

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов.....	3
<b>Глава 1. Кристаллическое состояние.....</b>	<b>4</b>
1.1. Симметрия кристаллов.....	4
1.2. Кристаллографические системы.....	6
1.3. Кристаллография сахаров.....	9
1.4. Индексы граней.....	10
1.5. Пространственные решетки.....	11
1.6. Энантиоморфизм.....	13
1.7. Габитус кристаллов.....	13
1.8. Составные кристаллы.....	14
1.9. Требования нормативных документов к качеству сахара.....	15
1.10. Жидкий сахар.....	17
<b>Глава 2. Растворители, растворы и растворимость. Теплоносители.....</b>	<b>19</b>
2.1. Растворители.....	19
2.1.1. Особенности жидкостей.....	19
2.1.2. Жидкая вода как растворитель.....	20
2.1.3. Теплофизические свойства воды. Водяной пар.....	21
2.1.4. Неводные и смешанные растворители.....	31
2.1.5. Выбор растворителя.....	33
2.2. Физико-химические и тепловые параметры продуктов сахарного производства.....	36
2.2.1. Растворимость сахарозы. Насыщенные растворы.....	36
2.2.2. Пересыщенные растворы сахарозы.....	40
2.3. Плотность и объемное расширение сахарных растворов и утфелей.....	41
2.4. Вязкость сахарных растворов и утфелей.....	44
2.5. Поверхностное натяжение.....	47
2.6. Температурная депрессия.....	48
2.7. Удельная массовая и объемная теплоемкость.....	49
2.8. Теплопроводность.....	51
2.9. Температуропроводность.....	51
2.10. Числа Прандтля.....	52
<b>Глава 3. Механизм кристаллизации.....</b>	<b>55</b>
3.1. Зародышеобразование.....	55
3.1.1. Самопроизвольное (гомогенное) зародышеобразование.....	55
3.1.2. Принудительная кристаллизация.....	59
3.1.3. Гетерогенное зародышеобразование.....	62
3.2. Рост кристаллов.....	64
3.2.1. Теория поверхностного натяжения.....	64
3.2.2. Теории адсорбционного слоя.....	66
3.2.3. Дислокации.....	66
3.2.4. Диффузионные теории.....	67
3.2.5. Теории массопереноса.....	69
3.2.6. Кристаллизация и растворение.....	70
<b>Глава 4. Физико-химическая кинетика кристаллизации.....</b>	<b>72</b>
4.1. Влияние температуры.....	72
4.2. Влияние примесей.....	73
4.3. Кинетика кристаллизации в вакуум-аппаратах и кристаллизаторах.....	75
4.4. Скорость кристаллизации.....	80
4.4.1. Факторы, влияющие на скорость кристаллизации.....	80
4.4.2. Рекристаллизация и ее связь с рециркуляцией и конструкцией аппарата.....	83

4.4.3. Градиенты температур и физических свойств утфелей в вакуум-аппаратах.....	87
<b>Глава 5. Теоретические аспекты процессов тепло- и массообмена при кристаллизации сахарозы.....</b>	<b>93</b>
5.1. Конвективный теплообмен.....	93
5.2. Неразвитое пузырьковое кипение.....	95
5.3. Развитое пузырьковое кипение.....	97
5.4. Математическая модель динамики роста паровой фазы.....	101
5.5. Ячеистая модель динамики пузырька в ансамбле.....	119
5.6. Ячеистая модель дисперсной системы.....	122
5.7. Влияние паровой фазы на процесс тепломассообмена.....	124
5.8. Особенности кристаллизации охлаждением.....	129
<b>Глава 6. Гидродинамика в вакуум-аппаратах и пути ее интенсификации.....</b>	<b>133</b>
6.1. Гидродинамические характеристики циркуляционного контура.....	133
6.1.1. Гидродинамика утфельного потока.....	133
6.1.2. Формы течения газо-утфельных потоков.....	136
6.1.3. Гидравлические характеристики воздухо-утфельных потоков.....	139
6.2. Влияние различных факторов на скорость циркуляции.....	141
6.3. Гидродинамический расчет вакуум-аппаратов.....	142
6.4. Пути повышения скорости циркуляции.....	145
6.5. Интенсификация уваривания утфелей механическим способом.....	148
6.5.1. Конструкции механических циркуляторов.....	148
6.5.2. Конструкции вакуум-аппаратов с механическими циркуляторами.....	152
6.5.3. Факторы, влияющие на интенсификацию уваривания утфелей механическим способом.....	157
6.5.4. Энергетические затраты на механические циркуляторы.....	158
6.6. Анализ работы вакуум-аппаратов с механическими циркуляторами.....	160
<b>Глава 7. Теплообмен и пути его интенсификации.....</b>	<b>165</b>
7.1. Теплообмен при кипении.....	165
7.1.1. Влияние различных факторов на интенсивность теплообмена при кипении.....	166
7.2. Пути интенсификации теплообмена.....	169
7.2.1. Выбор рациональных теплоотдающих поверхностей.....	170
7.2.2. Интенсификация за счет влияния на кипящую жидкость.....	171
7.2.3. Интенсификация процесса за счет воздействия внешних факторов.....	172
7.3. Теплообмен при конденсации.....	174
7.3.1. Пленочная конденсация неподвижного пара (движение пленки ламинарное).....	174
7.3.2. Пленочная конденсация неподвижного пара (движение пленки турбулентное).....	175
7.4. Интенсификация теплообмена при конденсации.....	177
7.4.1. Конденсация на ребренных поверхностях и в узких щелях.....	177
7.4.2. Конденсация с отсосом конденсата.....	178
7.4.3. Конденсация в электрическом поле.....	179
7.4.4. Отвод конденсата.....	180
7.5. Перспективы в области интенсификации теплообмена.....	181
7.6. Тепловой расчет вакуум-аппаратов.....	183
<b>Глава 8. Интенсификация уваривания утфелей гидродинамическим способом.....</b>	<b>188</b>
8.1. Экспериментальные предпосылки гидродинамической интенсификации.....	188
8.2. Теоретические основы и механизм процесса.....	189
8.2.1. Предпосылки к гидродинамическому методу интенсификации.....	192
8.2.2. Устройства гидродинамического усиления циркуляции.....	194

