

К вопросу о кристаллизации сахарозы при переменной диффузии

В.А. ГРИБКОВА, канд. техн. наук, доцент (e-mail: vera_gribkova@list.ru)

А.А. СЛАВЯНСКИЙ, д-р техн. наук, профессор

Е.В. СЕМЁНОВ, д-р техн. наук, профессор

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского (ПКУ)»

Введение

Молекулярно-кинетическая теория термофлуктуационного зародышеобразования, основанная на термодинамических представлениях о возникновении новой фазы и законах кинетики, затрагивалась в работах [1–5] и др. Дальнейшее изучение различных закономерностей процесса кристаллизации сахарозы и их анализ отражены в работах [6–10].

В соответствии с последними научными теориями процесс кристаллизации рассматривается как диффузионный процесс, т. е. в растворе перераспределение молекул сахарозы за счёт возникновения градиента концентраций между объёмами раствора с более высокой и более низкой концентрациями [1]. Исходя из этого положения на основе закона сохранения массы и кинетического соотношения Фика (первого закона Фика) проблему анализа распределения концентрации сахарозы в вакуум-аппарате по времени сводят к исследованию краевой задачи по уравнению нестационарной диффузии (второго закона Фика) в заданном прилегающем к пробной частице объёме [2, 3] с учётом того, что коэффициент диффузии принимается за постоянную величину и сам процесс считается изотермическим.

В то же время в сахаросодержащем растворе вакуум-аппарата вследствие развития в нём процесса кристаллообразования отмечается, с одной стороны, повышение температуры t из-за фазового перехода жидкости (межкристалльного раствора) в твёрдое (кристаллический белый сахар). С другой стороны, вследствие обеднения раствора сахарозой (СХ снижается) повышается и концентрация u сухого вещества (твёрдого, СВ) в растворе [6]. Оба этих фактора, как показывают результаты опытных наблюдений, развиваются одновременно и существенно влияют на величину параметра управления процесса – коэффициент D диффузии.

В наиболее широком диапазоне температур (20–70 °С) и концентраций (10–65 % СВ) коэффициент D измерялся И.Н. Кагановым [3].

Статистически обработанные опытные данные этих исследователей по коэффициенту D (м²/с) диффузии сахаросодержащего раствора имеют вид линейных зависимостей:

$$D_1(t) = (5t - 50) \cdot 10^{-12} \text{ (по температуре, } ^\circ\text{C)}, \quad (1)$$

$$D_2(u) = (14,67 - 16,67u) \cdot 10^{-12} \text{ (по содержанию СВ)}. \quad (2)$$

Ниже на базе количественного анализа диффузионной модели процесса кристаллообразования приводится количественный анализ зависимости от результирующего воздействия на протекание этого процесса – температуры раствора и содержания СВ в нём – при кристаллизации сахарозы в вакуум-аппарате, не освещённого ранее теоретически вопроса в технологии получения кристаллического белого сахара.

В ходе исследований – как практических, так и теоретических – установлено, что рост кристаллической сахарозы при температурах выше 100 °С в контролируемой области протекает в результате диффузии молекул сахарозы из раствора к поверхности растущего кристалла, где на его поверхности они адсорбируются и дислоцируются в упорядоченную кристаллическую решетку.

Кристаллообразование сахарозы в вакуум-аппарате развивается в несколько этапов.

Первый этап – в условиях сильнопересыщенного раствора. Для ускорения начального этапа процесса кристаллизации сахарозы в момент наибольшей неустойчивости системы, т. е. при $K_{\text{пер}} = 1,25–1,3$, в рабочий объём вакуум-аппарата вводят центры кристаллизации – сахарную пудру в виде тонкодисперсной порошкообразной субстанции в маточном растворе с одновременными добавками в вакуум-аппарат новых порций сиропа. Постоянно проводят контроль процесса кристаллообразования сахарозы (оптимальным считается расположение центров кристаллизации порядка $2h = 0,2$ мм друг от друга), что соответствует получению примерно 3000 кристаллов среднего размера в 1 г сахаросодержащего раствора [10].

