

# 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.

## Теорії масового росту кристалів цукру, комбіновані з фізико-хімічною теорією

Вказані в попередній статті проблеми теорій кінетики масового росту кристалів не мають прямого рішення на основі фізико-хімічної теорії, тому формуються нові концепції математичних моделей кінетики кристалізації цукру не задумуючись над їх відповідністю реальним процесам. Наприклад, концепція Е.В. Семенова полягає в тому, що в об'ємі цукрового розчину вже є кристали різного розміру («затравка» з розмірами кристалів, наприклад,  $10^{-5}$  і  $10^{-4}$  м) і їх перенесення на поверхню кристалів відбувається за рахунок енергії кон-

вективного і дифузійного переносу кристалів «затравки» на поверхню кристалів більшого розміру, де відбувається їх адсорбція [1]. Але «затравка» вводиться в апарат одноразово. Використовуючи відому модель конвективної дифузії та ряд процесних спростувань, автор приводить таке рівняння кінетики масового росту кристалів:

$$V = \int_0^{\tau} S \{vc + 2D \exp(\alpha t) h a [1 - (\delta/\delta_1) h^n]\} dt \quad (1),$$

де:  $V$  – об'ємна кількість цукру, що осіла на поверхні кристалів;

$S$  – площа поверхні кристалів;

$v$  – швидкість осідання кристалів;  
 $c$  – концентрація насиченого розчину сахарози біля кристалів;

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$a$  – параметр, що підлягає визначенню;

$t$  – температура;

$h$  – шлях дифузії сахарози до поверхні кристалу;

$a$  – параметр, що підлягає визначенню;

$\delta, \delta_1$  – величини для визначення параметра  $a$ ;

$n = 2$ .

Науково-практичну цінність таких моделей кінетики росту кристалів цукру визначити неможливо, тому, що приклади і критерії оцінки відсутні. Подібних моделей кінетики росту кристалів ми маємо значну кількість, тому розглядати їх не будемо.

Дослідження кінетики росту кристалів з розчинів низької доброякісності як промислових неочищених так і промислових, що пройшли технологію знебарвлення, виконані С. Загородзьким та Г. Заорською (Лодзинський політехнічний інститут), показали практичну цінність використання рівняння дифузійної кінетики шляхом його корегування:

$$\frac{dS}{dt} = -D F \frac{C - C_s}{l} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \quad (2),$$

де:  $D$  – коефіцієнт дифузії;

$F$  – сумарна поверхня кристалів;

$C$  – концентрація сахарози в розчині;

$C_s$  – концентрація сахарози в насиченому розчині при даній температурі і доброякісності;

$l$  – товщина дифузійного шару;

$\eta_1$  – коефіцієнт зниження швидкості кристалізації при наявності нецукрів, що не адсорбувалися активованим вугіллям,  $\eta_1 = e^{-0,1015Nc}$ ;

$\eta_2$  – коефіцієнт зниження швидкості кристалізації барвниками і колоїдами, що адсорбуються активованим вугіллям в процесі знебарвлення,  $\eta_2 = e^{-(0,76 - 0,01765 Nc)}$ .

На основі експериментів автори стверджують, що за рахунок ефективного знебарвлення сиропу можливо досягти збільшення швидкості кристалізації цукру в **два рази**. Автори приводять також і дані досліджень.

Обмежений огляд фізико-хімічної теорії масового росту кристалів ми виконали для того, щоб проаналізувати проблемні питання, наприклад, що відбувається в розчині цукру з перенасиченням 1,0 – 1,03, де по концепції А. Р. Сапронова кристали не ростуть і не розчиняються.

**Фазова рівновага в цукрових розчинах є абсолютною чи умовною?**

Приведені в першій частині статті графіки розчинності сахарози та опубліковані графіки в статті [2] дозволяють зробити висновок, що метод досліджень кінетики масового росту кристалів на основі фазової рівноваги цукрових розчинів не являється завершеним і потребує аналізу і розвитку.

