

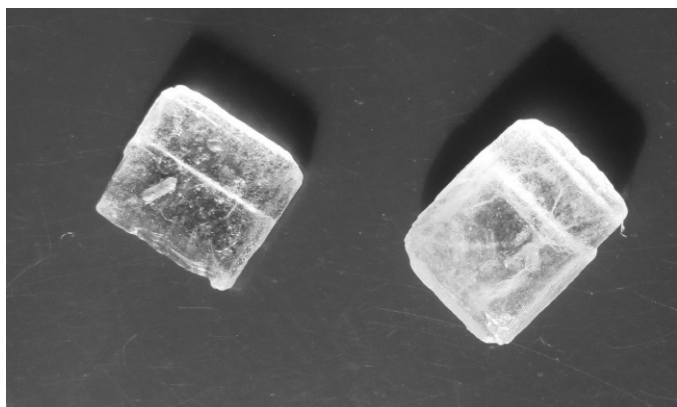
# Утворення кристалів в цукрових розчинах: теоретичні і практичні досягнення\*

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

## *Сучасний стан теоретичних досліджень гетерогенного утворення кристалів в цукрових розчинах*

Розглянуті в першій частині статті концепції утворення кристалів в чистому розчині сахарози в воді можуть бути доповнені ще однією концепцією, що виходить з теорії епітаксіального росту кристалічних плівок із сахарози. В цукровій галузі теорію називають дислокаційною. Зарубіжні вчені відносять цю теорію до практичного рівня. Нагадаємо основне визначення суті епітаксії.

*Епітаксією називається направлений ріст однієї кристалічної речовини (наприклад зародка кристалу сахарози) на поверхні другого кристалу (наприклад на поверхні існуючого в розчині кристалу сахарози) у випадку, коли новий шар є в кристалографічному відношенні природним продовженням кристалічної решітки більшого кристалу в розчині з усіма її недосконаlostями.*



**Фото 1.** Кристали на фотографії розкривають наглядно принцип росту пластинчатих кристалів ( $l > 5$  мм)

**Фотографія 1** реальних кристалів цукру пластинчастої форми (двомірних) наглядно демонструє можливість епітаксіального росту кристалічних плівок із сахарози. При чому можлива технологія кристалізації такого цукру в умовах гомоепітаксії, гетероепітаксії і хемоепітаксії. Відкривається можливість реалізації молекулярної технології кристалізації цукру тому, що плівковий цукор може мати товщину дещо більшу за критичний радіус кристалу. Але для цього потрібно створити нову технологію кристалізації цукру.

Повернемось до відомих теоретичних досягнень гетерогенного утворення кристалів чистої сахарози. Раніше ми розглянули термодинамічні умови утворення кристалічних зародків сахаро-

зи, коли молекула сахарози і молекула води іонізовані і утворюють дипольні структури в розчині, які в свою чергу формують відповідні рідинні кристалічні зародки. Розчин повинен мати гідратну структуру. Молекулярний зародок утворюється в певному молекулярному об'ємі розчину. Таким мінімальним об'ємом являється об'єм двох дипольних молекул сахарози і десяти молекул води. Рідинні кристали формують поверхню фазового переходу, стан якої характеризується питомою напругою зсуву, що входить в рівняння Гіббса-Томсона для критичного радіусу кристалічного зародка. При подальшому випарюванні води на молекулу сахарози приходиться 5 молекул води; рідинний кристал змінює свою структуру і утворюється твердий кристал сахарози із густиною  $\rho$ , яка також має місце в рівнянні Гіббса-Томсона.

## **Термодинаміка процесів гетерогенного утворення кристалів**

В загальному користуються визначенням: якщо утворення кристалічних зародків проходить за участю твердих добавок в розчин, або за наявністю нової фази, то такий процес утворення кристалічних зародків називають гетерогенним.

При цьому уточнюють, що гомогенне утворення кристалічних зародків проходить за рахунок флуктуацій. Безумовно, ці визначення не являються досконалими, бо вони вказують лише на причину утворення кристалічних зародків. Нам відомі ще такі причини, як світло, магнітні і електромагнітні поля, звукові хвилі, механічні дії на розчин, пневматичні і гідравлічні дії, електричні дії, гідродинамічні дії, які можуть бути зовнішніми, або безпосередньо діяти в розчині. Крім того, процес утворення кристалічних зародків можливий при імпульсній зміні тиску над розчином, імпульсній добавці води в розчин, імпульсному введенні повітря в розчин сахарози. Ми маємо різну кінетику утворення і росту кристалічних зародків у випадку добавки розчиненої у воді сахарози, чи розплавленої за рахунок підвищення температури кристалічної сахарози. Теорію і практику з цих питань викладено в працях вчених В.Д. Попова, І.С. Гулого і їх учнів, а також співробітників ВНДЦП [1, 2, 3, 4].

