

Кристалютворення в сучасній технології кристалізації цукру: проблеми і рішення

А.Ф. Кравчук, Український НДІ цукрової промисловості

Наведено перелік речовин, що використовуються в якості «затравки» при кристалютворенні цукру. Приведені деякі теоретичні дослідження, що можуть бути використані при реалізації процесів в заводських умовах. Автор стверджує, що однією з проблем гранулометрії готового цукру є неякісна гранулометрія кристалів цукру після млинів для отримання кристалів «затравки».

Ключові слова: кристалізатор, теоретичні концепції, гранулометрія «затравок»

Представлен перечень веществ, которые используются в качестве «затравки» при кристаллообразовании сахара. Приведены некоторые теоретические исследования, которые могут быть использованы при внедрении процессов в заводских условиях. Автор утверждает, что одной из проблем гранулометрии готового сахара является некачественная гранулометрия кристаллов сахара после мельниц для получения кристаллов «затравки».

Ключевые слова: кристаллизатор, теоретические концепции, гранулометрия «затравок»

The list of substances used as «fuse» for sugar crystals formation is presented. Some theoretical studies that can be used in implementing the processes at the factory are presented. Author argues that one of the problems of the ready-made sugar granulometry is a poor quality of particle size measurement of sugar crystals after mills used to get crystals of «fuse».

Keywords: crystallizing syrup, theoretical concepts, particle size measurement of «fuses»

В промисловій практиці для процесу кристалютворення в вакуум-апаратах використовувались наступні речовини («затравки»):

- суха цукрова пудра з розміром кристалів 40...60 мкм;
- суспензія, суміш розмелених кристалів цукру з розміром 8 ± 2 мкм в спирті (суспензія ССС-Р, патент України № 55611 А)[1];
- суспензія однорідних кристалів сахарози в рідині зі стабілізатором ПАР, тверда фаза 140 г/л, тип «Естер К-01», сертифікована (інструкція постачальника);
- пастоподібна суміш з розмелених кристалів цукру до лінійних розмірів 10...12 мкм (92,0...95,0%) і харчової ПАР, розробленої спеціально для виробництва «затравки», (А.С. №542769, 1977, патент РФ № 2103371 – 1998, сертифікована, [2, 3];
- тверда маса суміші розмелених кристалів до розміру 10...12 мкм (92,0...95,0%) і харчового моногліцериду, сертифікована ;
- рідкотекуча суспензія «Кристал», з кристалами розміром 2...4 мкм в рідкій ПАР [8];
- безперервне утворення центрів кристалізації в потоці недонасиченого розчину через вітаючі калібровані кристали цукру [4];
- маточний утфель, кристали, заведені, наприклад, шляхом дії магнітного поля на пересичений розчин розрахункового об'єму (А.С. № 432196, БИ 22, 1974), [5];

Зокрема, ми знаємо ряд зарубіжних речовин для затравки кристалів: суспензія фірми «КЕБО» , суспензія типу «Sllary» (Польща).

В промисловості є значний досвід з використання вказаних «затравок». Тому, не вдаючись до аналізу якості даних «затравок», ми звертаємо увагу користувачів на те, що дозування даних «затравок» виконується в певний об'єм початкового набору пересиченого цукрового розчину в вакуум-апараті. Вакуум-апарати періодичної дії мають різний об'єм початкового набору. При цьому гранулометрія і маса «затравки» залишається незмінною в пересиченому розчині. В деяких конструкціях вакуум-апаратів кристали «затравки» розміром менше 5 мкм розплавляються в зоні гріючої камери.

Теоретичні проблеми кінетики нарощування кристалів при використанні «затравки»

Відомі такі напрямки розвитку теорії масової кристалізації цукру при використанні «затравок»:

- кінетика масової кристалізації характеризується об'ємною концентрацією і взаємодією компонентів «розчин – кристали цукру» [6];
- кінетика масової кристалізації характеризується дифузійними і кристалохімічними процесами між розчином і кристалами [7];
- кінетика масової кристалізації характеризується «... критичною концентрацією в двофазній системі «розчин – кристал»» [8];
- кінетика масової кристалізації характеризується віддаллю між кристалами, що заходяться в розчині [9];

Автори першої концепції вважають що існує гранична розчинність сахарози в воді, яка залежить від температури і приводять графік зміни граничної розчинності сахарози від температури. Дана залежність описується рівнянням:

$$C_{x_{no}} = 1,266 + 0,47 \exp (T / 48,686) \tag{1}$$

де: $C_{x_{no}}$ - розчинність сахарози, має вираз відношення C_x/V_d ;

T – температура розчину.