Для практичного використання інформації про стан цукрового розчину від не насичення до перенасичення, вигляд відомих графіків розчинності сахарози бажано змінити. Перш за все розчинність повинна оцінюватись не більше ніж за двома одиницями виміру: технічні параметри (макроединиці - кг, г) і теоретичні виміри (параметри величин молекулярного рівня - моль).

Оцінка стану цукрового розчину по величині перенасичення має суть лише в задачах управління процесом, але є недостатньо інформативною з точки зору фізико-хімічного стану розчину.

Наприклад: технологи цукрових заводів мають неоцінений досвід схемо - технологічних рішень для досягнення сучасних результатів роботи кристалізаційних відділень заводів при різній якості буряків. Але проблема між параметрами зварених утфелів і цукром в мішку залишається не вирішеною оптимально, не дивлячись на те, що дозатори води на промивку цукру в центрифугах сучасні. Однією з причин являється те, що утфель в центрифугах охолоджується і в'язкий шар міжкристального розчину з поверхні кристалів не видаляється, а «мука» розчиняється водою і підвищує перенасичення на поверхні кристалів, що веде до генерації нових кристалів, які ми потім виявляємо в білій патоці 1-ї кристалізації. «Мука» (кристали  $\ell < 0,1$  мм) залишається на кристалах цукру. Зварений утфель першої кристалізації має перенасичення міжкристального розчину 1,2...1,22 при сухих речовинах утфелю 92,5%. Паспортні параметри утфелю для сучасних центрифуг вказують на те що вміст сухих речовин в утфелі перед фугівкою повинен бути 91,5%. Можливо допустити, що ми знизили вміст сухих речовин міжкристального розчину на 1,0%. Розрахунки показують, що міжкристальний розчин в центрифугі залишається перенасиченим.

З нашої точки зору така ситуація приводить до погіршення кристалоструктури товарного цукру. На рис.1. приведений спрощений графік розчинності цукру в залежності від температури утфелю і доброякісності.

**Коефіцієнт перенасичення міжкристального розчину утфелів всіх ступенів кристалізації при центрифугуванні повинен відповідати стану насичення при даній температурі.**

Практичне використання цього технологічного принципу узгоджується з реальною технологічною схемою заводу, але не є предметом даної статті. При контролі процесу варки утфелів з використанням НВЧ датчиків вмісту сухих речовин, або промислового рефрактометра ми маємо можливість оптимізувати роботу центрифуг, використовуючи дані **рис.1**.

Як завжди, головний технолог заводу в одній руці має офіційну інструкцію по технологічному регламенту, а друга рука вказує на раціональність фугування утфелю при стабільній температурі на-

## ТЕХНІКА &amp; ТЕХНОЛОГІЇ

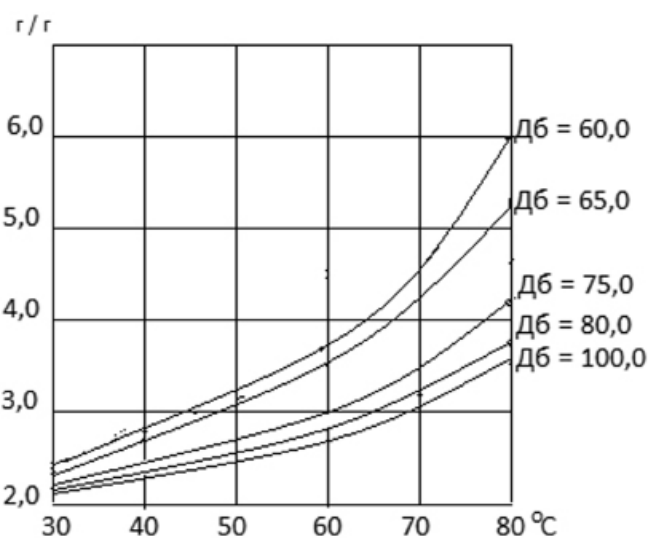


Рис. 1. Розчинність сахарози в залежності від температури і доброякісності розчину

сичення міжкристального розчину і не гріти відтоки в збірниках до рівня розплавлення «муки» перед набором вакуум апаратів. Якщо розглянути технологічний процес, наприклад, від вивантаження утфелю і до сушки цукру, то крім втрат тепла і якості цукру ми знаходимо лише деяку ефективність процесів. Ефективність процесів зростає, коли використовується зарубіжне обладнання і технологія.

