

Кінетика масового росту кристалів цукру: розвиток теорії і практики*

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

Виконаний огляд основних стадій розвитку фізико-хімічної теорії масового росту кристалів цукру. Сучасні розробки вказують на адитивність моделі швидкості кристалізації цукру. Науковий розвиток має кінетична модель, яка включає дифузійну та дислокаційну складову. Моделі кінетики масового росту кристалів, які включають дифузійну та кристалохімічну складову, ще тільки досліджуються. Теорія кінетики масового росту кристалів для умов рекристалізації на думку вчених повинна базуватись на законах колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки. Кінетика масового росту кристалів цукру при перемішуванні цукрового розчину суттєво відрізняється від кінетики без перемішування розчину.

Ключові слова: фізико-хімічна теорія, адитивність швидкості кристалізації, масовий ріст кристалів, дислокаційна теорія, фізико-хімічний масообмін, кінетика при рекристалізації.

Выполнен обзор основных стадий развития физико-химической теории массового роста кристаллов сахара. Современные разработки указывают на аддитивность модели скорости кристаллизации сахара. Научное развитие получила кинетическая модель, включающая диффузионную и дислокационную составляющие. Модели кинетики массового роста кристаллов, включающие диффузионную и кристаллохимическую составляющие, находятся в стадии исследований. Теория кинетики массового роста кристаллов в условиях рекристаллизации, по мнению ученых, должна базироваться на законах коллоидной химии и физико-химической механики. Кинетика массового роста кристаллов сахара для условий перемешивания сахарного раствора существенно отличается от кинетики без перемешивания раствора.

Ключевые слова: физико-химическая теория, аддитивность скорости кристаллизации, массовый рост кристаллов, дислокационная теория, физико-химический массообмен, кинетика при рекристаллизации.

Main stages of the development of physico-chemical theory of mass sugar crystals growth are reviewed. Modern developments point out the additivity feature of the model of the sugar crystallization rate. A kinetic model was developed by scientists, this including diffusion and dislocation components. Models of kinetics of mass crystals growth including diffusion and dislocation components are under active research now. The theory of kinetics of mass crystals growth in conditions of recrystallization, according to the opinion of scientists, should be based on the laws of colloid chemistry and physico-chemical mechanics. Kinetics of mass sugar crystals growth under stirring sugar solution conditions differs notably from kinetics without stirring the solution.

Keywords: physico-chemical theory, additivity of crystallization rate, massive crystal growth, dislocation theory, physico-chemical mass transfer, kinetics during re-crystallization.

Масовий ріст кристалів цукру в циклічному чи безперервному процесах починається зі стадії заведення кристалів чи подачі молодого утфелю з кристалогенератора. В циклічному процесі варки утфелю масовий ріст кристалів відповідає стадії переходу до умов росту кристалів із суспензії (утфелю), структура якої змінюється до кінця циклу за складовими вмісту міжкристалного розчину, кристалів цукру та води. Міжкристальний розчин – це для першої ступені кристалізації приготування з клеровок і сиропу цукровий розчин який має регламентні параметрами. Від регламентного значення доброякісності міжкристаль-

ного розчину в утфелі першої кристалізації залежить як подальший матеріальний баланс продуктів, так і кінетика процесу кристалізації цукру. З врахуванням форми готових кристалів, яка залежить від перенасичення міжкристалного розчину, визначають коефіцієнт перенасичення міжкристалного розчину в процесі варки утфелю. Коефіцієнт перенасичення при регламентному зниженні доброякісності міжкристалного розчину в циклі варки утфелю залежить від вмісту сухих речовин міжкристалного розчину і температури.

Відбулося так, що процеси кінетики згущення сиропу, кристалоутворення (в більшості випад-

ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

ків з використанням затравки) і подальший масовий ріст кристалів, вчені моделювали окремими кінетичними моделями з врахуванням конструкції апаратів, в яких відбувався процес варки утфелю. «Прив'язаність» кінетики процесів до конструкції апаратів, в яких виконується варка утфелю, не може бути теорією кінетики кристалізації цукру тому, що обмежена можливостями конструкції апаратів. Фізико-хімічний підхід до теорії кінетики процесу масового росту кристалів має декілька інтерпретацій.