Для нечистих цукрових розчинів гранична розчинність сахарози визначається по рівнянню:

$$C_{x_n} = K_n C_{x_{no}} \tag{2}$$

де: K_n - коефіцієнт насичення, визначений по рівнянню Віклунда:

$$K_n = b + m \cdot H_c / V_d + (1 - b) \exp (c \cdot H_c / V_d) \tag{3}$$

де: b, m, c – коефіцієнти, що залежать від складу нецукрів.

Дана концепція має практичну цінність, яка полягає в тому, що реалізується через пересичення та густину розчину. Можливе застосування і інших засобів контролю процесу кристалізації цукру.

Концепція не вирішує хід процесу переносу молекул сахарози на границі «цукровий розчин – поверхня кристалу», але визначає граничну розчинність сахарози при даній температурі для чистих розчинів.

Друга концепція [7] показана у вигляді математичної моделі швидкості кристалізації для чистих цукрових розчинів (ϵ і для нечистих розчинів). Автори вважають, що швидкість кристалізації цукру є адитивною величиною і складається з двох складових: дифузійної і кристалохімічної:

$$k = dm / d\tau \cdot 1 / A = [a_1 T (S - 1) / \mu^{a_2 + a_3} \cdot \exp (a_4 / RT) (RT)^{a_5} (S - 1)^{a_6} \tag{4}$$

де: k - швидкість росту кристалів сахарози, $кг / с м^2$;

A – загальна поверхня кристалів в розчині, $м^2$;

τ - час, $с$;

$a_1 \dots a_6$ - емпіричні коефіцієнти регресії числового дослідження;

T - температура, $К$

S - пересичення розчину по І.А.Кухаренко, $S = 100 П / (100 - Cx^n + П Cx^n)$;

$П$ – пересичення (коефіцієнт пересичення);

μ - динамічна в'язкість насиченого розчину сахарози, $Па с$;

R - універсальна газова константа, $8,31441 Дж/(моль К)$;

Cx^n - вміст сахарози в насиченому розчині, %.

$$C_{x^n} = 64,397 + 7,251 \cdot 10^{-2} t + 20,569 \cdot 10^{-4} t^2 - 9,035 \cdot 10^{-6} t^3 \tag{5}$$

де: t - температура розчину, $^{\circ}C$;

Таким чином автори цієї моделі, виконаної за даними дослідів, проведених в різні часи різними дослідниками, стверджують:

- при масовій кристалізації цукру швидкість кристалізації залежить від параметрів, що визначають дифузійну сахарози до поверхні кристалів та параметри, що визначають кристалохімічну реакцію на границі «кристал – цукровий розчин»;

- в результаті моделювання визначено: дифузійна складова швидкості росту кристалів в чистому

розчині цукру має затухаючий характер, а кристалохімічна – прискорений при різних значеннях коефіцієнтів пересичення і температури;

- практичне використання розробленої моделі вказує на те, що швидкість кристалізації цукру більша при пересиченні 1,15 ніж в інших умовах;

- модель враховує в'язкість і пересичення розчину, що наближає її до реальних умов процесу.

З нашої точки зору процес кристалізації відноситься до послідовних процесів, тобто процес дифузії і кристалохімічний процес проходять одночасно. Сума швидкостей вказує на те, що процеси можуть проходити одночасно, або при певних умовах, може бути тільки дифузійний або тільки кристалохімічний процес. При використанні апаратів з вимушеною циркуляцією модель повинна мати умови її використання.

Цінність даної моделі в тому, що вона наближає дослідження процесу кристалізації цукру до молекулярного рівня розмірів кристалів.