8.3. Вакуум-аппараты с гидродинамическим усилением циркуляции.....	199
8.4. Влияние различных факторов на интенсификацию уваривания утфелей гидродинамическим способом.....	201
8.5. Энергозатраты на гидродинамическую интенсификацию.....	206
8.6. Анализ работы вакуум-аппаратов с гидродинамическим усилением циркуляции.....	207
8.7. Экспериментальная проверка гидродинамического способа усиления циркуляции.....	211
<b>Глава 9. Влияние рециркуляции на рабочие процессы кристаллизации сахарозы.....</b>	<b>217</b>
9.1. Влияние колебаний температуры.....	217
9.2. Способ рекристаллизации.....	220
9.3. Рециркуляция при многоступенчатой кристаллизации.....	226
9.3.1. Кристаллизация с использованием неыкристаллизовавшегося раствора.....	228
9.4. Рециркуляция в многоступенчатой системе кристаллизации.....	230
9.4.1. Универсальная модель многоступенчатой кристаллизации (электронная версия).....	233
9.4.2. Анализ и прогноз работы продуктового отделения.....	238
9.4.3. Рециркуляция и энергосбережение.....	241
<b>Глава 10. Химические и колебательные методы интенсификации     кристаллизации сахарозы.....</b>	<b>242</b>
10.1. Введение поверхностно-активных веществ (ПАВ).....	242
10.2. Влияние колебаний на интенсивность уваривания утфелей.....	248
10.3. Интенсификация теплообмена высокочастотными полями.....	254
<b>Глава 11. Интенсификация уваривания утфелей за счет снижения     гидростатической депрессии.....</b>	<b>260</b>
11.1. Режим кристаллизации утфелей последнего продукта.....	260
11.2. Кристаллизация сахарозы при уваривании и охлаждении.....	262
11.3. Кристаллизация утфеля при минимизации температурной депрессии.....	264
11.4. Оптимизация технологических параметров при уваривании утфеля.....	267
11.5. Номограмма технологического режима кристаллизации.....	270
11.6. Минимизация гидростатической депрессии.....	274
<b>Глава 12. Кристаллизация утфелей путем охлаждения.....</b>	<b>279</b>
12.1. Теоретические и практические предпосылки.....	279
12.2. Пути кристаллизации сахарозы в утфелях последней кристаллизации.....	281
12.3. Определение чистоты «нормальной» мелассы.....	284
12.4. Определение среднего размера кристаллов сахара.....	287
12.5. Кристаллизация сахарозы в вертикальных кристаллизаторах.....	294
12.5.1. Интенсификация процесса кристаллизации сахарозы.....	294
12.5.2. Увеличение количества горизонтальных кристаллизаторов.....	296
12.5.3. Увеличение единичной мощности горизонтальных кристаллизаторов.....	296
12.5.4. Вертикальные кристаллизаторы.....	297
12.6. Снижение пересыщения межкристалльного раствора в охлаждаемом утфеле.....	301
12.7. Аффинация желтого сахара.....	302
12.8. Очистка желтого сахара в центрифугах.....	304
12.9. Интенсификация процессов уваривания, охлаждения и центрифугирования утфелей путем деления оттеков.....	307
<b>Глава 13. Вклад рекристаллизации в процесс кристаллизации утфелей последних     продуктов.....</b>	<b>311</b>
13.1. Предпосылки дополнительных исследований.....	311
13.2. Схема станции кристаллизации утфелей последнего продукта.....	312
13.3. Программа и методика промышленных испытаний.....	314

