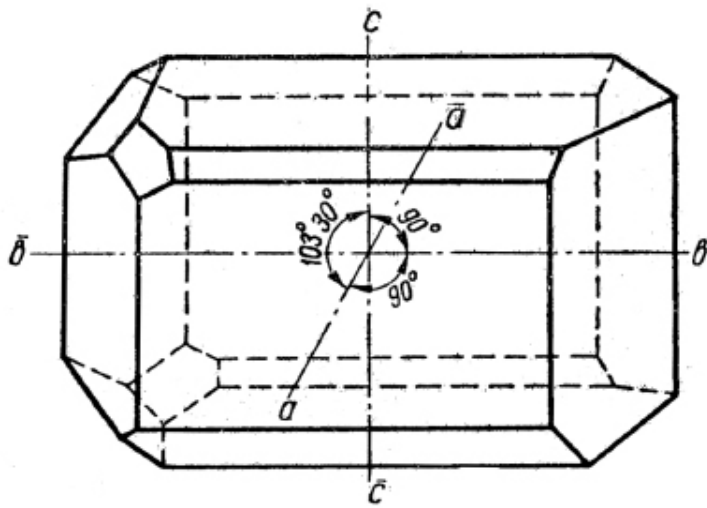


Рис. 1. Форма кристалу сахарози моноклінної структури з трьома симетріями (П.В. Головін, А.А. Герасименко)

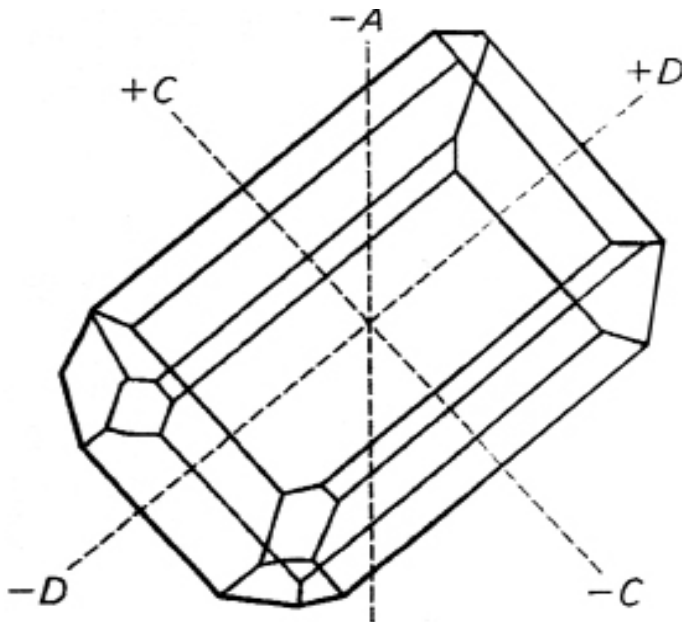


Рис. 2. Кристал сахарози сфеноїдально-напівпризматичної форми (Штерман С.В.)

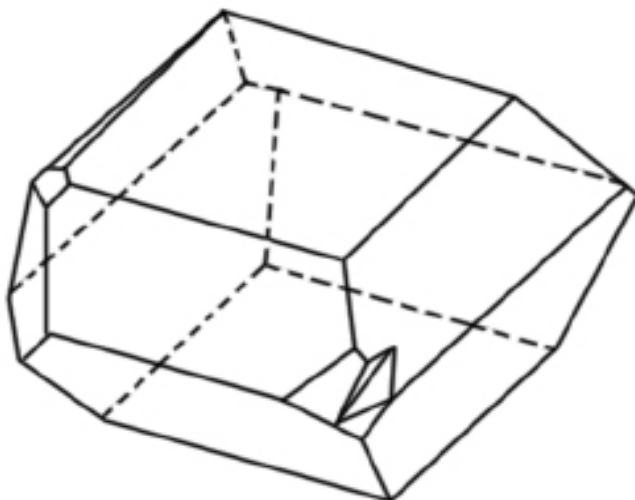


Рис. 3. Кристал сахарози однієї з моноклінних форм (І.А. Кухаренко)

Стосовно кристалізації сахарози кристалографія, як наука, не дає відповіді про залежність структури кристалів від складу і умов їх утворення, про зв'язок між структурою, формою і фізико-хімічними властивостями кристалів, про природу хімічних зв'язків в кристалах. Вивченням цих проблем займається така наука як кристалохімія [4].