Второй этап – в условиях слабопересыщенного раствора. По достижении в utfеле нужного количества зародышей кристаллов, при снижении $K_{\text{пер}}$ до 1,11–1,12 за счёт перехода молекул сахарозы из раствора на поверхность кристалла в вакуум-аппарат начинают добавлять сироп, что переводит систему в метастабильную зону, в которой не наблюдается

образования новых центров кристаллизации, но продолжается ускоренный рост уже имеющихся. Поэтому количественный анализ процесса кристаллизации сахарозы в вакуум-аппарате проводят и при $K_{пер} = 1,25-1,3$ и при $K_{пер} = 1,11-1,12$.

Для систематизации модели задачи принимают ряд определённых условий:

- одинаковая концентрация сахарозы в объёме раствора;
- равномерное распределение в объёме раствора введённых центров кристаллизации;
- сохранение формы кристалла сахарозы в виде удлиненного параллелепипеда в течение всего процесса своего роста.

Кроме того, полагают, что исходный пересыщенный объём раствора (сахаросодержащей суспензии) включает в себя как центры кристаллизации, наряду с кристаллами сахарозы, достаточно большое количество молекул и частиц сахарозы настолько малого размера (менее микрона), чтобы эти частицы диффундировали к поверхности центра кристаллизации и в последующем встраивались бы в кристаллическую решётку.

В условиях, наиболее приближённых к реальным, считается, что увеличение размера и массы кристалла сахарозы с одновременным снижением концентрации сахарозы в растворе происходит в результате явления диффузионного переноса.

Постановка задачи

Если пренебречь анизотропией роста кристалла по различным направлениям, то в качестве приближённой геометрической модели кристалла в простейшем случае выбирают полупространство $x > 0$, ограниченное плоскостью $x = h$.

В таком случае вследствие предполагаемой симметричности объектов исследования в качестве приближённой геометрической модели процесса кристаллизации может быть использовано окружающее каждый пробный кристалл полупространство $0 \leq x \leq h$ ($2h$ – пространство между соседними кристаллами), из которого к нему диффундируют молекулы сахарозы и которое ограничено $x = 0$ (рис. 1). Пространство h связано с размером δ кристалла и объёмной концентрацией и твёрдого в обрабатываемой суспензии соотношением

$$h = \delta / u^{1/3}, \tag{3}$$

где u – объёмная концентрация твёрдой фазы (кристаллов сахарозы, СВ) в утфеле.

Исходя из принятой одномерной модели массопереноса, в качестве расхода (потока концентрации) сахарозы в направлении оси x принимают [6]

$$J = -D \partial c / \partial x, \tag{4}$$

где c – объёмная концентрация сахарозы в растворе, D – коэффициент диффузии.

Тогда исходя из (4) с учётом закона сохранения массы [12, 13] для расчёта задачи о росте кристалла в направлении оси x приходят к кинетическому уравнению диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{5}$$

где τ – время, c – концентрация сахарозы в растворе.

В качестве начального условия для c принимают

$$c(x, 0) = c_n \quad (0 < x < h), \tag{6}$$

где c_n – концентрация пересыщенного раствора.

Граничные условия по c выбирают в виде

$$c(h, t) = c_n \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = 0, \quad (0 < t < \infty) \tag{7}$$

где c_n – концентрация насыщенного раствора.

Решение задачи

Адаптированное формально на проблему кристаллизации решение краевой задачи (5)–(7) в теории теплопроводности записывается по формуле [11, 14]:

$$\theta(x, \tau) = \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D \tau}{4h^2}\right] \cdot \cos\frac{(2n-1)\pi x}{2h}, \tag{8}$$

где N – количество слагаемых в сумме (8), h вычисляется по (3),

$$\theta(x, t) = [c(x, t) - c_n] / \Delta c, \tag{9}$$

где $\Delta c = c_n - c_n > 0$ – концентрация пересыщения, $\theta(x, t)$ – относительная (объёмная) концентрация сахарозы.

