

Физико-химические основы промышленной кристаллизации сахарозы

А.А. СЛАВЯНСКИЙ, д-р техн. наук, профессор (e-mail: mgutu-sahar@mail.ru)

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

Н.В. НИКОЛАЕВА, канд. техн. наук, доцент (e-mail: nata_nik@inbox.ru)

Д.П. МИТРОШИНА, ассистент (e-mail: d_mitr96@mail.ru)

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

Введение

Кристаллизация твёрдых веществ из растворов или расплавов — это массообменный процесс, основанный на переносе вещества через поверхность раздела двух соприкасающихся фаз, т. е. это фазовый переход вещества в кристаллизат (твёрдую фазу) из раствора (жидкой фазы). Процесс кристаллизации всегда сопровождается исключением из кристаллизата примесей, которые в тех или иных количествах обязательно присутствуют в рабочих растворах, в том числе в растворах сахарозы.

Так как процесс кристаллизации может протекать только в пересыщенных растворах, то зарождение центров кристаллизации, так же как и их рост, возможно только тогда, когда кристаллы чистой сахарозы в конце процесса будут иметь термодинамический потенциал с более низким значением, чем до начала кристаллизации.

Именно разница концентраций на разделе двух несмешивающихся фаз, а именно вещества в пересыщенном растворе (раствор, концентрация растворённого вещества в котором выше равновесной концентрации этого вещества при определённой температуре) и вещества на поверхности кристалла, является движущей силой процесса кристаллизации сахарозы и яв-

ляется определяющим фактором скорости роста кристалла [2].

Физико-химический процесс кристаллизации сахарозы из пересыщенных сахарных растворов, протекающий в вакуум-аппаратах в том числе периодического действия, представляет собой очень сложный теплообменный процесс, на который может влиять большое количество разнообразных факторов, например концентрация раствора в определённый период, поля температур и остаточное давление в вакуум-аппарате, что может быть описано соответствующими зависимостями. Причём процесс кристаллизации сахарозы полностью вступает во вторую фазу роста кристаллов только тогда, когда происходит «закрепление» центров кристаллизации, способных к росту, и достижение растущими кристаллами определённых размеров [9].

Одновременно с процессом кристаллизации сахара подвергается разложению под действием высоких температур. Также параллельно с кристаллизацией сахарозы протекают реакции взаимодействия редуцирующих сахаров с образованием разнообразных побочных продуктов, коагуляция или разложение органических примесей (несахаров), а также кристаллизация и рекристаллизация сахарозы [1].

Цель работы

На протекание процесса кристаллизации сахарозы могут влиять не только физические параметры — вязкость, чистота, концентрация, температура среды (сахарного раствора, утфеля) и другие — но и гидродинамические — циркуляция утфеля внутри вакуум-аппарата, т. е. движение и перемешивание среды. Введение их в процесс кристаллизации сахарозы осуществляется за счёт использования вакуум-аппаратов с циркуляторами (механическими или гидродинамическими).

Главное преимущество таких устройств заключается в возможности использования для уваривания утфеля I кристаллизации в качестве греющего пара с температурой 106,6–107,7 °С вторичного пара, отбираемого, например, из IV корпуса пятикорпусной или III корпуса четырёхкорпусной выпарной установки, чего нельзя осуществить в вакуум-аппаратах без циркуляторов [3].

В реальном технологическом процессе, если в конструкции вакуум-аппарата предусмотрен циркулятор, это даёт возможность использовать при его обогреве вторичный пар выпарной установки на одну ступень ниже по давлению, что, в свою очередь, позволяет сократить время уваривания



уфелей (I кристаллизации — на 20 %, II кристаллизации — на 30 % и III кристаллизации — на 50 %) за счёт увеличения коэффициента теплопередачи.

Проведённые в этом направлении исследования позволили создать и реализовать новый способ получения уфеля I кристаллизации [1].