Розвиток фізико-хімічної теорії кінетики масового росту кристалів цукру

Розвиток фізико-хімічної теорії кристалізації цукру в Україні починається розробками. І.І. Андреева в Київському політехнічному інституті та вченими УНІБ (УНІС). Швидкість кристалізації – це кількість цукру в міліграмах що викристалізувався за 1 хвилину на 1 м² поверхні кристалів. Таке визначення може мати формулу:

$$S = K F z \quad (1)$$

де: S – кількість цукру, мг;
 K – швидкість кристалізації, мг/м²хв ;
 F – поверхня кристалів, м²;
 z – період часу, хв..

При цьому зразу розробляється формула визначення поверхні одного кристалу через його вагу, яка відома у вигляді:

$$f = 4,12 \cdot \sqrt[3]{p^2} \quad (2);$$

де: f – поверхня кристалу, см²;
 p – вага кристалу, г.

Щоб користуватися формулою (2) потрібно знати кількість кристалів в одиниці маси цукру. Для практичного користування вчені дали таке визначення:

2000 кристалів в 1г – крупний цукор;
 5000 кристалів в 1г – нормальний товарний цукор ($\ell_k \approx 0,85$ мм);
 10000 кристалів в 1г – дрібний цукор.

В офіційних довідниках така характеристика має дещо інші величини:

1500 кристалів в 1г – крупний цукор;
 3000 кристалів в 1г – нормальний товарний цукор;
 5000 кристалів в 1г – дрібний цукор.

Одночасно, І.А. Каганов дає інше визначення швидкості кристалізації цукру, назвавши її лінійною швидкістю росту кристалів, тобто це збільшення довжини кристалу в мікронах (1μ = 0,001 мм) за 1 хв. Швидкість кристалізації визначена по І.А. Каганові в 500 разів менша ніж по формулі (1). З практичної точки зору, визначивши швидкість кристалізації по формулі (1), діленням її на 500 ми знаходимо лінійну швидкість росту кристалів. Задавшись розміром готових кристалів, ми визначаємо необхідний час варки утфелю. На рис.1 показаний графік залежності швидкості кристалізації цукру від перенасичення і температури [1]. Графік відображає дані досліджень.

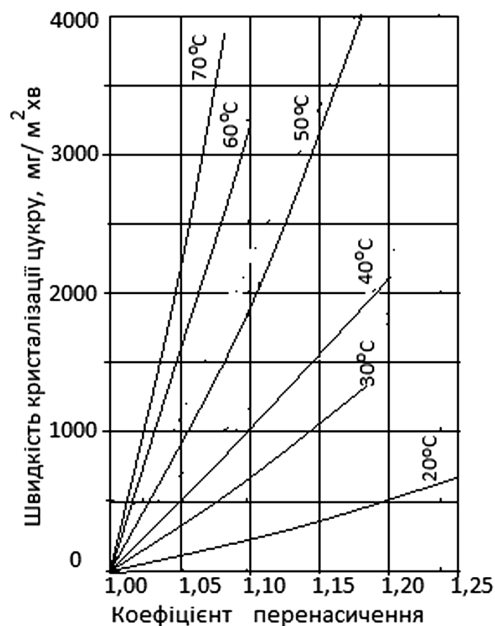


Рис. 1. Швидкість кристалізації цукру (П.М. Сілін)

Рисунок 1 дає відповідь на рішення по оптимізації регламентних значень параметрів.

Сілін П.М і Андреев І.І. дають визначення швидкості кристалізації цукру на основі принципів гетерогенних реакцій і закону Фіка: кількість викристалізованого цукру по закону Фіка пропорційна різниці концентрацій, обернено пропорційна віддалі дифузії, пропорційна поверхні кристалів і часу процесу, тобто рівняння (1) матиме вигляд:

$$S = [k_1(C - c) / r] \cdot F z \quad (3)$$

де: S кількість викристалізованого цукру, мг;
 $k_1 = k T / \eta$ – коефіцієнт дифузії сахарози (по Ейнштейну);

C – концентрація сахарози на віддалі r від поверхні кристалів;

F – поверхня кристалу, м²;

c – концентрація сахарози на грані кристалів;

z – час процесу, хв;

r – віддаль від границі розчину з концентрацією C до поверхні кристалів;

η – в'язкість міжкристального розчину, Па с;

T – температура міжкристального розчину, К;

k – деяка стала величина.