Найбільшу інтригу в теорію масової кристалізації цукру з використанням фазової рівноваги цукрових розчинів вносить концепція А.Р. Сапронова про «заморожений» стан цукрового розчину при перенасиченні 1,0...1,03. В зв'язку з цим нагадаємо наглядно суть признаних на сьогодні теорій росту кристалів, які мають зв'язок з фазовою рівновагою цукрових розчинів.

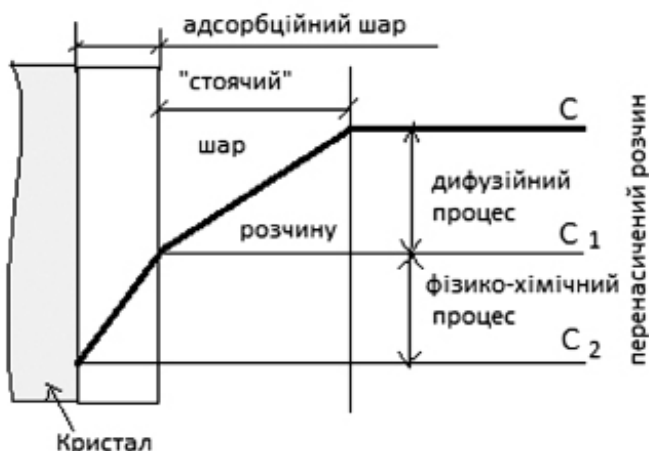


Рис. 2. Схема росту кристалів цукру (по зарубіжній концепції)

На рис.2 показано процес росту кристалу в комбінації трьох теорій: дифузійної, фізико-хімічної і теорії дислокаційної адсорбції. Сахароза з концентрацією  $C$  шляхом дифузії досягає поверхні кристалу, де концентрація насичення  $C_1$ . В

цій зоні з'являються кристали, які за хімічною реакцією переносяться в адсорбційний шар великого кристалу і займають певне місце, знижуючи концентрацію адсорбційної зони до  $C_2$ . Це зарубіжна концепція. Розміри, форма, структура кристалів, які адсорбуються на поверхні великих кристалів залишаються невідомими. Як впливає рівень перенасичення розчину на утворення кристалів, які повинні адсорбуватись на великі кристали теж невідомо. Відповідно ми не маємо відповіді по концепції А. Р. Сапронова.

З дослідів П. В. Головіна і А. А. Герасименко у вказаному А. Р. Сапроновим діапазоні перенасичення кристали цукру ростуть, не розчиняючись, але форма кристалів пластинчата, тобто двомірна [3]. Зона характеризується певним відношенням гідратної і вільної води. На рис. 3 показаний принцип формування кристалів і можливість масової кристалізації цукру пластинчатої форми величиною 5 мм і більше.