З термодинамічної теорії утворення кристалічних зародків в гетерогенних умовах ми виділимо такі узагальнення:

- гетерогенне утворення кристалічних зародків являється більш вірогідним процесом, ніж гомогенне;

\* продовження статті, початок в №3 (111)' 2015

- для утворення кристалічних зародків в розчині сахарози потрібно створити умови для існування поверхні нової фази;

- енергія гетерогенного утворення кристалічних зародків менша енергії гомогенного утворення кристалічних зародків;

- утворені кристалічні зародки мають нижчу температуру плавлення і більшу розчинність, ніж кристали «затравки».

Любому макроскопічному стану цукрового розчину, що характеризується такими параметрами, як температура  $T$ , тиск  $P$ , об'єм  $V$  відповідає велика кількість станів молекул, іонів, атомів з яких утворений цукровий розчин. Стан мікрокомпонентів розчину характеризується їх положенням в просторі, швидкістю і напрямком руху. Число станів мікрокомпонентів цукрового розчину сахарози, які відповідають зрівноваженому їх стану, відносять до вірогідності положень мікрокомпонентів у просторі.

Що до енергетичних затрат при утворенні кристалічних зародків сахарози серед вчених поки що не існує принципової узгодженості в теоретичному плані.

Ми виходимо з того, що молекули сахарози і води при зародженні кристалів мають дипольну структуру в гідратних умовах розчину, тому хімічний потенціал (аналогічно перенасиченню на макрорівні) на молекулярному рівні визначає умови фазового стану розчину і утворення кристалічних зародків сахарози.

Для початкового порозуміння на **рис.1** приведений схематичний графік зміни поверхневої і об'ємної енергій кристалічного зародка при умові, що зародок характеризується хімічним потенціалом молекул сферичної форми. З **рис.1** можливий такий висновок:

- для створення поверхні розділу фаз повинна бути виконана робота над розчином, тобто випарена вода до утворення поверхні рідинного кристалу; при цьому молекули розчину виконують роботу по створенню об'єму з поверхнею критичного розміру зародка для даних «зовнішніх» умов.

З появою поверхні зародку величина вільної енергії розчину падає. Від хімічного потенціалу розчину залежить стан поверхні розділу фаз і внутрішньої енергії кристалічного зародка, величина якої залежить від водневих зв'язків молекул в розчині.

Порівняння роботи гомогенного і гетерогенного процесів утворення кристалічних зародків в однакових об'ємах розчину на плоскій поверхні з поверхневим кутом  $\theta$  на границі розчин – тверда фаза визначається формулою М. Фольмера:

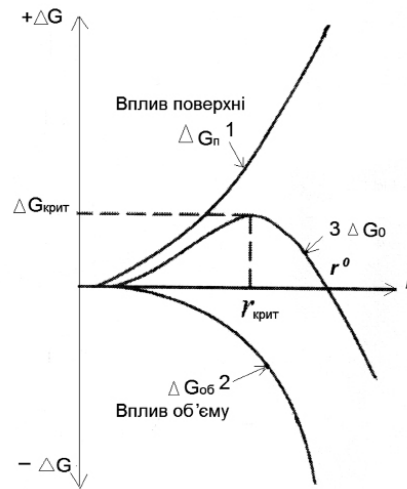
$$\Delta G_{\text{гет}} / \Delta G_{\text{гом}} = 1/2 - 3/4 \text{Cos } \theta + 1/4 \text{Cos}^2 \theta \quad (1)$$

де:  $\Delta G_{\text{гет}}$ ,  $\Delta G_{\text{гом}}$  - енергії гетерогенного і гомогенного утворення кристалічних зародків;

$\theta$  - поверхневий кут на границі розділу фаз.

Якщо:  $\theta = 0$ , то  $\Delta G_{\text{гет}} = 0$ ;

$\theta = 90^\circ$ , то  $\Delta G_{\text{гет}} = 0,5 \Delta G_{\text{гом}}$ ;



**Рис.1.** Зміна вільної енергії утворення кристалічних зародків  $\Delta G_{\text{крит}}$  в залежності від їх радіусів

$$\theta = 180^\circ, \text{ то } \Delta G_{\text{гет}} = \Delta G_{\text{гом}}$$

Враховуючи характер зміни енергії для зародження кристалу критичного розміру з рідинного стану, необхідно щоб енергія була стабільною не тільки в об'ємі розчину, а і безпосередньо в молекулярній сфері розчину. Виникає необхідність створення метастабільного стану розчину. В даному випадку погляди вчених також дещо відрізняються.