У монографії А.А. Герасименко аспекти кристалізації сахарози розкриті в широкому діапазоні [5].

Головін П.В. і Герасименко А.А. приводять схему нормального кристалу сахарози (рис.1) і відносять його структуру до моноклінної просторової кристалічної решітки, з трьома кристалографічними симетріями [6].

У іншому плані кристал сахарози показаний на рис. 2. Автори статті відносять структуру кристалічної сахарози до класу сфеноїдально-напівпризматичної форми [7]. Кухаренко І.А. приводить цілий ряд геометричних форм кристалів сахарози, одна з яких зображена на рис. 3 [8].

Зовнішня форма кристалів може змінюватись. Зміна форми кристалів може залежати від присутності в маточному розчині інших речовин. У присутності, наприклад, рафінози кристали цукру витягуються в довжину (рис.4). Цей процес є характерним при кристалізації сахарози з маточного розчину низької доброякісності. Крім того, на форму кристалів впливає температура, при якій проходить кристалізація.

Існують також двійникові кристали сахарози, які мають спільну грань або ребро (рис.4). Причини утворення двійникових кристалів ще не вивчені. Помічені тенденції вказують на те, що вони утворюються в умовах перенасичення лабільної зони.

Не вивчені і причини впливу на форму кристалів рівня перенасичення маточного розчину.

У монографії [6] ми маємо лише інформацію про те, що

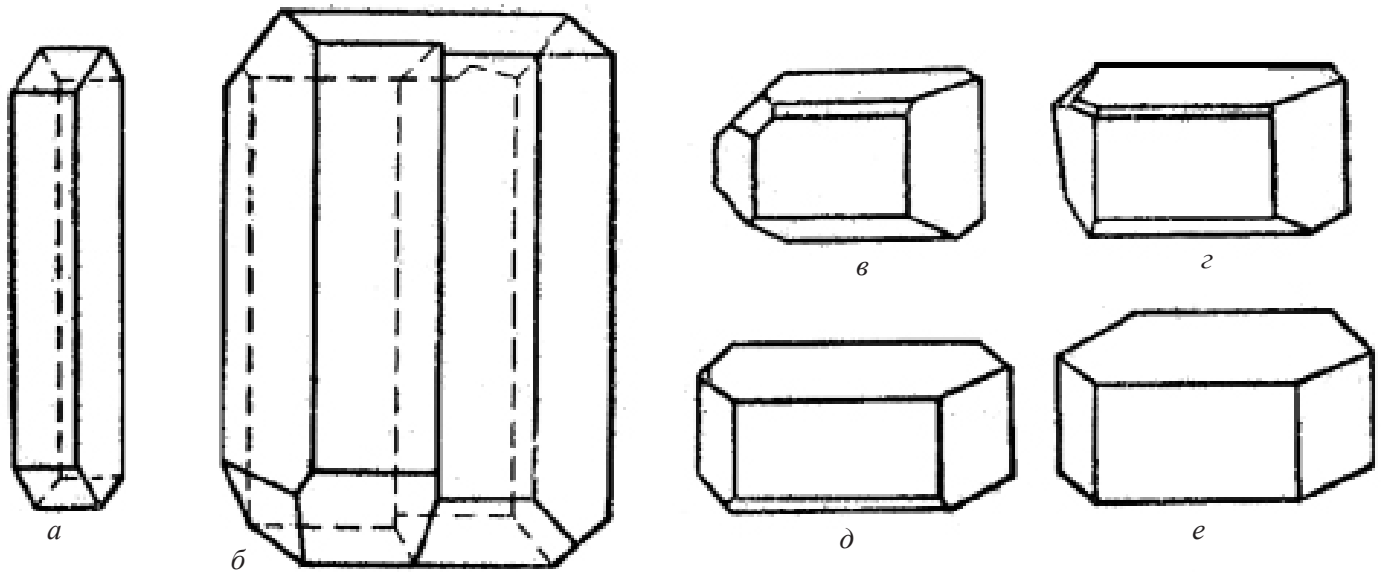


Рис. 4. Вплив на форму кристалів: а - рафінози, б - перенасичення (1,20), в - при перенасиченні 1,024, г - при перенасиченні 1,023, при перенасиченні 1,021, при перенасиченні 1,021.