Методика исследования

Разработанный способ получения уфеля I кристаллизации предусматривает использование в качестве центров кристаллизации маточный уфель [5]. В соответствии с данной технологией маточный уфель готовится в охлаждающем кристаллизаторе на основе сахарного сиропа с содержанием сухих веществ 75–78 % (рис. 1).

Вначале сиропом с содержанием 75–78 % сухих веществ, поступающим из приёмника 3, заполняется охлаждающий кристаллизатор 2, оборудованный перемешивающим устройством и системой теплообмена [7]. По достижении сиропом степени пересыщения 1,1 в него вводят затравочную пасту с кристаллами размером 0,010–0,015 мм из резервуара 1, и при дальнейшем охлаждении с выдерживанием постоянного интервала пересыщения 1,05–1,10 и интенсивным перемешиванием кристаллизующейся суспензии проводится наращивание кристаллов до размеров 0,120–0,160 мм в выпарном аппарате 4, откуда суспензию выгружают в резервуар 5. Полученный маточный уфель содержит неконгломерированные кристаллы сахарозы, отличающиеся высокой равномерностью размеров.

Затем маточный уфель смешивают со свежим сиропом и клеровкой сахаров продуктовыми кристаллизациями (II и III), смесью заполняют вакуум-аппарат уфеля I кристаллизации до уровня

закрытия всей поверхности нагрева паровой камеры, для обогрева которой может использоваться вторичный греющий пар температурой 105–110 °С, но при обязательном наличии в вакуум-аппарате циркулятора. Использование маточного уфеля в качестве центров кристаллизации создаёт оптимальные условия для процесса их формирования и роста. Применяемая схема, предусматривающая ввод маточного уфеля в смеси с клеровкой и сиропом в вакуум-аппарат, позволяет практически полностью исключить зарождение

новых центров кристаллизации в уфеле, но при этом обеспечивает все условия, которые необходимы для последующего наращивания кристаллов.

Оптимальные размеры кристаллов сахарозы в маточном уфеле были определены на основании расчёта, проведённого по математическому уравнению, которое позволяет определить, как будет изменяться количество кристаллов сахарозы определённой фракции, не участвующих в процессах срастания кристаллов, в зависимости от показателей, влияю-