13.4. Результаты испытаний.....	318
13.4.1. Технологические и режимные параметры работы мешалок-кристаллизаторов.....	318
13.4.2. Влияние рекристаллизации на процесс роста кристаллов.....	321
13.5. Теплотехнологические расчеты мешалок-кристаллизаторов.....	324
13.5.1. Технологические расчеты кристаллизаторов.....	324
13.5.2. Кинетика изменения некоторых технологических показателей.....	326
13.5.3. Определение тепловой нагрузки кристаллизаторов.....	327
13.6. Методика расчета кристаллизаторов.....	328
13.7. Усовершенствование конструкции вертикальных кристаллизаторов.....	330
13.8. Усовершенствование обработки утфеля I кристаллизации в центрифугах.....	331
13.8.1. Теоретические и расчетно-опытные предпосылки.....	331
13.8.2. Метод обработки утфелей I кристаллизации при центрифугировании.....	337
<b>Глава 14. Основы непрерывной кристаллизации сахара.....</b>	<b>338</b>
14.1. Конструкции вакуум-аппаратов с гравитационно-стекающим слоем.....	338
14.2. Влияние различных факторов на уваривание утфелей в гравитационно-стекающем слое.....	342
14.2.1. Толщина движущегося слоя утфеля.....	342
14.2.2. Средняя скорость течения слоя утфеля.....	349
14.2.3. Теплообмен при кипении движущегося слоя утфеля.....	350
14.3. Камера роста кристаллов многосекционных рециркуляционных ВАНД.....	356
14.3.1. Методика расчета КРК ВАНД.....	356
14.3.2. Застойные зоны в КРК ВАНД.....	358
<b>Глава 15. Сушка и охлаждение кристаллического сахара.....</b>	<b>360</b>
15.1. Характеристика сушильных отделений.....	360
15.2. Процесс сушки и охлаждения сахара-песка.....	361
15.3. Сушка в псевдооживленном слое.....	363
15.4. Кондиционирование продукта (сахара) и воздуха.....	364
15.5. Модернизация двухбарабанной сушильной установки.....	366
15.6. Хранение сахара-песка.....	368
<b>Глава 16. Основы кристаллизации моносахаридов.....</b>	<b>370</b>
16.1. Кристаллизация фруктозы и пути ее интенсификации.....	370
16.1.1. Влияние затравок на кристаллизацию моносахаридов.....	370
16.1.2. Влияние ПАВ на вязкость растворов фруктозы.....	373
16.1.3. Влияние ПАВ на скорость уваривания растворов фруктозы.....	374
16.1.4. Влияние ПАВ на скорость кристаллизации фруктозы.....	375
16.1.5. Влияние глицерина на уваривание растворов и кристаллизацию фруктозы.....	377
16.1.6. Совместное применение глицерина и ПАВ в производстве фруктозы.....	380
16.2. Способы интенсификации кристаллизации фруктозы.....	382
<b>Приложения.....</b>	<b>384</b>
П.1. Пересчет граммов сахарозы в моли и наоборот.....	384
П.2. Объемная и насыпная масса продуктов свеклосахарного производства и некоторых материалов.....	384
П.3. Углы естественного откоса некоторых продуктов и материалов свеклосахарного производства.....	385
П.4. Концентрации в % некоторых водных растворов, кипящих при атмосферном давлении.....	385
П.5. Зависимость сладости сахаров от температуры.....	386
П.6. Растворимость сахарозы в водных растворах этанола эквивалентное количество.....	386
П.7. Коэффициенты для перевода объемного количества сиропа и оттеков в	