при підвищенні коефіцієнта перенасичення маточного розчину на 0,001 знижується однорідність кристалів, появляються додаткові грані і зменшується довжина кристалу.

На рис. 4 показані кристали, вирощені при перенасиченні 1,024 (в), при перенасиченні 1,023 (г), при перенасиченні 1,021 (д). З пониженням перенасичення покращується однорідність кристалів з одночасним зменшенням числа граней (е). Працює принцип Кюрі, тобто кристал, що знаходиться в зрівноваженому стані з розчином, приймає форму поверхні, яка має найменшу поверхневу енергію.

Яке практичне значення має ритм росту і форма кристалів. Від ритму росту кристалів залежить чистота кристалічної сахарози. Від форми і розмірів кристалів залежать витратні показники виробництва цукру. Ми маємо практичний досвід виробничого пошуку оптимальних розмірів кристалів цукру, який використовується для виробництва різних напоїв. Ми маємо практичний досвід впливу рівномірності і розмірів кристалів цукру при випуску формованого цукру з заданою масою, наприклад,  $10 \pm 1$  г.

Необхідно зазначити що з 1969 року до цього часу розвиток кристалохімії сахарози не відбувався.

Значні загальні зрушення в

розвитку теорії кристалізації сахарози ми маємо в монографії В.Р. Кулинченка та В.Г. Мирончука [9]. На сьогодні це перша монографія, яка починається з розділу «Кристалічний стан». Працівники цукрової промисловості мають надію, що автори продовжать дослідження кристалохімічних процесів кристалізації сахарози.

Ми не досягнемо розвитку теорії кристалохімії кристалів сахарози, не оволодівши термінологією цієї науки. Чи потрібно розвивати кристалохімічні процеси кристалізації цукру в умовах наявності практичної, наприклад, чотирьохступінчатої технології кристалізації цукру бурякоцукрового виробництва методом випарювання води і методом охолодження утфелю? Розвиток виробництва показує на те, що потрібно. Технічні вимоги до кристалоструктури цукру зростають, як в плані ефективності виробництва так і в плані замовлень споживачів на номенклатурну якість цукру. Існуюча в Україні технологія виробництва цукру як чистого продукту, так і продукту з певними властивостями знаходиться на низькому рівні.

Ми маємо широку номенклатуру геометричних форм кристалів і до цього часу залежність між поверхнею і масою кристалу визначається по формулі І.А. Кухаренко:

$$s = 4,12 \sqrt[3]{m^2} = 4,12 \sqrt[3]{(vd)^2} \quad (1)$$

де: s – поверхня кристала,  $\text{см}^2$ ;  
m – маса кристала, г;  
v – об’єм кристала,  $\text{см}^3$ ;  
d – питома вага сахарози,  
 $d = 1,5897 \text{ г/см}^3$  при  $15^\circ\text{C}$ ;  
4,12 – середнє значення геометричного фактору форми кристала,  $\text{см}^2/\text{г}^{2/3}$ .

Крім того, в статті [7] автори вказують, що форма кристалів цукру точніше відповідає формі циліндру із співвідношенням між поверхнею і масою 0,75 : 1,00, тобто таке співвідношення має діаметр циліндра до його довжини.

Існує також співвідношення між об’ємом і поверхнею кристалів, яке розраховують по формулі:

$$k_f = \sqrt[3]{v^2} / s \quad (2)$$

де:  $k_f$  – геометричний фактор форми кристала, змінюється від 0,16 до 0,22;

v – об’єм кристала,  $\text{см}^3$ .

Ці поняття про форму кристалів згадуються тому, що вони мають важливе значення при визначенні швидкості кристалізації. Сьогодні ми вже маємо прилади для автоматичного визначення маси кристалів в вакуум-апараті і середнього розміру кристалів. Ми вже можемо бачити динаміку росту кристалів в промисловому процесі. Залишається досягти стабілізації форми кристалів в процесі варки утфелів.

Практичні досягнення в стабілізації рівномірності форми кристалів мають спеціалісти фірм, що розробляють системи автоматизації, наприклад, фірма «САУТКОМ».