Для значень параметрів $z = 1$ і $F = 1$ визначення швидкості кристалізації цукру стає таким: швидкість кристалізації цукру – це кількість цукру що викристалізувався на поверхні кристалів в 1 м² за 1 хвилину. В зв'язку з цим, ми приходимо до формули визначення швидкості кристалізації цукру:

$$K = [k T (C - c)] / \eta r \quad (4)$$

З формули (4) можливий висновок: швидкість кристалізації цукру визначається швидкістю дифузії сахарози в заданій температурі і концентрації розчину

А. Марк на основі дослідів уточнює, що швидкість кристалізації цукру при перемішуванні утфе-

лю пропорційна не різниці концентрацій $(C - c)$, а $(C - c)^2$.

Швидкість кристалізації, що відповідає досліддам А.Марка, пропорційна величині $(C - c)^2$, тобто:

$$K = k_2(C - c)^2 \quad (5)$$

де: k_2 – деяка стала величина.

Таким чином по даним А.Марка, дифузійна теорія Фіка, розвинена І.І. Андреевим, при перемішуванні розчину не має права на використання.

В зв'язку з цим П.М. Сілін розвиває теорію кристалізації цукру як послідовний процес, який має дві стадії: 1-ша стадія – це дифузійний процес переміщення сахарози через шар сиропу товщиною r , що навколо кристалу і 2-га стадія – це перехід сахарози в кристали. П.М. Сілін вказує, що в зоні поверхні кристалів розчин повинен бути перенасиченим. Це необхідно для того щоб сахароза перейшла з розчину в кристал.

Ми повинні замітити, що на той час про послідовні процеси не було відомо. Розглядався процес тільки з фізичної точки зору, а не з фізико-хімічної.

З врахуванням дослідів А. Марка і І.І. Андреева П.М. Сілін рекомендує таку формулу швидкості кристалізації сахарози

$$K = k_1 / r \cdot [C - c] + 1/2 \cdot k_1 / r k_2 - \sqrt{k_1 / r k_2 \cdot ((C - c) + 1/4 \cdot k_1 / r k_2)} \quad (6),$$

де: k_1 – коефіцієнт дифузії сахарози;

r – віддаль від границі розчину з концентрацією C до поверхні кристалу;

c – концентрація сахарози на грані кристалів;

k_2 – деякий постійний коефіцієнт.

Досліди з використання формули (6) показали можливість визначення швидкості кристалізації цукру при різних коефіцієнтах перенасичення і температурах. Але при кристалізації розчинів низької доброякісності поправка до рівняння нівелюється тому, що відношення $k_1 / k_2 \approx 0$.

Надалі в Європі і Америці були введені нові поняття стану цукрових розчинів:

- показник перенасичення цукрового розчину –

$$C_1 = (Cx / V\delta) / (Cx / V\delta)_{нас} \quad (7)$$

при даній температурі і доброякісності розчину.

- коефіцієнт перенасичення цукрового розчину –

$$C_3 = [Cx / (Cx + Hc + V\delta)] / [Cx / (Cx + Hc + V\delta)]_{нас} \quad (8),$$

при даній температурі і доброякісності розчину.

При цьому концепція швидкості кристалізації сахарози дещо змінюється і розглядається два процеси: дифузійний процес молекул сахарози через розчин до поверхні кристалів і утворення нових кристалів. Розглядається перший процес як чисто фізичний. При цьому закон дифузії Фіка показується в дещо іншому вигляді:

$$ds = D q \cdot dc/dx \cdot dt \quad (9)$$

де: ds – кількість сахарози, що пройшла через переріз q шляхом дифузії за малий час dt при перепаді концентрації dc на віддаль $x(dc/dx)$;

D – константа дифузії.

$$D = R T / N \cdot (1 / 6 \pi \eta d) - \text{за рівнянням Ейнштейна – Стокса.} \quad (10)$$

де: R – газова константа;

T – абсолютна температура;

N – число Авогадро;

d – радіус молекули сахарози;

η – динамічна в'язкість цукрового розчину.

Розглядається, що кристали завжди «покриті» шаром насиченого розчину з концентрацією c_3 . При концентрації перенасиченого розчину яка дорівнює C – градієнт концентрації дорівнює $C - c_3$.

Швидкість кристалізації цукру пропорційна поверхні кристалів і перепаду концентрацій.

$$dc / dt = K F (C - c_3) \quad (11)$$

Інтегрування рівняння (11) приводить до рівняння:

$$\lg (C_0 - c_3) / (C - c_3) = K F t \quad (12)$$

З аналізу процесів вчені Європи дають нову концепцію: в прикристальному шарі розчину виникають нові кристали, які надалі переходять на поверхню існуючих кристалів.