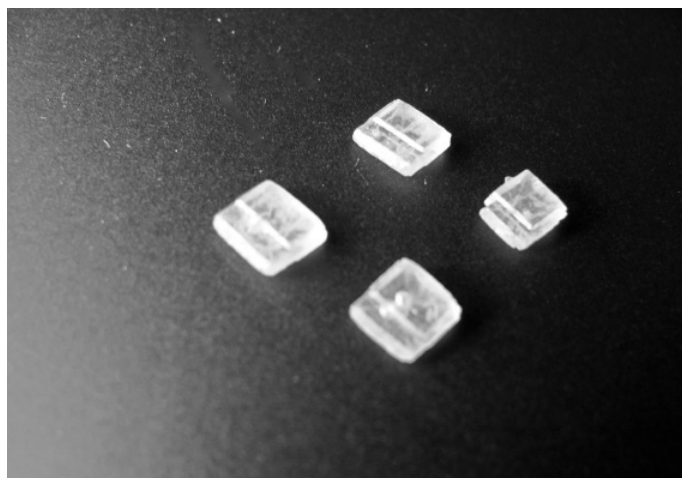


Рис. 3. Пластинчаті кристали цукру

Достатньо перенасичений цукровий розчин інтенсивно перемішувати, або збільшити швидкість циркуляції утфелю в апараті, щоб згадати фразу П.М. Сіліна [4] з цього приводу: «Процес кристалізації не так прост, як его представляє себе примитивная диффузионная теория».

На рис. 4 показана схема кристалізації цукру для умов інтенсивного перемішування утфелю



Рис. 4. Схема росту кристалів цукру (по Марку)

циркуляційним насосом. Випарюванням води з утфелю створюється заданий рівень перенасичення міжкристального розчину, а за рахунок механічної циркуляції товщина «стоячого шару» розчину біля поверхні кристалу зменшується в декілька разів і на границі «кристал-розчин» встановлюється перенасичення. Кінетика росту кристалів переходить в область фізико-хімічної реакції. Безумовно, формула швидкості кристалізації Марка  $K = k_2 (C_1 - C)^2$  вказує лише на порядок реакції. Знаючи давній досвід А. Марка, ми визначили раціональну швидкість утфелю в трубах поверхні нагріву і необхідні конструктивні зміни вакуум апаратів, при яких зростає швидкість кристалізації цукру. Не розширюючи проблему в даній статті, ми можемо знайти відповідь на теорію масової кристалізації цукру доказавши, що кристали ростуть за рахунок генерування в при кристальному шарі кристалічних «зародків», або кристалізація цукру відноситься до росту молекулярних кристалів. Враховуючи те, що фізико-хімічна складова процесу значно перевищує дифузійну складову, вчені повинні по новому розвинути теорію рекристалізації. В ізогідричних умовах процесу рекристалізації має місце розплавлення кристалів від розмірів «зародків» до розмірів «муки» за рахунок зміни температури утфелю.

Сьогодні мають сенс лише досліди і теоретичні роботи по масовій кристалізації в механічно рухомих суспензіях, які цукровики називають утфелями. Тому ми маємо надію, що теоретичні і практичні проблеми процесів кристалізації цукру в апаратах з механічними циркуляторами утфелів набудуть нових рішень в НУХТ – єдиному університеті, що має неоцінений досвід з теорії і практики кристалізації цукру.

З нашої точки зору все просто: шлях сахарози природно слідує від «молекули до кристалу». Відповідно фазовий стан цукрового розчину визначає стан зв'язку молекули сахарози з водою. На сьогодні вчені не розкрили хімію температурного розплаву цукру і розчинення цукру водою. Процес клерування на цукрових заводах – звичайна технологічна операція, але досліджена недостатньо для її оптимізації. Процес випарювання води з утфелів досліджений досконало [5].

На **рис. 5** на прикладі відомої діаграми фазового стану чистої сахарози показаний процес масового росту молекулярних кристалів. Якщо зрозуміло кожному технологю, що являє собою перенасичений розчин цукру, то стан насичення цукрового розчину зрозумілий лише по величині коефіцієнта насичення, який дорівнює 1,0. Чи є абсолютною така оцінка цукрового розчину? Побудувавши графіки розчинності сахарози на основі дослідів різних авторів, ми спостерігаємо відсутність наявності однієї лінії насичення. Причини можуть бути різні. Тому розглянемо структуру самої молекули сахарози і води. Молекула са-