Выражение входящей в (4) производной согласно (8), (9) имеет вид

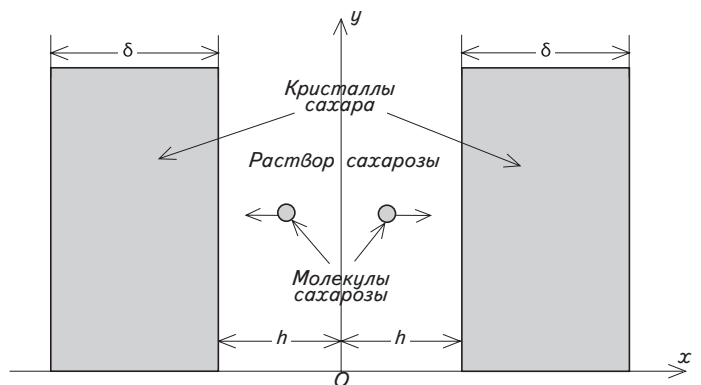


Рис. 1. К расчёту диффузионного переноса сахарозы на поверхность кристаллов сахара

$$\frac{\partial c(x, \tau)}{\partial x} = \frac{-4\Delta c}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D\tau}{4h^2}\right] \times \sin\left[\frac{(2n-1)\pi x}{2h}\right] \cdot \frac{(2n-1)\pi}{2h}. \quad (10)$$

Для того чтобы учесть через посредство параметра управления процесса кристаллообразования – коэффициента D диффузии – совместное влияние в формулах (8), (10) на расчёт процесса кристаллизации таких факторов, как зависящий от двух величин – температуры t и концентрации u твёрдого, в качестве этого управляющего параметра выбирали среднее геометрическое этих величин.

$$D(t, u) = [D_1(t) \cdot D_2(u)]^{1/2}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (11)$$

где $D(t, u)$ – обобщённый коэффициент диффузии, $D_1(t)$ и $D_2(u)$ задаются по (1), (2).

В [7] для приращения ΔR радиуса R пробной частицы сахарозы в результате диффузионного переноса молекул сахарозы за время t приводится формула

$$\Delta R = D \int_0^t \frac{\partial c(h, \tau)}{\partial x} d\tau, \quad (12)$$

где D определяется по (11).

Вследствие (10) при $x = h$

$$\frac{\partial c(h, \tau)}{\partial x} = \frac{-4\Delta c}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D\tau}{4h^2}\right] \times \sin\left[\frac{(2n-1)\pi}{2}\right] \cdot \frac{(2n-1)\pi}{2h},$$

или

$$\frac{\partial c(h, \tau)}{\partial x} = \frac{2\Delta c}{h} \cdot \sum_{n=1}^N \exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D\tau}{4h^2}\right]. \quad (13)$$

На основе (13) интегрированием по периоду времени τ вычисляли отнесённый к единице поверхности пробной частицы полный массовый объём сахарозы

$$W(h, \tau) = \int_0^t J(h, \tau) d\tau \text{ м}^3/\text{м}^2, \text{ м}, \quad (14)$$

где J рассчитывают согласно (4), (13).

В допущении, что частицы сахарозы имеют шарообразную форму диаметром $\delta = 2R$, объёмом $\pi\delta^3/6$, с площадью поверхности частицы $s = \pi\delta^2$ и скоплением N_1 частиц сахарозы в 1 м^3 , имеют

$$N_1 = 6/(\pi\delta^3), 1/\text{м}^3,$$

а общая площадь поверхности частиц в 1 м^3 составит

$$S = \frac{3u}{R}, \text{ м}^2, \quad (15)$$

где u – объёмное содержание твёрдого кристаллического белого сахара в 1 м^3 сахаросодержащей суспензии (утфеля).

Поэтому в процессе кристаллообразования за период времени τ в 1 м^3 утфеля образуется масса сахара

$$Q = \rho W \cdot S, \text{ кг},$$

или, принимая во внимание (15), в явной форме

$$Q = \rho W \cdot 3u/R, \quad (16)$$

где ρ – плотность сахарозы, W вычисляется по (14).