Ця концепція стала основою дислокаційної теорії кристалізації цукру, яка використовується і в даний час.

Крім того, процес кристалізації і процес дифузії відповідає закону Фіка.

Вважалось, що константа кристалізації пропорційна константі дифузії, тобто:

$$KF = f(D) \quad (13)$$

Надалі константа кристалізації корегувалась товщиною шару насиченого розчину, що навколо кристалу.

Все ж таки загальний висновок також був зроблений : прогресивною основою для практичного використання ця теорія бути не може.

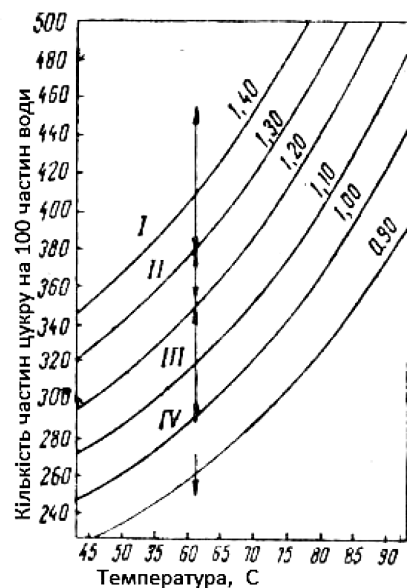


Рис.2. Графік розчинності цукру в залежності від температури і перенасичення (А.Л.Вебер)

Дослідження вчених були перенесені на оцінку стану цукрового розчину по перенасиченню. На основі розчинності сахарози А.Л. Вебером розроблений стан цукрового розчину в залежності від перенасичення і температури [2]. Констатується наявність таких станів: метастабільний стан – в зоні перенасичення від 1,0 до 1,2; проміжний стан – в зоні перенасичення від 1,2 до 1,3; лабільний стан – в зоні перенасичення більшого 1,3; ненасичений стан – в зоні перенасичення меншого 1,0.

На **рис.2** показано графічно зони стану цукрового розчину. Вважають, що такий теоретичний підхід може бути реалізований в промисловості.

Сапронов А.Р. визначає на графіку розчинності цукру ще одну зону – *зону стабільного стану розчину з перенасиченням від 1,0 до 1,03 в якій кристали не ростуть і не розчиняються* [3]. На рисунку 3 автором показано виділення цієї зони розчинності цукру.

Крім того автор констатує, що процес кристалізації цукру проходить дві стадії:

- утворення кристалів;
- нарощування кристалів з установленою швидкістю.

Швидкість росту кристалів цукру з врахуванням товщини шару розчину біля поверхні кристалу, який дорівнює $\delta = (\eta^2)^{0.5}$ розраховується по рівнянню;

$$K = [kT (C_{пер} - c_{нас})] / \eta^2 \quad (14),$$

де: K – швидкість кристалізації сахарози, $мг/м^2 \cdot хв$;

k – деяка постійна величина, яка при η^2 дорівнює 2318;

$(C_{пер} - c_{нас})$ – різниця концентрацій, $г/100 г$ розчину;

η – динамічна в'язкість насиченого розчину при даній температурі, $мПа \cdot с$.

Можливо припустити, що заміна товщини насиченого розчину навколо кристалу на в'язкість цього розчину не є достатньою для врахування швидкості процесу масообміну.

Розвиток фізико-хімічної теорії кристалізації цукру в Європі далі пішов у напрямку класичної теорії хімічної кінетики процесу для середовища «рідина – тверде тіло» [4]. В результаті отримана така формула швидкості кристалізації сахарози:

$$V = k_b (a_0 t - a_0 t_0) \quad (15),$$

де: V – швидкість кристалізації сахарози, $моль/хв \cdot м^2$;

a, a_0 – коефіцієнти активності сахарози в перенасиченому і насиченому розчинах;

k_b – константа швидкості кристалізації, $k_b = K_0 \cdot e^{-E/RT}$, в $хв^{-1}$, де K_0 – коефіцієнт чистоти, E – енергія активації;

t, t_0 – активна молярність розчину в стані перенасичення і насичення.