Стабільність утворення кристалічних зародків можлива при умові, що зародок буде включати не дві молекули сахарози, а три, або чотири, чи шість молекул, що досягається зміною концентрації сахарози в розчині і може фіксуватись в макросистемі коефіцієнтом перенасичення, а в мікросистемі – хімічним потенціалом.

Крім цього ми будемо мати кристалічні зародки різної форми.

На **фото 2** ми бачимо кристали різної форми, які ми отримали при періодичній підкачці сиропу в апарат в метастабільній зоні зміни перенасичення.

Стабілізувати «зовнішню» енергію, яка пов'язана з випарюванням води важко через значний рівень флуктуації, тому надається пріоритет режиму метастабільного стану при переохолодженні розчину.

Таку проблему мав Е. Грут при визначенні даних таблиці розчинності цукру. Зразки розчинів йому прийшлося перегрівати, а потім охолоджувати, щоб визначити розчинність при фіксованій температурі.

Теоретичний висновок утворення кристалічного зародку сахарози з бімолекулярного цукрового розчину має важливе значення для промислових умов реалізації процесу.

**Кристалічні зародки дещо більшого розміру ніж критичний мають властивість нижчої температури плавлення і більшу розчинність, ніж, наприклад, кристали «затравки». При цьому кристали «затравки» не розплавляються, а ростуть, знижуючи питому поверхню кристалізації та в залежності від їх кількості**



**Фото 2.** Кристали цукру, отримані при періодичній підкачці сиропу в апарат в умовах метастабільної зони перенасичення впливають на нерівномірність кристалів у готтовому утфелі.

Оцінити залежність температури плавлення від розміру кристалу ми можемо за допомогою рівняння Гіббса–Томсона:

$$\ln P_2 / P_1 = (2\sigma M / \rho RT) \cdot (1/r_2 - 1/r_1) \quad (2)$$

де:

$P_1, P_2$  – зрівноважений тиск пари над кристалами з радіусами  $r_1$  і  $r_2$ ,

при чому  $r_1 > r_2$ ,  $P_1 < P_2$ ;

$\sigma$  – питома поверхнева енергія;

$M$  – молекулярна маса сахарози;

$\rho$  – густина кристалу сахарози;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура.

При  $r_1 = \infty$ , що відповідає наявності макрокристалів в розчині, то  $P_1 = P_e$ . Позначивши  $r_2$  через  $r$  отримаємо:  $\ln P_2 / P_1 = \ln v = 2\sigma M / \rho RT r$ . Відповідно  $P_2 / P_1 = \exp(2\sigma M / \rho RT r)$

Критичний розмір кристалу, що може утворитись в таких умовах дорівнює:

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma M / \rho RT \ln v \quad (3)$$

В зв'язку з тим, що  $R = kN$ , де  $k$  – константа Больцмана, а  $N$  – число Авогадро,  $N / \rho$  – мольний об'єм і  $N = M / \rho V_e$ , де  $V_e$  – об'єм, який займає в кристалі молекула сахарози, отримаємо:

$$r_{\text{крит}} = 2\sigma V_e / RT \ln v \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{крит}} = 16\pi\sigma^3 V_e^2 / 3(k T \ln v)^2 \quad (5),$$

тобто:  $v = P / P_e = 1$  і  $\ln v = 0$ ,  $r_{\text{крит}} = 0$ , а  $\Delta G = \infty$  - зародження кристалів не можливе без переохолодження розчину.

Різницю між температурою плавлення макрокристалів  $T_e$  і молекулярних кристалів можна визначити на основі комбінованого рівняння Гіббса–Томсона і Клапейрона:

$$2\sigma M / \rho r = \Delta T \cdot \Delta H / T_e \quad (6),$$

де:  $\Delta T = T_e - T_r$  - величина переохолодження;

$\Delta H$  – теплота плавлення кристалу (зміна ентальпії при зрівноваженій температурі).

З рівняння (6) для сферичної геометрії молекулярних кристалів:

$$\Delta T = 2\sigma M T_e / \rho r \Delta H \quad (7),$$

де:  $H$  – ентальпія фазового переходу з твердого стану в розчин, Дж/моль.