Формулы (12), (16) полагали в основу расчёта приращения радиуса кристалла в результате его укрупнения и производительности вакуум-аппарата по кристаллическому белому сахару.

Численный эксперимент

В качестве исходных параметров задачи выбрали: $c_n = 0,8$; $c_n = 0,9$; $R = 10^{-4}$ м – соответственно концентрация насыщенного и пересыщенного растворов и радиус пробного кристалла; $u = 0,2-0,7$ – объёмное содержание твёрдого в утфеле; температура раствора $t = 20-70^\circ\text{C}$ [2].

Числовые расчёты по формулам (12), (16) проводили на базе информационной системы Mathcad, число слагаемых в формуле (14) принимали $N = 40$.

Результаты

На рис. 2–5 приведены расчётные графики кривых процесса кристаллообразования сахарозы в вакуум-аппарате, причём отражённые этими графиками результаты вычислений выявляют согласие полученных результатов количественного моделирования исследуемого процесса с физическим смыслом исследуемой проблемы. А именно, при более высоком содержании СВ (а значит, и более низкой массы τ растворённой сахарозы) и фиксированной температуре процесс кристаллизации развивается быстрее (например, на рис. 2 кривая 2 расположена ниже кривой 1). В свою очередь, при фиксированном значении СВ и более высокой температуре процесс кристаллизации, естественно, также развивается быстрее (например, на рис. 2 кривая 3 расположена ниже кривой 1).

Аналогичны и особенности зависимостей других физических величин от времени кристаллообразова-

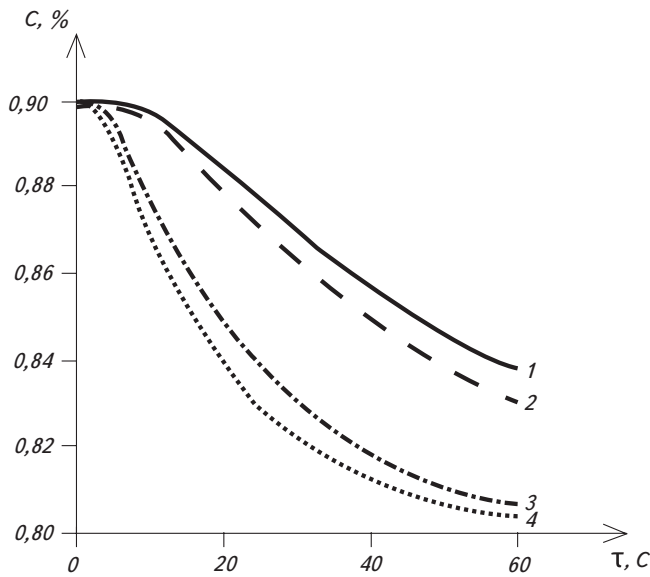


Рис. 2. Зависимости объёмной концентрации с сахарозы посередине ($x = 0$) между двумя смежными частицами в межкристальном растворе от времени τ при различных значениях температуры t и объёмного содержания u сухих веществ ($t = 20^\circ\text{C}$: 1 – $u = 0,2$; 2 – $u = 0,7$; $t = 70^\circ\text{C}$: 3 – $u = 0,2$; 4 – $u = 0,7$)