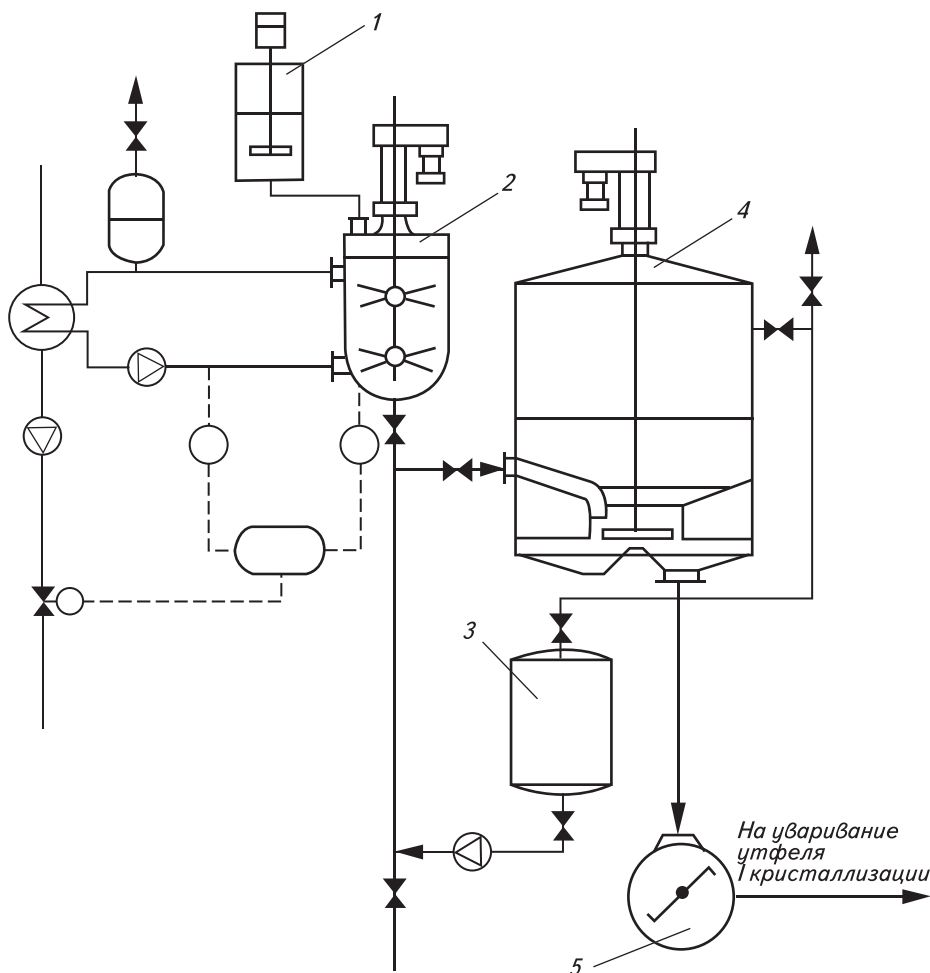


Рис. 1. Схематическое изображение устройства для получения кристаллической затравки в виде маточного уфеля: 1 — резервуар с затравочной пастой; 2 — кристаллизатор-охладитель; 3 — приёмник сиропа; 4 — вакуум-аппарат; 5 — резервуары затравочной суспензии

щих на процесс кристаллизации, в любой выбранный момент времени [6]:

$$\Delta\chi = \frac{1 - 3\gamma\tau r(1-r)\alpha(m_1, m_2)N_0}{1 - 2\gamma\tau r(1-r)\alpha(m_1, m_2)N_0},$$

где $\alpha(m_1, m_2)$ – коэффициент, изменяющийся в зависимости от массы кристаллов, которые участвуют в процессе взаимного срастания; τ – время; γ – коэффициент; N – число кристаллов в единице объёма, $N_0 = n \cdot L^3$; L – длина кристалла; r – некий фактор, который показывает, как на интенсивность срастания кристаллов сахарозы влияет их радиус.

Представленная теоретическая модель, иллюстрирующая процесс срастания кристаллов в разных условиях, была использована для определения технологических характеристик кристаллической основы и технологических условий уваривания утфеля I кристаллизации на данной основе, подтверждённых уже экспериментальным путём. На рис. 2 проиллюстрированы результаты исследования процесса срастания кристаллов сахарозы в зависимости от их размера.

Как видно из рисунка, интенсивность процесса срастания кристаллов сахарозы увеличивается, если размер кристаллов маточного утфеля будет менее 0,120 мм. Но, в то же время, если размер кристаллов начнёт превышать 0,160 мм, будет увеличиваться вероятность зарождения новых центров кристаллизации в кристаллизаторе при охлаждении утфеля и одновременно – снижаться скорость роста введённых с маточным утфелем кристаллов сахарозы. После достижения кристаллами сахарозы радиуса в пределах 0,120–0,160 мм вероятность их срастания не превышает 8 %.

Наращивание введённых кристаллов маточного утфеля ведут при температуре 72,0–76,0 °С при концентрации сухих веществ в увариваемом утфеле 88,5–90,0 %