Третя концепція [8] базується на теорії Гіббса – Фольмера. Головна суть її полягає в дослідженні умов виникнення кристалічного зародка критичного розміру. Докритичними зародками є асоціації молекул, що об'єднуються в кластери. Автори приводять формулу розрахунку розміру критичного зародка сахарози:

$$r_{kr} = \{ \{ 2 K_{Fr} \sigma G_M \} / \{ 3 K_{Gr} \Delta \mu \} \} - K \cdot \{ (\rho_1 - \rho_0)^2 \} / 2 \sigma \} \quad (6),$$

де: r_{kr} - критичний радіус зародка кристалу цукру

K_{Fr} , K_{Gr} - коефіцієнти форми кристалу при розрахунку його поверхні і маси;

σ - питома поверхнева енергія на межі поділу фаз;

G_M - маса молекули розчиненої речовини;

$\Delta \mu$ - різниця хімічних потенціалів у розчиненому і кристалічному стані;

K - коефіцієнт пропорційності;

ρ_1 , ρ_0 - густина розчину на межі розділу фаз і об'ємі;

З іншої сторони критичний радіус зародка може бути визначений, виходячи з вільної енергії

$$\text{утворення зародка : } \Delta G_{kr} = 4 \pi r^2 \sigma - 4 / 3 \pi r^3 \Delta G_v \quad (7),$$

де: ΔG_{kr} - критична об'ємна енергія зародка;

ΔG_v - об'ємна енергія зародка.

Введено нове поняття що до збереження критичних зародків в масі розчину. Вони вважають, що існує **критична концентрація зародків сахарози** в утфелі.

Крім того, в процесі утфелю набуває **структурованого стану після досягнення критичної концентрації твердої фази**. Можливо чи ні такий стан досягти в апараті для кристалізатору при гомогенному чи гетерогенному кристалоутворенні? Параметри такого стану поки що невідомі. Після досягнення критичного стану утфель слід досліджувати на основі теорії Гіббса–Фольмера, чи на основі теорії хімічної механіки Ребіндера? Проблема залишається відкритою. Зародки кристалів в заводських умовах потрібно отримувати як в умовах гомогенного розчину так і в умовах гетерогенного розчину. В роботі [4] наявність в розчині «великих» кристалів приводить до генерації критичних центрів кристалізації, але нові кристали мають тенденцію осідати на великій поверхні, наприклад, на поверхні пластинчатих кристалів.

Європейські вчені вважають, що зародки адсорбуються на наявні кристали за дислокаційним принципом. В заводських умовах кристали введеної затравки при регламентному пересиченні продовжують рости. Нові кристали теж продовжують рости, якщо процес проходить в ізотермічних умовах і не використовується вода.

Ми вважаємо, що в рівнянні (6) для практичного використання доцільно ввести такий параметр, як концентрація сахарози, а не густина розчину, що точніше відображає його пересичення.

Четверта концепція [9] базується на тому, що швидкість масового росту кристалів з цукрового розчину залежить від віддалі між кристалами в розчині. Автори стверджують, що при дослідженні масового росту кристалів точніше буде користуватись сфеноїдально-напівпризматичною формою кристалів і моделювати процес на основі циліндричної форми кристалів з відношенням діаметру до довжини циліндра 0,75:1,0. Геометричний фактор форми кристалів, введений І.А. Кухаренко адекватний не кульовій формі кристалів, а циліндричній з вказаним відношенням діаметра до довжини циліндра. Для аналізу швидкості кристалізації цукру введено нове поняття: **узагальнена віддаль між кристалами в утфелі**.

$$\text{Вона визначається по формулі: } \delta = V_m / S_k \quad (7),$$

δ – узагальнена віддаль між кристалами, м;

V_m - об'єм міжкристального розчину утфелю, м³;

S_k - сумарна поверхня кристалів, м².

Узагальнена віддаль між кристалами не зв'язана з умовами кристалізації. Для зв'язку автори вводять ще одне нове поняття – *кристалізаційний потенціал утфелю*:

$$\pi = \delta \cdot \alpha_{\text{пер}} \quad (8),$$

де: π - кристалізаційний потенціал утфелю, м;

$\alpha_{\text{пер}}$ - коефіцієнт пересичення міжкристального розчину.

Автори показують, що існує максимум швидкості масової кристалізації цукру при певному значенні віддалі між кристалами в утфелі. Вказується, що максимальний вміст кристалів і мінімум віддалі між ними можливо оцінити з досвіду визначення насипної маси кристалів цукру. При використанні рівномірних кристалів така оцінка може служити практичним орієнтиром в наближенні до максимального вмісту кристалів.