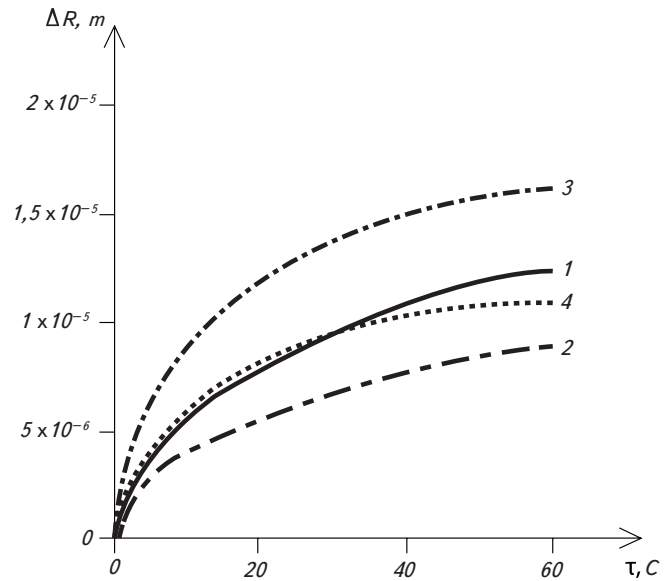


Рис. 3. Зависимости приращения ΔR размера частицы сахарозы в межкристальном растворе от времени τ при различных значениях температуры t и объёмном содержании u сухих веществ ($t = 20^\circ\text{C}$: 1 – $u = 0,2$; 2 – $u = 0,7$; $t = 70^\circ\text{C}$: 3 – $u = 0,2$; 4 – $u = 0,7$)

ния: содержания СХ и СВ в растворе, отражаются и габитусом кривых рис. 3–5.

Так, при более высоком содержании СВ (а значит, и более низкой массы сахарозы в растворе) и фиксированной температуре процесс кристаллизации развивается быстрее (например, на рис. 3 кривая 4 ниже кривой 3).

В свою очередь, при фиксированном значении СВ и более высокой температуре процесс кристаллизации также протекает быстрее (например, на рис. 3 кривая 4 выше кривой 2).

Взаимное расположение кривых рис. 4 аналогично поведению их графиков на рис. 3 и также находится в соответствии с физическим смыслом исследуемого процесса.

Поскольку производительность оборудования пропорциональна размеру кристалла сахара, то, как показывает сравнительный анализ поведения кривых рис. 4 и 5, динамика роста кривых рис. 5 качественно отражает эту особенность и у кривых рис. 4.

При этом, естественно, меньшему значению СВ (например, при фиксированной температуре $t = 70^\circ\text{C}$) и, следовательно, более высокой массе сахарозы в межкристальном растворе отвечает и большее значение производительности вакуум-аппарата (на рис. 5 кривая 3 выше кривой 4). Аналогично отмечается возрастание расчётного значения производительности вакуум-аппарата

с повышением температуры раствора (на рис. 5 кривая 3 выше кривой 1).

Из визуального анализа графиков кривых рис. 5 следует также, что в области принятых значений

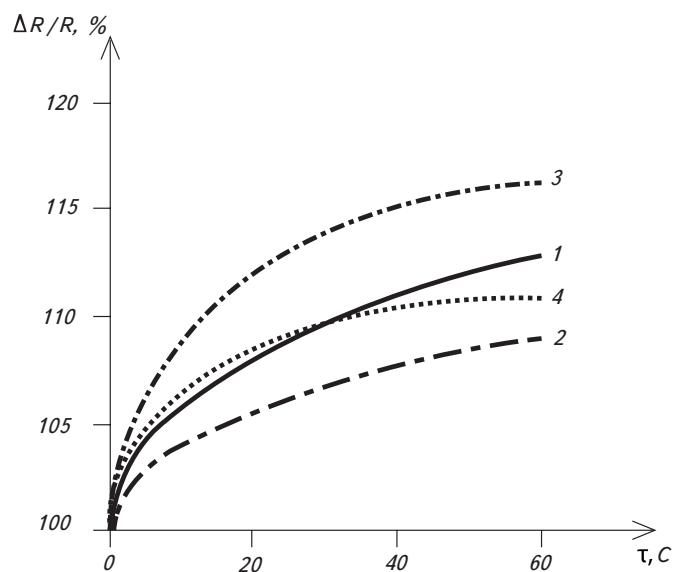


Рис. 4. Зависимости удельного (в процентах) по радиусу частицы приращения ΔR размера частицы сахарозы в межкристальном растворе от времени τ при различных значениях температуры t и объёмном содержании u сухих веществ ($t = 20^\circ\text{C}$: 1 – $u = 0,2$; 2 – $u = 0,7$; $t = 70^\circ\text{C}$: 3 – $u = 0,2$; 4 – $u = 0,7$)