Але ми не знаходимо ні одного технологічного регламенту, виконавши який, ми отримали б цукор з наявної сировини, який регламентується сучасними, наприклад, європейськими стандартами як по якості, так і по кристалоструктурі.

Аспекти і концепції кристалізації молекулярних кристалів сахарози опубліковані в статтях [10, 11]. При яких фізико-хімічних параметрах розчину, наприклад, чистої сахарози утворюється молекулярний кристал? Ми стверджуємо, що молекули сахарози в водному розчині повинні мати наближення, при якому формується бімолекулярна дипольна структура. Стан цієї молекулярної структури можна назвати рідинним кристалом. Поверхня такого кристалу є мінімальною, тому в цих умовах виростатимуть пластинчаті кристали. Такі умови вказані також В.П. Головіним і А.А. Герасименко [6]. Це можливо при перенасиченні, меншому 1,021 для чистої сахарози. На **рис.5** показана фотографія пластинчатих кристалів з середнім розміром 5мм. Рівномірність кристалів не викликає сумнівів. Більше того, на фотографії чітко спостерігається дислокація на грані кристалу нового молекулярного слою сахарози, тобто при певних умовах має місце дислокаційна теорія росту кристалів сахарози. Крім того, в зв'язку з нестационарністю процесу в вакуум-апараті (є поле температур і концентрацій) і при певних гідродинамічних умовах ми спостерігаємо осад на поверхні кристалів вторинних кристалічних нагромаджень, які накопичуються в центрі грані пластинчатих кристалів. Припущення про те, що з центру грані починається нарощування нового слою кристалу ще не має доказових основ. Суть можливих відкладень дещо

пояснює С.В. Штерман в статті [10]. При чому, це явище починається при певних розмірах пластинчатих кристалів. При розмірах кристалів до 0,5 мм такі явища не спостерігались.

Досліджені також інші фізико-хімічні особливості появи таких кристалів і умови нарощування шароподібних кристалів при низькому перенасиченні і різних температурах. Крім того, досліджено вплив рН розчину на кристалоутворення і ріст кристалів при введенні збудника типу суспензії кристалів розміром 8 мкм і кристалів в насиченому розчині розміром 0,1...0,12 мм. Практичний результат полягає в тому, що при перенасиченні 1,021...1,04 цукрового розчину доброякісністю більше 93,0% і при температурі більше 70,0°C нарощування кристалів до розміру 0,2...0,3 мм дозволяє на основі існування трансляційної симетрії в кристалізаційному просторі стабілізувати природну об'ємну форму кристалів. Період існування такого стану цукрового розчину залежить від рівня гідратації молекул сахарози і ряду інших факторів.

У статті [10] розкривається існування переорієнтації зв'язку між двома молекулярними диполями на взаємодію між трьома молекулярними диполями.

Ця структура кристалів характерна для метастабільного стану цукрового розчину. Зона метастабільного стану для чистої сахарози, в якій не з'являються вторинні кристали (а перенасичення по даних літературних джерел досягає 1,2), тому що енергія витрачається на переорієнтацію (трансляцію) бімолекулярних рідинних кристалів в тримірну рідинну структуру, умовний початок якої визначається з перенасичення 1,08. З перенасичення 1,15, а не 1,20 починається трансляція нової структури чистого цукрового розчину. Характерним є те, що в метастабільній зоні стану маточного розчину існує відповідне концентрації розчину співвід-

ношення бімолекулярних і тримірних рідинних молекулярних кристалів [11]. При подальшому збільшенні концентрації розчину транслюється молекулярний стан, коли три бімолекулярні рідинні кристали гідратовані шістьма іонізованими молекулами води, в результаті чого утворюється геометрична структура твердого молекулярного кристалу з трьох бімолекулярних рідинних кристалів.

Процес об'ємної трансляції бімолекулярних кристалів в структуру твердих кристалів починається в перехідній зоні (позначена червоним кольором на **рис.6**).

На **рис.6**, який знайомий спеціалістам цукрової галузі, ми можемо умовно позначити ці стани цукрового розчину, відповідно до приведеної концепції процесу не примушеного кристалоутворення. Цей процес потребує подальших досліджень, але в статті [11] ми вже маємо нові пояснення пов'язані з перенасиченням цукрового розчину. При цьому ми не можемо не враховувати вплив на цей процес умов рекристалізації, зміни температури і концентрації цукрового розчину.