Для кубічної геометрії молекулярних кристалів:

$$\Delta T = 4\sigma M T_e / \rho r \Delta H \quad (8)$$

Висновок з формул (7) і (8) :

- при наявності в розчині сахарози кристалів «затравки» потрібне менше переохолодження, ніж при їх відсутності;

Потрібно замітити, що процеси гетерогенного утворення кристалів в промислових умовах дещо відрізняються від процесів для розчинів чистої сахарози [3]:

- розмір критичного зародка кристалу сахарози базується на максимізації зміни величини термодинамічного потенціалу, який складається з потенціалу перетворення молекул початкової фази в кристалічний зародок і виникнення поверхневого зсуву цього зародку;

- геометрія кристалів критичного розміру оцінюється коефіцієнтами поверхні і маси кристалу;

- дифузійна складова термодинамічного потенціалу корегується у вигляді градієнту густини розчину;

- в процесі утворення кристалічного зародка сахарози використовується певна форма коефіцієнта перенасичення розчину наряду з використанням хімічного потенціалу;

- автори не показують зміну ентропії в процесах утворення кристалів сахарози, яка дозволяє визначити безперервність процесу і величину енергозатрат.

На сьогодні ми маємо безліч теоретичних концепцій кристалізації цукру в чистих і не чистих цукрових розчинах. Чи можливо їх використати в промислових умовах? Лише частково.

**Практичні досягнення в гетерогенному утворенні кристалів цукру**

З першого погляду процес кристалізації цукру в вакуум-апаратах має певний технологічний регламент для вакуум-апаратів періодичної дії [5]. Існують десятки технологічних схем, які поки що не мають оптимізаційних рішень. Стан схемо-технологічних рішень кристалізаційного відділення не має завершеної класифікації, не дивлячись на те, що прийняті типові технологічні схеми. З часом вони застаріли. Світова цукрова промисловість розвивається. Відповідно розповсюджуються і досягнення цього розвитку. Якщо послідовно, то основна суть розвитку полягає в тому, що промисловість практично відмовилась від гомогенного способу утворення кристалічних зародків в апаратах. Серед причин ми можемо назвати основну:

- сьогодні не існує оптимальної конструкції вакуум-апаратів періодичної і безперервної дії для реалізації технології гомогенного утворення і росту кристалів.

Для існуючих конструкцій вакуум-апаратів періодичної дії пріоритет має технологія гетеро-

генного утворення кристалів цукру з використанням кристалічної «затравки».

З врахуванням вище наведених теоретичних висновків, до «затравки» відносяться вимоги:

- кристали цукру, що використовується для «затравки» повинні мати мінімальні розміри і не мати дефектів.

Мінімальний лінійний розмір кристалів обмежується:

- конструктивними рішеннями вакуум-апаратів (об'єм початкового набору сиропу, матеріал і висота труб поверхні нагріву, інтенсивність теплових потоків).

Мінімальний розмір кристалів «затравки» необхідний тому, що:

- кристали затравки не розплавляються, а ростуть, що збільшує нерівномірність кристалів в готовому утфелі і знижує питому поверхню кристалізації цукру;

- мінімальний розмір кристалів «затравки» обмежується конструкцією вакуум-апаратів і інтенсивністю теплових потоків в апараті;

- чим більший об'єм початкового набору апарата, тим більший «латентний» період утворення нових кристалів, що веде до нерівномірності кристалів в готовому продукті;

- кристали «затравки» не повинні мати дефектів у вигляді тріщин, надломів, але повинні мати одну геометричну форму (сингонію).

Названі вимоги виходять з практичного досвіду експлуатації вакуум-апаратів загалом недосконалої технологічної конструкції.

Дослідженнями процесу заведення кристалів встановлено, що введені в апарат кристали «затравки» розміром до 5 мкм за існуючим технологічним режимом розплавляються за рахунок загальної температурної депресії. Кристали розміром більше 8 мкм ростуть далі.

В вакуум-апаратах з початковим набором сиропу більше 30% і середнім лінійним розміром кристалів товарного цукру 0,7 мм, зрівноважена кількість кристалів в початковому наборі апарата сиропом, які повинні нарощуватись становить  $1 \cdot 10^{12}$  штук. В основному через конструктивні недоліки вакуум-апаратів в готовому утфелі число нарощених кристалів на один-два порядки нижчий. Виходячи з цього не важко визначити необхідну кількість кристалів «затравки» з розміром 8 мкм при умові, що кристали затравки рівномірні (див. фото 3).