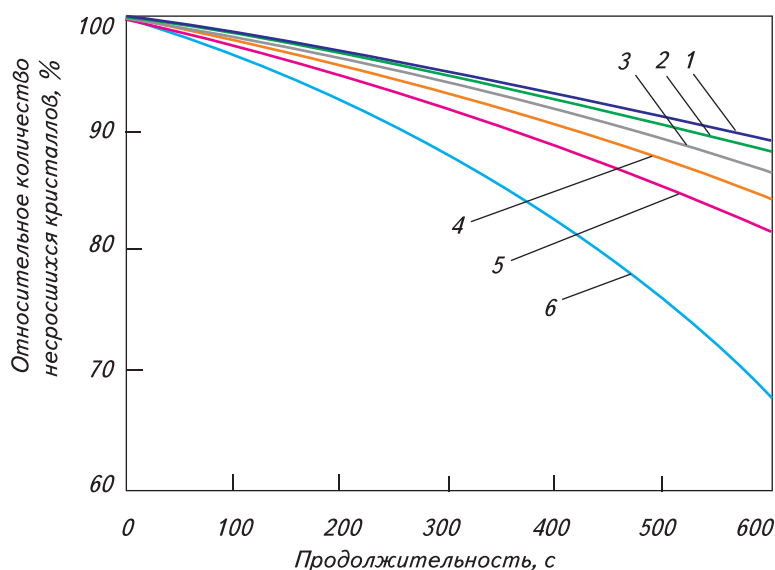


Рис. 2. Зависимость относительного числа несросшихся кристаллов сахарозы от продолжительности кристаллизации при различных размерах кристаллов затравки (мм): 1 – 0,200; 2 – 0,160; 3 – 0,140; 4 – 0,120; 5 – 0,110; 6 – 0,100

в вакуум-аппарате с циркулятором. Строгое соблюдение температуры утфеля в интервале 72,0–76,0 °С в процессе наращивания кристаллов обусловлено необходимостью проведения этого процесса с максимальной скоростью кристаллизации (рис. 3). Это также позволяет улучшить истощение межкристалльного раствора утфеля и снизить термические потери сахарозы [4].

Применение вакуум-аппаратов с циркуляторами позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание утфельной массы, что особенно важно к концу сгущения [6]. В разрабатываемом способе использовался вакуум-аппарат с механическим циркулятором ВА2-В-60, предназначенный для получения утфелей I, II и III кристаллизации на отечественных сахарных заводах (рис. 4).

Вакуум-аппарат представляет собой цилиндрический вертикальный сосуд с расширяющимся надутфельным пространством, встроенной паровой камерой и перемешивающим устройством, со следующими техническими характеристиками:

– полезная ёмкость по утфелю – 40 м³;

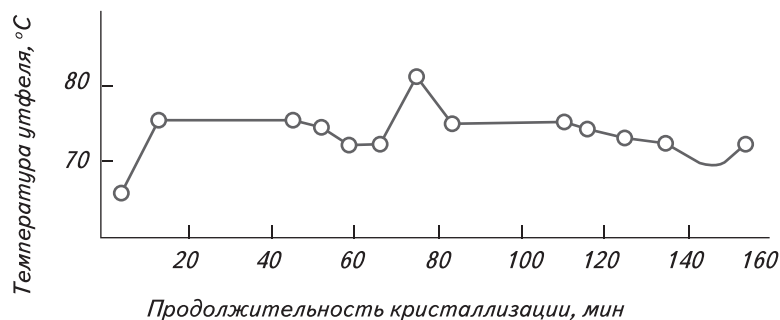


Рис. 3. Изменение температуры утфеля в процессе кристаллизации



- частота вращения вала циркулятора – $30\text{--}60\text{ мин}^{-1}$;
- установленная мощность электродвигателя привода – 45 кВт;
- рабочее давление в корпусе вакуум-аппарата – 0,08–0,09 МПа;
- рабочее давление пара в паровой камере – 0,343 МПа;
- масса готового утфеля – 60 т;
- масса аппарата – 39 тыс. кг;
- габаритные размеры: а) высота – 9195 мм; б) диаметр – 4525 мм.

Полученные экспериментальные данные по исследованию

возможности использования в вакуум-аппарате с механическим циркулятором вторичного греющего пара показали, что при использовании пара с температурой в интервале $105\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигаются наилучшие условия уваривания утфеля, характеризующиеся наименьшими потерями сахарозы. Вторичный греющий пар с указанным температурным интервалом отбирали из IV корпуса пятикорпусной выпарной установки.