эквивалентное количество утфелей (температура сиропа и оттеков принята 60°C; СВ в %)	386
П.8. Температура кипения воды при давлении ниже атмосферного (°C). Давление и разрежение в мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,322 Па)	387
П.9. Влияние сахаристости свеклы и чистоты свекловичного сока на содержание сахара в мелассе и выход сахара (И. Ф. Бугаенко)	388
П.10. Влияние сахаристости свеклы и эффекта очистки диффузионного сока на содержание сахара в мелассе (И. Ф. Бугаенко)	388
П.11. Избыточная сахароза и скорость кристаллизации ее в пересыщенных растворах	389
П.12. Температура кипения утфеля при различной высоте слоя утфеля при уваривании сахарных растворов с чистотой 100%, при СВ 88%, при коэффициенте пересыщения 1,2, разрежении 667 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,322 Па) (В. Ф. Алевин)	391
П.13. Температурная депрессия кипения сахарных растворов при атмосферном давлении в зависимости от концентрации и чистоты раствора (Классен)	391
П.14. Зависимость величины температурной депрессии от концентрации СВ и температуры в надсоковом пространстве	391
П.15. Количество разложившейся сахарозы [мг/(кг · мин)] в зависимости от температуры и рН увариваемых утфелей (И. Ф. Бугаенко)	392
П.16. Повышение температуры кипения для чистых и нечистых сахарных растворов в сравнении с температурой кипения воды (Н. С. Бухаров)	392
П.17. Теплопроводность водных растворов сахарозы (L. Riedel)	393
П.18. Скорость разложения сахарозы в выпарных аппаратах в зависимости от температуры (И. Ф. Бугаенко)	393
П.19. Оптимальные значения рН по корпусам 4-корпусной с концентратором выпарной установки (И. Ф. Бугаенко)	393
П.20. Оптимальные значения рН по корпусам 5-корпусной выпарной установки	393
П.21. Состав и баланс продуктов в продуктовом отделении при пробеливании сахара водой и комбинированным способом (НПО «Сахар»)	393
П.22. Потери сахарозы от термического разложения при уваривании утфелей (НПО «Сахар»)	394
П.23. Удельная теплоемкость водных растворов сахарозы при 20°C (L. Riedel)	394
П.24. Зависимость цветности сиропа (в °Шт) от времени нахождения его в сборниках перед вакуум-аппаратами при различных температурах и рН	394
П.25. Влияние размера кристаллов сахара в утфеле на показатели «нормальной» мелассы	395
П.26. Содержание сухих веществ в «нормальной» мелассе при различных температурах центрифугирования (П. М. Силин)	395
П.27. Зависимость коэффициента насыщения от чистоты и температуры раствора	395
П.28. Определение нормальной температуры утфеля перед фуговкой в зависимости от концентрации СВ в межкристалльном растворе при его вязкости 4 Па·с (Г. С. Бенин)	395
П.29. Зависимость мелассообразующего коэффициента $K_m$ от чистоты мелассы $Ч_m$	396
П.30. Мелассообразующие коэффициенты некоторых несахаров «нормальной» мелассы	396
П.31. Зависимость коэффициентов насыщения сахаросодержащего раствора от отношения: несахар/вода (П. М. Силин)	397
П.32. Скорость кристаллизации сахарозы ( $S$ , мг/м <sup>2</sup> ·мин) и вязкости ( $\mu$ , Па·с) в растворах различной чистоты с разными коэффициентами пересыщения	

при постоянной температуре кристаллизации.....	397
П.33. Скорость кристаллизации сахарозы в растворах различной чистоты в зависимости от коэффициента пересыщения при температуре 40°C.....	397
П.34. Скорость роста массы кристаллов сахара (мг/м <sup>2</sup> ·мин) при различных пересыщениях ( $C_{пер}$ ) и температуре.....	398
П.35. Влияние чистоты сиропа и коэффициента пересыщения раствора на скорость кристаллизации сахарозы.....	398
П.36. Скорости кристаллизации сахарозы в свекловичном сиропе при различных коэффициентах пересыщения и температуре (Н. А. Кухаренко).....	398
П.37. Скорости кристаллизации сахарозы в свекловичном сиропе при различных коэффициентах пересыщения и температуре (А. А. Герасименко).....	398
П.38. Зависимость скорости кристаллизации сахарозы от температуры (А. А. Герасименко).....	399
П.39. Зависимость содержания кристаллов сахара и чистоты оттока от чистоты утфеля.....	399
П.40. Рекомендуемое содержание СВ утфеля последней кристаллизации в зависимости от температуры охлаждения и содержания кристаллов в утфеле перед фуговкой.....	400
П.41. Состав межкристалльного раствора для утфелей последней кристаллизации с различной концентрацией сухих веществ.....	400
П.42. Состав межкристалльного раствора утфелей последней кристаллизации с различным содержанием в нем кристаллов сахара.....	400
П.43. Зависимость чистоты «нормальной» мелассы от чистоты утфеля и содержания в нем кристаллов сахара.....	400
П.44. Концентрация утфеля в конце кристаллизации охлаждением.....	401
П.45. Содержание СВ в «нормальной» мелассе в конце кристаллизации охлаждением.....	401
П.46. Влияние метода определения концентрации СВ утфеля последней кристаллизации и его межкристалльного раствора на их чистоту (П. В. Головин).....	401
П.47. Количество воды, необходимое для раскочки утфеля последней кристаллизации, увариваемого в вакуум-аппарате.....	401
П.48. Зависимость чистоты «нормальной» мелассы от содержания кристаллов сахара в утфеле.....	402
П.49. Продолжительность уваривания утфелей при переработке свеклы (А. А. Герасименко).....	402
П.50. Поверхность нагрева вакуум-аппаратов в м <sup>2</sup> /1000 т свеклы.....	402
П.51. Влияние количества затравочных кристаллов сахара и их величины на количество кристаллов сахара в утфеле с чистотой 70...75%.....	403
П.52. Число кристаллов сахара в 1 мг затравки при различных их линейных размерах.....	403
П.53. Состав фракций усредненного образца кубинского тростникового сахара-сырца.....	404
П.54. Коэффициент динамической вязкости фруктозы (СВ = 86%, Ч = 90%) при наличии ПАВ (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	404
П.55. Коэффициент динамической вязкости фруктозы (СВ = 86%, Ч = 83,7%) при наличии ПАВ (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	404
П.56. Коэффициент динамической вязкости фруктозы (СВ = 86%, Ч = 99,8%) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	405
П.57. Коэффициент динамической вязкости фруктозы (СВ = 91,5%, Ч = 99,8%) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	405