Стосовно існуючої практики варки утфелів на виробництві використовують «затравки» у вигляді суспензії фірми «КЕБО» або суспензії «ЭСТЕР – К01», або у вигляді пасти фірми «Магмас».

Будучи розробником пасти фірми «Магмас» можу стверджувати, що кристали для пасти виробляються по патентованій технології з використанням харчових компонентів шляхом розмелювання цукру в млині спеціальної конструкції з неме-



Фото. 3. Кристали затравки в пасти фірми «Магмас» ( $\ell = 10 \dots 20$  мкм)

талічними кульками [6,7]. Дисперсний склад розмелених кристалів у формі кулі такий: - кристали 20 мкм – 1,80%, кристали 10...20 мкм – 93,00%, кристали < 10 мкм – 5,20%. Технологія виробництва і дисперсний склад кристалів в суспензіях інших фірм надається в сертифікатах фірм.

Пріоритет гетерогенного утворення кристалів цукру з використанням «затравки» полягає в тому, що процес отримання заданої кількості видимих ( $\ell = 10,0 \dots 15,0$  мкм) кристалів в сиропі займає не більше 5 хвилин. Пріоритет затравки у вигляді пасти полягає в тому, що кількість кристалічних зародків в одиниці маси пасти має стабільну величину, чого важко досягти в «затравці» у вигляді суспензії.

Практичний досвід приготування кристалів «затравки» шляхом розмелювання цукру в дезінтеграторах, подрібнювачах, млинах з металічними кулями, кавітаційними подрібнювачами і ще деякими іншими способами позитивних результатів не дав. Кристали мали різну геометричну форму з тріщинами. Така «затравка» ставала основою для появи в апаратах великої кількості конгломератів кристалів і кристалів у вигляді друз. Такі кристали розпадались при фугуванні утфелю. При розмелюванні цукру в млині з неметалічними кулями кристали мають форму кулі. Поверхневий зсув в такій формі рівномірний і кристали такої форми мають малий час латентного періоду для повернення кристалу в природну форму.

Другий метод приготування кристалів затравки, який заслуговує на увагу, це метод отримання кристалів в оптимізованих малих об'ємах цукрового розчину шляхом флуктуації теплових потоків при випарюванні чи охолодженні цукрового розчину [3, 6, 7, 8, 9].

Схема установки безперервного утворення кристалів цукру в цукровому розчині з використанням електромагнітної дії на перенасичений розчин, робота якої досліджена на Яготинському цукровому заводі показана на рис. 2. Кристали після зони дії електромагнітного поля мали вигляд, показаний на фото 4.

Установка відповідає сучасній технології кристалізації цукру в частині приготування холод-