После прекращения последних подкачек сиропа в смеси с клеров-

кой в увариваемый утфель вводят его же второй отток и продолжают сгущение до содержания сухих веществ 93,0–93,5 % при температуре $66\text{--}72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перед спуском из вакуум-аппарата сгущенный утфель раскочивают до 92,0–92,5 % сухих веществ его же первым оттоком. Такая схема с использованием второго оттока утфеля I кристаллизации для последних подкачек позволяет обеспечить максимальное истощение межкристалльного раствора и, соответственно, увеличить выход сахара. Помимо

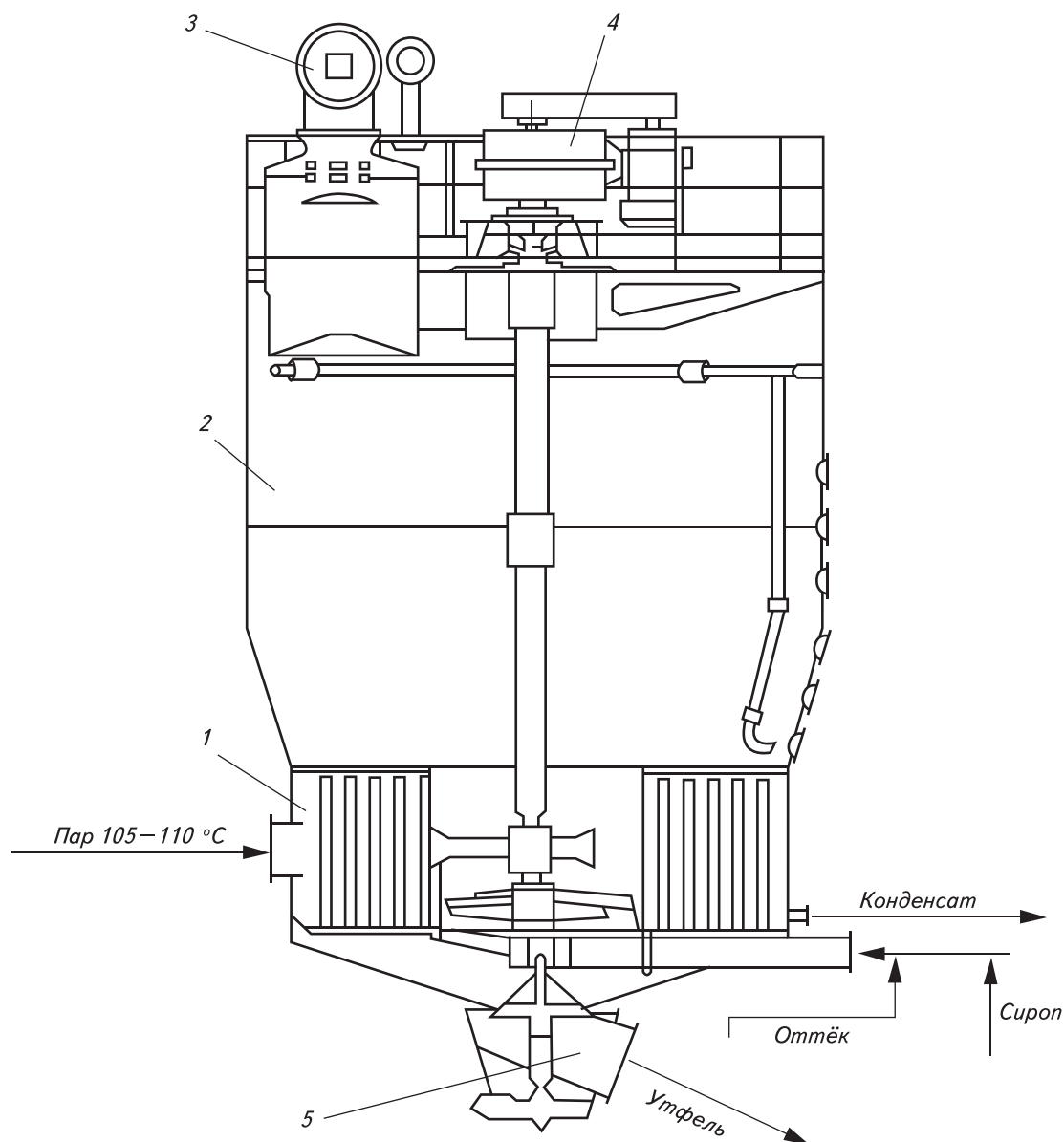


Рис. 4. Вакуум-аппарат с механическим циркулятором ВА2-В-60: 1 – паровая камера; 2 – корпус; 3 – затвор; 4 – перемешивающее устройство; 5 – спусковой затвор

этого сокращаются потери сахара в производстве в связи с уменьшением общего количества продуктов перекристаллизации сахарозы в процессе уваривания утфеля и её кристаллизации [10].