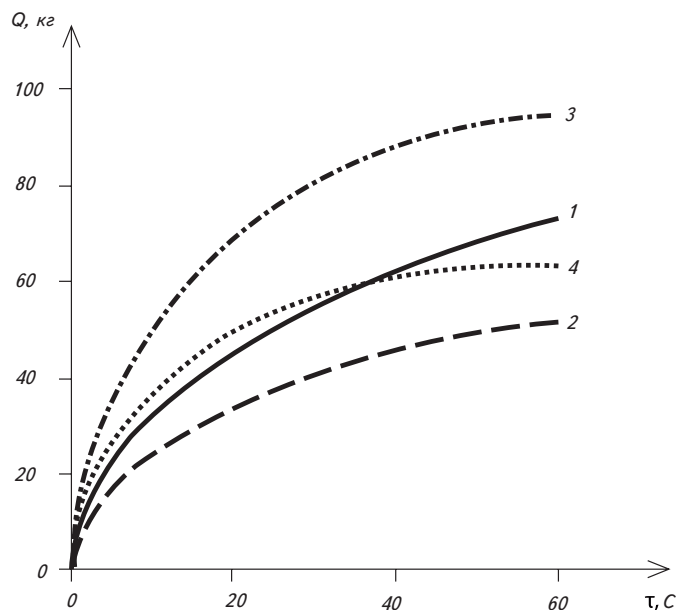


Рис. 5. Зависимости от времени удельной по объёму массы кристаллического белого сахара в процессе кристаллообразования в вакуум-аппарате при различных значениях температуры t и объёмном содержании сухих веществ ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 — $u = 0,2$; 2 — $u = 0,7$; $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$: 3 — $u = 0,2$; 4 — $u = 0,7$)

параметров исследуемого явления процесс кристаллизации в вакуум-аппарате сахаросодержащего раствора практически завершается примерно в течение минуты обработки его в рабочем объёме вакуум-аппарата. Поэтому начиная со второго периода кристаллизации возникает необходимость во вводе (в подкачивании) в вакуум-аппарат порции насыщенного сиропа.

Выводы

Таким образом, в рамках проведённого на базе диффузионной модели аналитического исследования процесса кристаллизации сахарозы в метастабильном сахаросодержащем растворе вакуум-аппарата:

- были сформулированы условия совместного влияния на процесс кристаллообразования зависящего от температуры и содержания сухих веществ в сахаросодержащем растворе параметра управления процесса — обобщённого коэффициента $D(t, u)$ диффузии;

- на основе данного параметра и выбранной физико-математической модели процесса проведено количественное и качественное исследование зависимости от результирующего воздействия на протекание этого процесса — температуры раствора и содержания СВ в нём — при кристаллизации сахарозы в вакуум-аппарате;

- с учётом влияния этих факторов алгоритмическим путём и с помощью информационного моде-

лирования определена зависимость от времени объёмного содержания сахарозы в межкристальном растворе;

- установлены зависимости от времени размера пробного кристалла и массы образовавшегося при кристаллообразовании осадка кристаллического белого сахара.