Кристалотворення в сучасній технології кристалізації цукру

Сучасна технологія базується на процесі виробництва маточного утфелю. Існує два основних способи виробництва утфелю:

- *спосіб уварювання маточного утфелю з використанням в якості «затравки» спиртової суспензії розмелених кристалів цукру типу «Sllary», або пасти фірми «Магмас»;*

- *спосіб уварювання маточного утфелю з використанням кристалізату.*

При використанні першого способу вирішується проблема заведення кристалів в режимі «затравки» чи в режимі введення необхідної кількості готових кристалів.

При використанні другого способу вирішується проблема заведення і закріплення кристалів відповідно стадіям процесу в апаратах періодичної дії.

Нові технологічні рішення направлені на покращення гранулометричного складу готового цукру.

Таким чином основною проблемою залишається проблема *гранулометрії готового цукру*.

Ми стверджуємо: *«Гранулометрія кристалів буде не стабільною при використанні будь-якої з названих речовин в режимі «затравки» при реалізації процесів на існуючому обладнанні»*.

Вона покращується лише при використанні налагодженої автоматизованої системи управління процесом варки утфелю із «стандарт сиропу».

З досвіду: коли варка виконана в автоматичному режимі, то більше 85,0% в гранулометричному складі готового цукру складають кристали двох суміжних з середнім розміром кристалів, а наявність в утфелі кристалів з розміром меншим 0,25 мм не перевищує 1,5...2,0%. Середній розмір кристалів знаходиться в зоні 0,6...0,7 мм. Кристали з розміром більше 0,9 мм відсутні. Поява в готовому утфелі кристалів з розміром більше 1,0 мм є ознакою недостатньої пропарки вакуум-апаратів. При цьому коли гріюча камера вакуум - апарата підключена до паропроводу 3-го корпусу випарної установки.

Цукрові заводи України, наприклад, Крижопільський та Радехівський цукрові заводи та цукрові заводи Білорусії мають досвід впровадження нових технологій кристалізації цукру.

Проблеми технології та гранулометрії децю зменшились, але залишаються не повністю знятими. Однією з причин незадовільної гранулометрії товарного цукру є *якість «затравки» для отримання кристалізату.*

Шарові млини, які використовують заводи для приготування «затравки» в апаратах кристалізату не досконалі і гранулометрія затравки наближається до кривої нормального розподілу кристалів.

Для отримання якісної «затравки» фірма «Магмас» використовує промисловий млин типу LME-12. Такий млин здатний виготовляти «затравку» з такою гранулометриєю кристалів:

більше 20,0 мкм - 1,8%, 10... 20 мкм - 93,0%, менше 10,0 мкм – 3,2%. При оснащенні млина системою контролю і регулювання фракційного складу і при налагодженні млина ми отримували таку гранулометрію кристалів «затравки»: більше 15 мкм – 3,0%, 8...12 мкм – 95,0%, менше 8 мкм – 2,%, або більше 8 мкм – 4,5%, 5...8 мкм – 93,5%, менше 5 мкм – 2,0%.

При цьому гранулометрія такої затравки не відноситься до нормального розподілу фракцій тому, що на виході млина задана фракція регулюється.

Якщо ми таку «затравку» вводимо в апарат для приготування кристалізату, в якому пересичення розчину більше 1,0, то кристали «затравки» залишаються в кристалізаті, а ті, що виникнуть при збудженні будуть меншими за розміром. Гранулометрія збуджених кристалів залежить від технологічного регламенту цього процесу і конструкції апарата для приготування кристалізату. В зв'язку з тим, що існують, як мінімум, два технологічних регламенти, для управління процесом приготування кристалізату, розробляється новий принцип і система автоматизації цього процесу.

На першому етапі гранулометричний склад кристалів кристалізату не повинен розширюватись не більше, ніж на 15...20% від гранулометрії кристалів після млина. Тому такий регламент веде лише до

стабільності гранулометричного складу кристалізатору. З такою гранулометриєю кристалізатору варять маточний утфель для продуктивних апаратів.

Існуючі вакуум-апарати для маточного утфелю не досконалі.