Рівняння (15) показує, що швидкість кристалізації цукру можна віднести до реакції першого порядку. Приймається дислокаційний принцип рос-

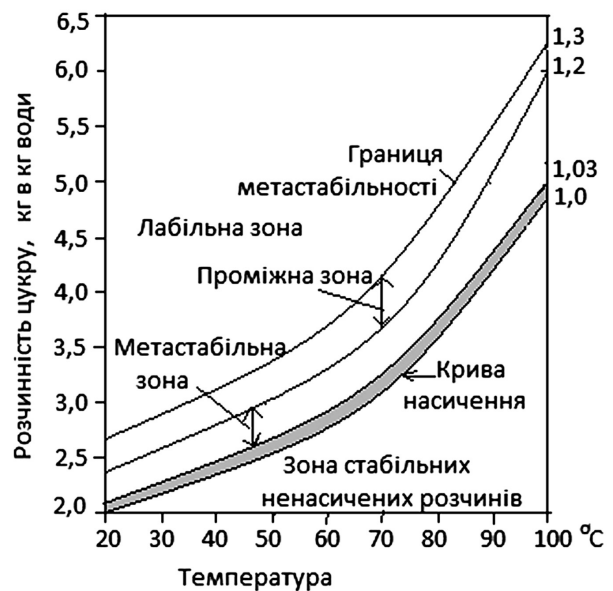


Рис. 3. Розчинність цукру в залежності від температури і перенасичення (А.Р. Сапронов)

ту кристалів. Для моноклинової форми кристалів ($90^\circ - 103^\circ - 90^\circ$) на гранях кристалів утворюються молекулярні сходинки. При перенасиченості розчину S швидкість нарощування таких сходинок дорівнює:

$$V = K_0' C e^{-E/RT} \quad (16),$$

де: K_0' – постійний коефіцієнт.

Для першої ступені кристалізації автор дає іншу практичну формулу:

$$V = 6,12 \cdot t^2 / \eta^2 (C - 1) \quad (17),$$

де: t – температура утфелю, $^\circ C$;

η – в'язкість насиченого сиропу, $Па \cdot с$;

$C - 1 = S_{нас}$ – розчинність сиропу першої кристалізації.

Таким чином швидкість кристалізації цукру має дві кінетичних складових: дифузійна по закону Фіка і хімічна по дислокаційному типу з реакцією першого порядку.

Огляд основних вдосконалень кінетики масового росту кристалів цукру на основі дифузійної складової і дислокаційної складової швидкості кристалізації показує, що залишаються не визначеним ні розмір кристалів, що формують основні кристали, ні закономірності цього процесу.

Наведені графіки кривих розчинності цукру, отримані з часом різними авторами не дають відповіді на стан розчину в зоні кривої насичення ($\alpha = 1,0 - 1,03$) та в проміжній зоні. Дослідження стану цукрових розчинів продовжуються. Появляються нові дані і концепції стану цукрових розчинів [5, 6, 7]. Відчувається відсутність експериментальних даних що до розчинності сахарози в сучасних чистих і нечистих вітчизняних цукрових розчинах. Таблиця Грута розроблена для опосередкованих цукрових розчинів Європи і Америки. Для України дані таблиці не адекватні.

До XXI століття ми можемо віднести новації в фізико-хімічній кінетиці росту кристалів, які опубліковані вченими Воронезької державної техно-

логічної академії [8]. Концепція швидкості росту кристалів цукру полягає в тому, що вона складається з двох складових: швидкості дифузії сахарози і кристалохімічної швидкості кристалізації сахарози.

Даній концепції відповідає рівняння:

$$K = dm / dt \cdot 1/S = K_{\text{д}} + K_{\text{кх}} = a_1 [T (C_n^{\wedge} - C_n^{\wedge})] / \mu^{a_2} + a_3 \exp(a_4 / RT) \cdot (RT)^{a_5} \cdot (C_n^{\wedge} - C_n^{\wedge})^{a_6} \quad (18),$$

де: $a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6$ – коефіцієнти регресії з 20 параметрів;

K – швидкість росту кристалів, кг/м²сек;

$K_{\text{д}}$ – дифузійна складова швидкості;

$K_{\text{кх}}$ – кристалохімічна складова швидкості;

$C_n^{\wedge}, C_n^{\wedge}$ – активна молярна концентрація перенасиченого і насиченого розчинів цукру;

μ – динамічна в'язкість насиченого розчину цукру, Па·с;

R – універсальна газова константа, Дж / моль К;

В результаті такого моделювання, за даними графіків показаних в статті [8], можливо зауважити:

- швидкість кристалохімічної складової значно перевищує швидкість дифузійної складової в діапазоні температури від 30 до 80 °С і діапазоні перенасичення від 1,0 до 1,94;

- при доброякісності розчину до 78,0% швидкість кристалохімічної складової перевищує швидкість дифузійної складової, а при доброякісності більшій 78,0% швидкість дифузійної складової значно зростає;

- в діапазоні вмісту сухих речовин в розчині від 82,0 до 88,0 % дифузійна складова росту кристалів знижується, а кристалохімічна складова значно зростає до вмісту сухих речовин 86,5%, а на далі знижується при зміні перенасичення від 1,05 до 1,55.