Строгое соблюдение температурного режима окончательного сгущения утфеля в интервале 66,0–72,0 °С объясняется изменением вязкости межкристального раствора в зависимости от температуры (рис. 5). Как видно на графике, именно в данном интервале температур утфель более подвижен, ускоряется сам процесс и создаются условия для максимального истощения межкристального раствора. При этом, помимо придания подвижности утфелю I кристаллизации за счёт использования для раскочки его же первого оттока, практически полностью предотвращается растворение образовавшихся кристаллов сахарозы.

Готовый утфель I кристаллизации разделяют в центрифугах периодического действия с получе-

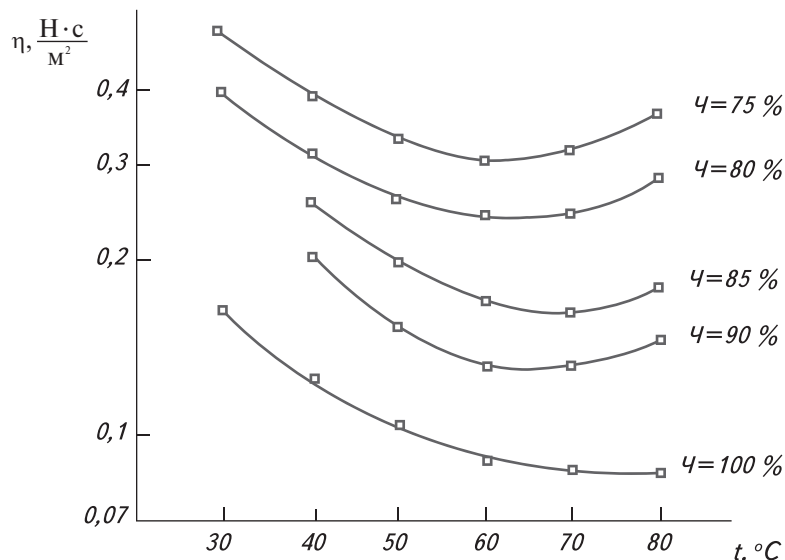


Рис. 5. Зависимость вязкости насыщенных сахарных растворов от температуры и чистоты

нием белого сахара, первого и второго оттоков [4].

Результаты

Схема проведения процесса кристаллизации сахарозы по предлагаемому способу представлена на рис. 6.

Для практического сопоставления результатов, полученных при проведении процесса кристаллизации по предлагаемому и уже известному способам, сравнивают основные показатели утфеля I кристаллизации и белого сахара, представленные в таблице.