Стосовно теорії кристалізації сахарози з нечистих цукрових розчинів, крім дослідів Ю.М. Жвірблянського [12] дослідження фізико-хімічних параметрів кристалохімічних процесів науковцями не проводяться. У зв'язку з появою нових працездатних промислових рефрактометрів, набувають розвитку нові рішення з автоматизації процесів кристалізації цукру на базі досягнень зарубіжних вчених.

На **рис.7** приведена фотографія монокристалу сахарози, вирощеної з нечистого розчину. Визначені геометричні розміри граней кристалів. Спостерігається природна об'ємна форма кристалу з геометрично правильними гранями. У структурі кристалу спостерігається наявність кольорових включень. Фізико-хімічний склад цих



Рис. 5. Фото пластинчастих кристалів.

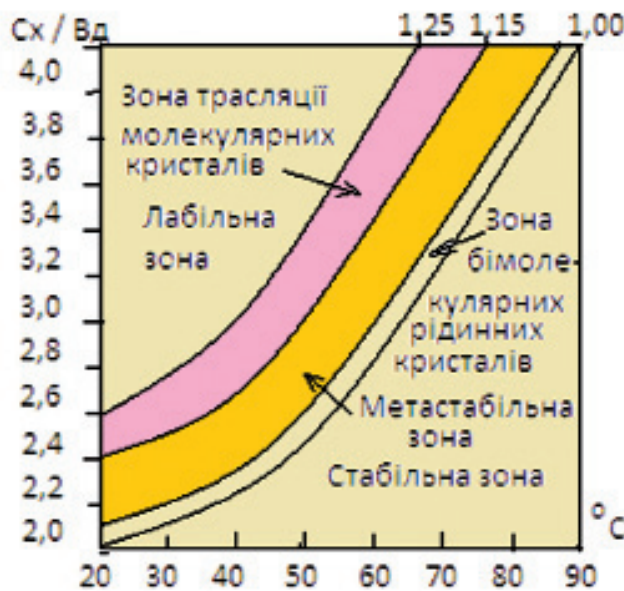


Рис. 6. Діаграма стану чистого цукрового розчину



Рис. 7. Монокристал сахарози, вирощений з нечистого розчину

включень невідомий, але сам процес дозволяє надавати кристалам цукру нових властивостей в тому числі і лікувальних.

Розвиток технології вирощування монокристалів сахарози, як чистих так і з новими властивостями, в майбутньому дозволить відповісти на суть кристалохімії молекулярних кристалів сахарози і створити нові види цукрової продукції.

**Список використаних джерел**

1. Хонигман Б. Рост і форма кристаллов. /ИИЛ. – М : , - 1961, - 210 с.
2. Ходаков Ю.В. Архитектура кристаллов. / М : - «Просвещение», - 1970, - 180 с.
3. Костров И. Кристаллография. / М : - «Мир», - 1965. – 232 с.
4. Земан И. Кристаллохимия. / М : - «Мир», - 1969. – 267с
5. Герасименко А.А. Кристаллизация сахара. / К : Наукова думка, - 1965. – 316 с.
6. Головин П.В., Герасименко А.А. Химия и технология сахарного производства. К : - Наукова думка. – 1964. – 728 с.
7. Штерман С.В. Обобщенное расстояние между частицами при кристаллизации из растворов. / С.В. Штерман, Л.А. Каплин, В.И. Тужилкин, А.Н. Филиппов // Сахар, 2010. - № 6. – С – 54-57.
8. Кухаренко И.А. Спутник варщика. / К: УкрНИИСП. Изд. Второе. – 1928. – 152 с.
9. Кулинченко В.Р., Мирончук В.Г. Промышленная кристаллизация сахаристых веществ. / К : НУПТ. – 2012. – 425 с.
10. Кравчук А.Ф. Кристаллизация сахарози: молекулярні взаємодії і молекулярні кристали. / Цукор України. – 2011. - № 8(68). – С – 25-32.
11. Луис Сан Мигель Бен-то. Кристаллизация сахарози и структура воды./ Vartens. / Сахар и свекла. – 2010. - № 2. – С – 10-14.
12. Жвирблянський Ю.М. Кристаллизация сахара. / М : Пищепромиздат. – 1958. – 112 с.