Відповідність регресивного аналізу процесу росту кристалів фізико – хімічній суті процесу для усіх ступенів кристалізації цукру на наш погляд є дискусійною. З нашої точки зору процес являється послідовним. Рівняння (18) відповідає одночасності процесів дифузії і кристалохімічної реакції. При різних швидкостях складових процесу, фізико-хімічна суть процесу при вказаному діапазоні перенасичення розчину не узгоджується. Різні величини швидкостей кристалізації при наявності інверсії кристалохімічної складової доказує послідовність процесів. Рівняння (18), відповідно теорії імовірності, при послідовному процесі повинно об'єднувати процеси дифузії і кристалохімічної реакції знаком множення.

Сумарна дія дифузійної і кристалохімічної швидкостей росту кристалів відповідає кристалохімічній реакції в умовах рекристалізації, які залежать від температури, перенасичення розчину і форми кристалів. При цьому константа дифузійної складової швидкості значно менша константи кристалохімічної складової. Умови рекристалізації в певній мірі розкриті в публікаціях [9, 10].

Використання фізико-хімічної теорії для умов рекристалізації ще не має достатніх теоретичних обґрунтувань. Дослідження Н.І. Штангеевої, виконані наприкінці ХХ століття, вказує на те, що для умов рекристалізації правомірне застосування законів колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки [9]. Дослідження проведені в умовах ізогідричного стану утфелю для забезпечення агрегативної стійкості утфелю. В таких умовах рекристалізація проходить при зміні температури утфелю. Виходячи з того, що для реалізації процесу рекристалізації сучасні конструкції вакуум-апаратів не відповідають створенню ізогідричних умов, теорія і практика кінетики росту кристалів цукру в умовах рекристалізації потребує подальшого розвитку. При цьому необхідно враховувати і досліди А. Марка тому, що в сучасних апаратах використовуються механічні циркулятори і мішалки.

Щоб отримати висновки що до кінетики масового росту кристалів цукру більш вагомим, потрібно аналізувати дослідження, що базуються на інших теоретичних розробках. Крім того, потрібно виконати аналіз станів цукрового розчину в процесі кристалізації, які пов'язані з розчинністю сахарози. ■

Список використаних джерел

1. Силин П.М. Технология свеклосахарного производства / Пищепромиздат. - М : - 1948 – 291 с.
2. Технология свеклосахарного производства. / Под ред. Р.А. Мак-Джинниса // Пищепромиздат – М : - 1958 – 487 с.
3. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства. / М : - «Колос» - 1999. – 495 с.
4. Maurandi V. La cristallizzazione industriale del saccarosio nel quadro della chimica fisica. L'industria Saccarifera Italiana. – 1978. – v71. – 36-47.
5. Кравчук А. Ф. Утворення кристалів в цукрових розчинах: теоретичні і практичні досягнення. / Цукор України . – 2015. - № 3. – С. 21 – 28.
6. Луис Сан Мигель Бенто. Кристаллизация сахарозы и структура воды. / Bartens. – Сахар и свекла. – 2010. - № 2. – С. 10-14.
7. Мищук Р.Ц. Деякі проблеми кристалізації та рівноваги в системі цукроза – вода. / Цукор України. – 2012. - № 5. – С. 11-15.
8. Петров С.М. Кинетическая модель скорости роста кристаллов сахарозы из чистых и нечистых растворов. / С.М. Петров, В.А. Курицын, Д.В. Арапов. // Сахар. № 6. – 2004. – С. 26-29.
9. Штангеева Н.И. Удосконалення та розробка технологій виробництва кристалічного цукру та рідких цукропродуктів. / Автореферат дисертації д.т.н. – К : - 1996. – 52 с.
10. Бажал И.Г. Исследование механизма рекристаллизации в дисперсных системах. / Автореферат диссертации д.т.н. – К : - 1972. – 41 с.

* продовження статті в наступних номерах журналу