харози і молекула води мають дипольну структуру [6]. В ненасиченому розчині наближення між молекулами не досягає взаємодії. При випарюванні води наближення досягає молекулярних величин. В стані насичення розчину при даній температурі молекули води зв'язані з гідроксильними групами молекули сахарози. В молекулі сахарози є тільки п'ять вільних для води гідроксильних груп. «Внутрішні» три гідроксили зв'язані внутрішньомолекулярними водневими зв'язками. Гідроксил 4-го атома вуглецю глюкозного комплексу не враховується, тому що він може утворювати водневий зв'язок при високому перенасиченні, не дивлячись на те, що фізико-хімічна суть перенасичення що дорівнює, наприклад, 3 чи 4 нам невідома. Взагалі чи можемо ми говорити про перенасичення цукрового розчину, коли в ньому відсутня «вільна» вода. Процес проходить в гідратній іонізованій структурі цукрового розчину. Молекула сахарози повністю може бути гідратована 8 молекулами води, 3 з яких утримують внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. Такі молекули здатні утворювати рідинні кристали певної структури. Для утворення ниткоподібних холестеричних рідинних кристалів при наявності насичених молекул сахарози зовнішньою гідратною водою достатньо дипольної енергії 2-х молекул. Такий молекулярний «зародиш» ми називаємо термотронним, який здатний бути діючим молекулярним комплексом, щоб займати місце в кристалічній структурі цукру. Хімія і термодинаміка цього процесу вивчається. На основі даної концепції ми можемо стверджувати, що вказана А.Р. Сапроновим зона з перенасиченням 1,0...1,03 відноситься до фазового стану рідинних ниткоподібних термотронних кристалів, які не ростуть і не розчиняються. Такі кристали являються основою для вирощування пластинчатих і плівкових кристалів. При збільшенні перенасичення в установленій метастабільній зоні насичені дипольні молекули сахарози здатні утворювати на основі водневих зв'язків переорієнтацію (трансляцію) диполів в атомах, утворюючи молекулярну структуру з трьох молекул сахарози. Така структура являється теж рідинним тримірним кристалом. Співвідношення в розчині бімолекулярних і тримірних рідинних кристалів для метастабільної зони визначає форму молекулярних кристалів. Тому від якості регулювання перенасичення міжкристального розчину та ще деяких параметрів залежить рівномірність кристалоструктури цукру. Проміжна зона стану цукрового розчину характеризується наявністю тільки тримірних рідинних кристалів, переорієнтація яких може при певних умовах створювати «кристалічну решітку» аморфних кристалів, або при зниженні концентрації розчину на об'ємну рідинну структуру з бімолекулярних рідинних кристалів у формі кристалічних зародків, що мають тільки внутрішні водневі зв'язки. Для наглядності процес фазово-

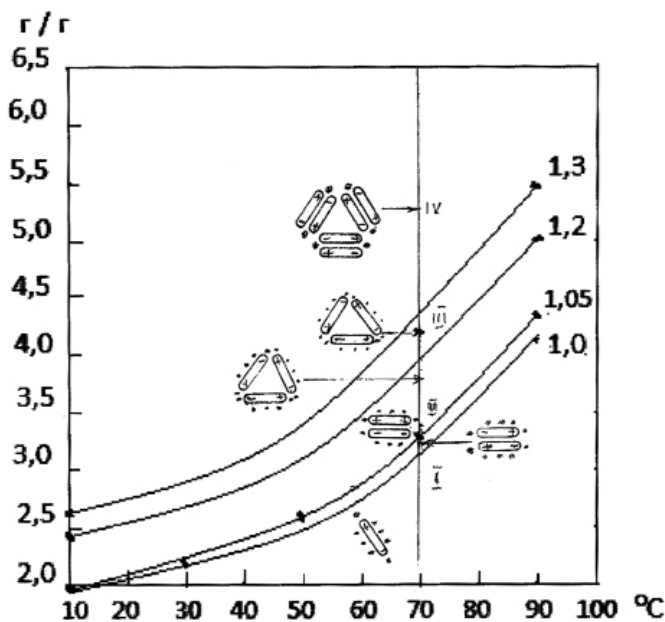


Рис. 5. Фазовий стант чистої сахарози при масовому рості молекулярних кристалів

го стану молекул сахарози і води при кристалізації молекулярних кристалів показаний на рис. 5.