Основные показатели утфеля и кристаллического белого сахара по известному и предлагаемому способам*

Показатели		Способы кристаллизации	
		Известный способ	Предлагаемый способ
Технологические показатели утфеля	$Ч_{утф1}$, %	91,66	91,73
	$СВ_{утф1}$, %	92,27	92,31
	Q , %	41,3	35,7
	$\tau_{утф1}$, мин	230	190
	$\tau_{центр}$, мин	3,15	2,98
	K	49,87	51,7
Физико-химические показатели кристаллического белого сахара	$Цв_{сах}$, ед. опт. пл.	104	87
	$M_{сах}$, физ. ед.	27,7	19,7
	$PВ$, %	0,043	0,031
	Зол., %	0,035	0,019
Гранулометрический состав кристаллического белого сахара	Ср, мм	0,67	0,77
	Кн, %	27,1	24,5

* Примечание: $Ч_{утф1}$ — чистота, %; $СВ_{утф1}$ — содержание сухих веществ, %; K — содержание кристаллов в утфеле, %; Q — содержание сросшихся кристаллов, %; $\tau_{утф1}$ — время уваривания, мин; $\tau_{центр}$ — время центрифугирования, мин; $Цв_{сах}$ — цветность, ед. опт. пл.; $M_{сах}$ — мутность, физ. ед.; $PВ$ — содержание редуцирующих веществ, %; Зол. — содержание золы, %; Ср — средний размер кристаллов, мм; Кн — коэффициент неоднородности, %.

Выводы

Из представленных в статье данных, в том числе по результатам сравнения двух способов, можно сделать вывод, что, во-первых, в предлагаемом способе по сравнению с уже известным затрачивается значительно меньше времени на уваривание и центрифугирование утфеля; во-вторых, происходит более глубокое истощение межкристального раствора, что, в свою очередь, снижает общие потери сахарозы (0,03–0,05 % к массе свёклы) и повышает её выход (1,87 %); в-третьих, одновременно несколько улучшаются и физико-химические показатели белого кристаллического сахара.

Список литературы

1. Патент № 2521422 Российская Федерация, МПК С13В 30/02. Способ получения утфеля первой

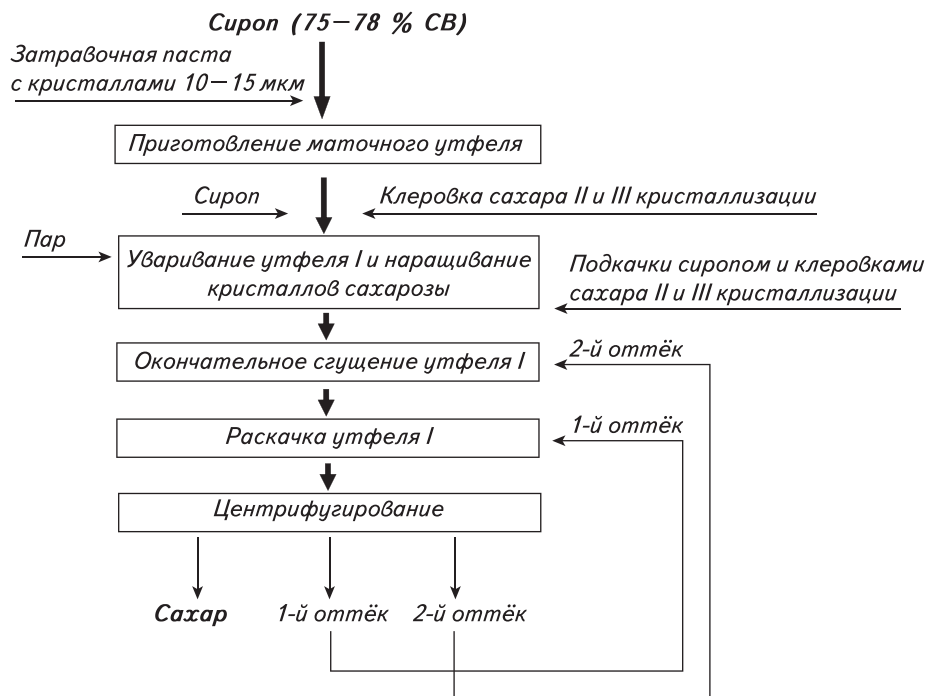


Рис. 6. Технологическая схема процесса кристаллизации сахарозы

кристаллизации : заявл. 29.01.2013 : опубл. 27.06.2014 : бюл. № 18 / Славянский А.А., Сергеева Е.А., Лебедева Н.Н., Макарова С.А.