Неможливо реалізувати ефективно нову технологію на старому обладнанні. Не розробляючи нове обладнання, машинобудівники і цукрова галузь залишається практично з цукром існуючої якості, потративши кошти на модернізацію старого обладнання. Конструкції вакуум-апаратів для приготування маточного утфелю і продуктивних апаратів повинні бути оптимізовані до кристалізації цукру з сиропів, густина яких становить 70...75% СР, чи 75...78% СР. В цьому суть економії енергоресурсів, а не в непомірному збільшенні поверхні нагріву вакуум-апаратів. Труби гріючих камер довжиною більше 120 мм знижують ефективність механічної циркуляції утфелю. Крім того такі гріючі камери впливають на зміну кристалоструктури утфелю лише за рахунок збільшення температурної депресії, яка досягає 10...12 °С.

До цього: вакуум-апарати маточного утфелю повинні оснащуватись промисловими приладами для вимірювання СР міжкристального розчину. Об'єм апаратів маточного утфелю залежить від технологічної схеми кристалізаційного відділення і об'єму апаратів товарного цукру.

Бажаний режим роботи вакуум-апаратів першої кристалізації, який забезпечує безперервну роботу центрифуг утфелю першої кристалізації.

Сучасні технологічні регламенти належать європейським розробникам. Власники цукрових заводів України впевнені, що вони можуть бути передані їм в плані прямої купівлі або купівлі ліцензії. В умовах конкуренції технологічні регламенти можуть прийти в Україну тоді, коли власниками заводів стануть європейські фірми.

Вчені України теж не мають інтересу передачі промисловості нових технологій зв'язку з відсутністю реально діючих законів захисту авторських прав. Працюючи на існуючому технічному і технологічному рівні цукрові заводи йдуть по шляху до банкрутства. ■

Список використаних джерел

1. Е.В. Колчинский, Л.П. Станиславский. Заправка СССР-Р как инициатор-катализатор кристаллизации сахара. / Сахар - № 6 – 2003 – С. 43 – 45.
2. 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. Бюлл. № 2, 1977.
3. Способ производства посевного материала для кристаллизации сахара. / В.А.Карпенко, А.Ф.Кравчук, А.К.Сущенко, С.Т.Ковалевский. // Патент РФ № 2103371, - 1998 – Бюлл. № 3.
4. До питання здійснення безперервного заведення кристалів при варінні утфелів. / Е.Є.Шумська, В.Д.Попов, С.І.Сіренко // К : Харчова промисловість – 1972 - № 6 – С. 36-37.
5. Способ автоматического управления процессом непрерывного кристаллообразования. / Б.А.Еременко, А.Ф.Кравчук, Ю.Д.Кот. // А.С. № 432196. – 1974. Бюлл. № 22.
6. Объемная концентрация чистых и технических растворов сахарозы. / В.А.Коваленок, В.И.Тужилкин // Сахар – 2009 - № 8 – С. 44-46.
7. Кинетическая модель скорости кристаллизации сахарозы из чистых растворов. / С.М.Петров, В.А.Курицын, Д.В.Арапов. // Сахар – 2004 - № 1 – С. 47-49.
8. Теорія і практика масового зародження кристалів цукрози. / В.Г.Мирончук, Ф.В.Негода, О.О.Сорока. // Цукор України. – 2005. - № 5. – С. 31-32.
9. Обобщенное расстояние между частицами при кристаллизации из растворов. / С.В.Штерман, Л.А.Каплин, В.И.Тужилкин, А.Н.Филиппов. // Сахар. – 2010. - № 6. – С. 54-59.

ЦІКАВІ ФАКТИ

Йод

Йод відкрив в 1811 році французький хімік Б. Куртуа. «Винуватцем» відкриття був улюблений кіт Куртуа: він лежав на плечі хіміка, коли той працював в лабораторії.

Бажаючи розважитися, кіт стрибнув на стіл і зіштовхнув на підлогу посуд, що був поруч. В одній з пробірок був спиртовий розчин золи морських водоростей, а в іншій – сірчана кислота. Після змішання рідин з'явилася хмара синьо-фіолетового пару, що була не чим іншим як йодом.

Джерело: factroom.ru

53

126,904

Iodum
Йод