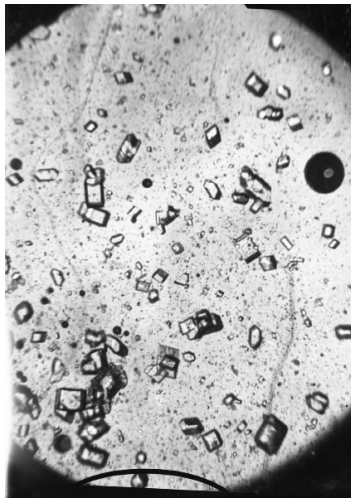


Фото 4. Кристали цукру після зони дії електромагнітного поля

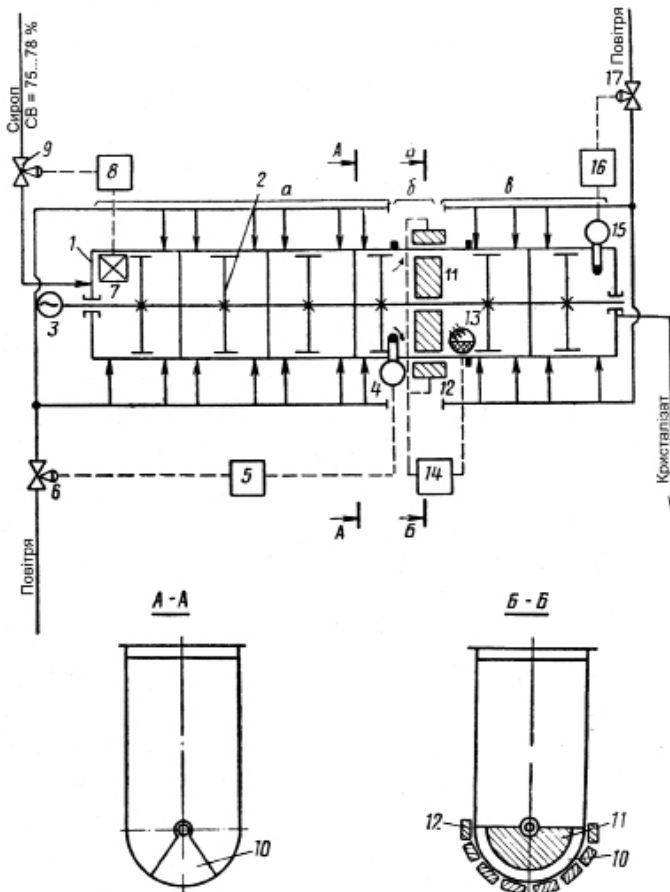


Рис. 2. Схема установки безперервного утворення кристалів цукру в цукровому розчині (А.С.№ 432196)

1- кристалогенератор, 2 – механічна мішалка, 3 – електропривод, 4 – датчик температури, 5 – регулятор витрати повітря для охолодження, 6 – регулюючий орган, 7 – датчик рівня сиропу, 8 – регулятор рівня сиропу, 9 – регулюючий орган, 10 – калібрований перехідний канал, 11 – магнітопровід, 12 – електромагнітний пристрій, 13 – пристрій для визначення площі проєкції зародків кристалів, 14 – блок визначення поверхні зародків кристалів, 15 – датчик визначення перенасичення по температурі розчину, 16 – регулятор перенасичення в зоні росту кристалів.

ного кристалізатору без використання суспензій чи пасти для утворення кристалів.

Надалі кристалізатор з розміром кристалів 0,05...0,10 використовується для варки маточно-го утфелю.

**Висновки**

1. Розвиток основ хімічної термодинаміки утворення кристалів цукру забезпечує створення нових технологій і продуктів з цукру.

2. Геометричні форми кристалів цукру залежать від термодинамічного стану, об'єму, перенасичення і хімічного потенціалу цукрового розчину.

3. Пріоритет гетерогенного утворення кристалів цукру полягає в зниженні енергозатрат і підвищенні параметрів кристалоструктури цукру.

4. Приготування «затравки» шляхом розмелювання цукру в кульових млинах з неметалічними кульками і отримання кристалічних зародків в концентрованому розчині цукру в невеликих об'ємах шляхом переохолодження відносяться до сучасного технологічного рівня.

5. Утворення кристалічних зародків шляхом переохолодження цукрового розчину з подальшою зовнішньою дією електромагнітного поля відноситься до сучасної технології отримання холодного кристалізатору.

**Список використаних джерел**

1. Попов В.Д. Основы теории тепло- и массообмена при кристаллизации сахарозы. / М : - «Пищевая промышленность». – 1973. – 320 с.

2. Гулый И.С. Непрерывная варка и кристаллизация сахара. Теоретические и экспериментальные разработки. / М : - «Пищевая промышленность». - 1976. – 269 с.

3. Кулинченко В.Р., Мирончук В.Г. Промышленная кристаллизация сахаристых веществ. / К : НУПТ, 2012, 412 с.

4. Кот Ю.Д. Исследование процесса промышленной кристаллизации сахарозы. / Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. М : 1973.- 54 с.

5. Инструкция по ведению технологического процесса свеклосахарного производства. / ВНИИСП. – М : – 1985. – 372 с.

6. Способ получения затравочной суспензии для кристаллизации сахарных утфелей. / Я.Г. Ропотенко, Ю.Д. Кот, А.Ф. Кравчук, А.Е. Лехтер, Г.С. Объякова, А.А. Шмидт.// А.С. № 542769, Бюл. № 2. – 1977.

7. Способ производства посевного материала для кристаллизации сахара. / В.А. Карпенко, А.Ф. Кравчук, А.К. Сущенко, С.Т. Ковалевский // Патент РФ. - № 2103371. – Бюл. № 3. – 1998.

8. Способ автоматического управления процессом непрерывного кристаллообразования. / Б.А. Еременко, А.Ф. Кравчук, Ю.Д. Кот // А.С. - № 432196. – Бюл. № 22, - 1974.

9. Современные способы и устройства для заготовки кристаллов. / В.А. Карпенко, И.С. Гулый, В.О. Штангеев, А.Ф. Кравчук, И.С. Шубин, М.В. Елькина // АгроНИИЭИПП. - Серия 23. – Сахарная промышленность. – Выпуск 12. М : – 1991. – 32 с.