2. Семёнов, Е.В. Кристаллизация сахарозы как диффузионный процесс / Е.В. Семёнов [и др.] // Сахар. – 2003. – № 1. – С. 48–51.

3. Славянский, А.А. Специальная технология сахарного производства: учеб. пособие / А.А. Славянский. – Изд. 2-е, испр. – СПб. : Лань, 2020. – 216 с.

4. Славянский, А.А. Сахар: назначение, свойства и производство: учеб. пособие / А.А. Славянский. – М., 2012. – 238 с.

5. Славянский, А.А. Центрифугирование и его влияние на выход и качество сахара / А.А. Славянский. – М., 2007.

6. Штангеев, В.О. Современные технологии и оборудование свекло-сахарного производства производства. Ч. 2 / В.О. Штангеев [и др.]. – Под ред. В.О. Штангеева. – Киев : Цукор України, 2004. – 320 с.

7. Тарасова, Е.А. Совершенствование технологии получения ут-

феля I кристаллизации в зависимости от качества сырья: дис. ... канд. техн. наук : специальность

05.18.05 / Е.А. Тарасова. – М., 2006. – 145 с.

8. Славянский, А.А. Технологическое оборудование сахарных заводов: классификация, техническая характеристика, расчёты, компоновка: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 260203 «Технология сахаристых продуктов» / А.А. Славянский. – М., 2006. – 72 с.

9. Лебедева, Н.Н. Разработка эффективной технологии уваривания утфеля первой кристаллизации: дис. канд. техн. наук : специальность 05.18.05 / Н.Н. Лебедева. – М. : Московский гос. ун-т технологий и управления им. К.Г. Разумовского. – М., 2013.

10. Сидоренко, Ю.И. Влияние поверхностно-активных веществ на технологические свойства сахара при его промышленной переработке / Ю.И. Сидоренко, А.А. Славянский, Ю.А. Султанович // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1999. – № 11. – С. 24–26.

Аннотация. Важнейшей задачей свелосахарного производства является получение максимального выхода белого сахара высокого качества из сырья.

Это в большой степени зависит от работы продуктового отделения, где проводится выкристаллизовывание сахарозы. Кристаллизация сахарозы из сахарных растворов – сложный физико-химический процесс, протекание которого зависит от многих параметров, например качества затравки, температуры уваривания, концентрации сухих веществ, подвижности утфельной массы и т. д. В данной статье авторы предлагают усовершенствованный способ уваривания утфеля I кристаллизации с использованием маточного утфеля с заданным размером кристаллов и усилением циркуляции увариваемого утфеля в вакуум-аппарате. В статье представлено также сопоставление результатов, полученных при проведении процесса кристаллизации по предлагаемому и уже известному способам.

Ключевые слова: кристаллизация сахарозы, уваривание утфеля, вакуум-аппарат с механическим циркулятором, маточный утфель, размер кристаллов, срастание кристаллов, усовершенствованный способ уваривания.

Summary. The most important task of beet sugar production is to obtain the maximum yield of high-quality white sugar from raw materials. This largely depends on the work of the food department, where the crystallization of sucrose is carried out. The crystallization of sucrose from sugar solutions is a complex physical and chemical process, the course of which depends on many parameters, for example, the quality of the seed, the boiling temperature, the concentration of dry substances, the mobility of the wafer mass, etc. In this article, the authors propose an improved method for boiling utefel I crystallization using a masterbatch utefel with a given crystal size and increasing the circulation of the boiled utefel in a vacuum apparatus. The article also presents a comparison of the results obtained during the crystallization process according to the proposed and already known methods.

Keywords: sucrose crystallization, utefel boiling, vacuum apparatus with mechanical circulator, mother utefel, crystal size, crystal coalescence, advanced boiling method.