Список литературы

1. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
2. Странский, Н.Н. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей / Н.Н. Странский, Р. Каишев // Успехи химии. — 1939. — Т. 21. — Вып. 4. — С. 408–465.
3. Каганов, И.Н. Процесс кристаллизации сахара: дисс. ... д-ра техн. наук / Каганов Исаак Натанович; МТИПП. — М.: [б. и.], 1968. — 400 с.
4. Матусевич, Л.Н. Кристаллизации из растворов в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. — М.: Химия, 1968. — 304 с.
5. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. — М.: Химия, 1979. — 432 с.
10. Сапронов, А.Р. Технология сахарного производства / А.Р. Сапронов. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Колос, 1999. — 496 с.
6. Семёнов, Е.В. Методы расчётов гидромеханических процессов в пищевой промышленности / Е.В. Семёнов, В.А. Карамзин, Г.Д. Новикова. — М.: МГУПП, 2002. — 492 с.
7. Обобщённое 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.
8. Кристаллизация сахарозы как диффузионный процесс / Е.В. Семёнов, А.А. Славянский, М.Б. Мойсеяк [и др.] // Сахар. — 2003. — № 1. — С. 48–51.
9. Семёнов, Е.В. Моделирование роста кристаллов сахарозы из её растворов / Е.В. Семёнов, А.А. Славянский, В.В. Ильина // Сахар. — 2004. — № 4. — С. 37–40.
11. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. — М.: Высшая школа, 1967. — 600 с.
12. Семёнов, Е.В. Количественное моделирование процесса разделения суспензий в роторе фильтрующей центрифуги периодического действия / Е.В. Семёнов, А.А. Славянский, В.А. Карамзин // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — 2014. — № 11. — С. 7–10.
13. Применение пищевых ПАВ для интенсификации технологических процессов продуктового отделения сахарного завода / А.А. Славянский, М.Б. Мойсеяк, В.М. Диденко, Л.С. Петрова. — М.: МГУПП, 2005. — 22 с.

**Комплексные
решения
для продуктовых
отделений
сахарных заводов**

Россия, 394036, г. Воронеж,
ул. Комиссаржевской, 10
+7 473 280 19 03
www.bmarussland.ru
info@bmarussland.ru

14. *Славянский, А.А. Физико-химические основы промышленной кристаллизации сахарозы / А.А. Славянский, В.А. Грибкова, Н.В. Николаева // Сахар. – 2021. – № 4. – С. 28–33.*

Аннотация. В соответствии с последними научными теориями процесс кристаллизации рассматривается как диффузионный процесс, т. е. в растворе перераспределение молекул сахарозы за счёт возникновения градиента концентраций между объёмами раствора с более высокой и более низкой концентрациями.

В сахаросодержащем растворе вакуум-аппарата вследствие развития в нём процесса кристаллообразования отмечается повышение температуры раствора из-за фазового перехода жидкости в твёрдое, а также вследствие обеднения раствора сахарозой повышается и концентрация сухого вещества в нём. Оба этих фактора развиваются одновременно и существенно влияют на величину коэффициента диффузии. В работе на базе количественного анализа диффузионной модели процесса кристаллообразования приводится количественный анализ зависимости от результирующего воздействия на протекание этого процесса – температуры раствора и содержания в нём сухих веществ – при кристаллизации сахарозы в вакуум-аппарате, не освещённого ранее вопроса в технологии получения кристаллического белого сахара.

Ключевые слова: сахаросодержащий раствор, вакуум-аппарат, процесс кристаллизации, коэффициент диффузии, моделирование процесса, пересыщение раствора, сухие вещества.

Summary. In accordance with the latest scientific theories, the crystallization process is considered as a diffusion process, i. e., the redistribution of sucrose molecules in solution due to the occurrence of a concentration gradient between the volumes of the solution with higher and lower concentrations.

In the sugar-containing solution of the vacuum apparatus, due to the development of the crystallization process in it, there is an increase in the temperature of the solution due to the phase transition of the liquid to the solid, as well as due to the depletion of the solution by sucrose, the concentration of dry matter in the solution also increases. Both of these factors develop simultaneously and significantly affect the value of the diffusion coefficient.

In the work, the authors, based on the quantitative analysis of the diffusion model of the crystal formation process, provide a quantitative analysis of the dependence on the resulting effect on the course of this process – the temperature of the solution and the content of dry substances in it – during the crystallization of sucrose in a vacuum apparatus, an issue not previously covered in the technology of obtaining crystalline white sugar.

Keywords: sugar-containing solution, vacuum apparatus, crystallization process, diffusion coefficient, process modeling, solution supersaturation, dry substances.