На рис. 5 зони фазового стану цукрового розчину: I – зона ненасиченого розчину, а з наближенням до границі насичення сахароза гідратована 8 молекулами води; II – зона метастабільного стану цукрового розчину, в зоні насичення розчину транслюються бімолекулярні рідинні кристали, а при збільшенні перенасичення транслюються тримірні рідинні молекулярні кристали; III – проміжна зона тільки тримірних рідинних кристалів, здатних транслюватись в твердий кристал; IV

– лабільна зона з генерацією твердих молекулярних кристалів сахарози, що утримуються гідроксидом 4-го атома вуглецю водневим зв'язком. В зоні перенасичення 1,0...1,05 утворюються бімолекулярні насичені рідинні ниткоподібні холестеринні кристали. Підтвердженням може бути властивість повертати площину поляризації світла. Базується концепція на основі термодинамічної теорії кристалізації з водних розчинів сахарози. ■

#### Список використаних джерел

1. Семенов Е.В. Моделирование кинетики кристаллизации сахарозы. / Е.В. Семенов, А.А. Славянский, В.В. Ильина. // Сахар. – 2003. - № 6. – С. 37–39.
2. Кравчук А.Ф. Утворення кристалів у цукрових розчинах: теоретичні і практичні досягнення. / Цукор України. – 2015. - № 3. – С. 21–28.
3. Головин П.В., Герасименко А.А. Химия и технология свеклосахарного производства. / Научная думка. – К: - 1964. – 728 с.
4. Силин П.М. Технология свеклосахарного производства. / Пищепромиздат. – М: 1948. – 291 с.
5. Кулинченко В.Р., Мирончук В.Г. Промышленная кристаллизация сахаристых веществ. / К: НУПТ. – 2012. – 425 с.
6. Кравчук А.Ф. Кристалізація сахарози: молекулярні взаємодії і молекулярні кристали. / Цукор України. – 2011. - № 8. – С. 25–32.

\* Продовження статті. Початок статті в №1(121) 2016

#### ЦІКАВІ ФАКТИ

### Великобританія введе податок на солодку газовану воду

Через два роки виробникам лимонадів доведеться платити за кожну ложку цукру, додану в безалкогольні напої.

Влада Сполученого Королівства прийняла рішення про введення податку на цукор, що міститься в безалкогольних напоях. Про це на бюджетному засіданні уряду країни розповів міністр фінансів Джордж Осборн. Як повідомляє ВВС, податок буде введений з 2018 року. Щорічно він буде приносити в бюджет країни понад півмільярда фунтів стерлінгів і зберігати незліченну кількість людей від захворювань, викликаних зловживанням солодким.

Оплата за цукор в напоях буде проводитися за прогресивним принципом, тобто чим більше в лимонаді буде цукру, тим більше доведеться виробнику заплатити державі. Наприклад, якщо на 100 мл напою буде припадати від 5 до 8 грамів цукру (чайна ложка), то треба буде заплатити 18 пенсів за літр (близько 6,32 грн.). У разі більш високого вмісту цукру (а це аж ніяк не рідкість) податок складе вже 24 пенсів (близько 8,92 грн.) на літр напою.

Цікаво, що введення подібного податку в світі практикується не вперше. Його поява в Мексиці призвела до зниження продажів солодких безалкогольних напоїв на 5%. Ймовірно, така ж доля чекає лимонади й в Великобританії. Це підтверджує і соціологічне дослідження, в ході якого з'ясувалося, що 43% британців стануть купувати менше газованої води, якщо її ціна виросте хоча б на одну п'яту частину від нинішньої ціни.