П.58. Коэффициент динамической вязкости фруктозы ( $CB = 86\%$ , $Ч = 90,0\%$ ) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	405
П.59. Коэффициент динамической вязкости фруктозы ( $CB = 91,5\%$ , $Ч = 90,0\%$ ) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	406
П.60. Коэффициент динамической вязкости фруктозы ( $CB = 86\%$ , $Ч = 83,7\%$ ) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	406
П.61. Коэффициент динамической вязкости фруктозы ( $CB = 91,5\%$ , $Ч = 83,7\%$ ) при наличии глицерина (Па·с) (В. Г. Мирончук).....	406
<b>Список использованных литературных первоисточников.....</b>	<b>407</b>

*Доброй памяти  
академика И.С. Гулого  
посвящают эту книгу  
благодарные ученики*

## ОТ АВТОРОВ

Кристаллизация относится к числу наиболее распространенных процессов сахарной и химической технологий. В настоящее время кристаллизация, как метод получения и очистки кристаллической сахарозы, приобрела полное распространение в сахарной промышленности. Наряду с тем, что кристаллизация – один из лучших и самых дешевых методов получения чистого кристаллического продукта из растворов, содержащих примеси органических и неорганических веществ, она имеет и то преимущество, что полученный этим методом товарный сахар обладает свойствами, регламентированными нормативной документацией. Однородные кристаллы имеют хорошую характеристику сыпучести, удобны для фасовки и упаковки в различную тару, длительное время сохраняют свои физико-химические свойства.

Промышленное применение кристаллизации не ограничивается получением только чистых твердых кристаллов. В последние годы приобретает все большее применение использования очищенных растворов сахарозы для нужд других отраслей пищевой промышленности – ликероводочной, безалкогольных напитков, кондитерской и т. д.

Несмотря на успехи, достигнутые в теории и практике технологии кристаллизации сахарозы, в настоящее время наблюдается дефицит научных монографий в этой области.

При написании настоящей монографии авторами ставилась задача представить читателю наиболее важные стороны теории и практики кристаллизации сахаристых веществ.

Не смотря на то, что многие методы и процессы кристаллизации описаны в данной работе применительно к специфическим процессам и отраслям пищевой промышленности, все же была предпринята попытка рассмотрения закономерностей процессов кристаллизации веществ из растворов в обобщенном виде. Особое внимание было уделено новым, разработанным в последнее время, технологиям интенсификации тепло-массообмена при кристаллизации сахарозы, которые находят все большее применение в промышленности.

Главы 1–3; 4.1–4.3, 4.4.1, 4.4.3; 5.1–5.5, 5.8; 6; 7; 8.2–8.5; 9.1, 9.2; 10–12; 13.5, 13.6; 14; 15 написаны Кулинченко В.Р., главы 4.4.2; 5.6, 5.7; 8.1, 8.6, 8.7; 9.3, 9.4; 13.1–13.4; 13.7, 13.8; 16 – Мирончуком В.Г.

Настоящая книга рекомендуется для инженерно-технических и научных работников промышленности, конструкторских и научно-исследовательских учреждений, преподавателей и студентов, работающих и обучающихся в области кристаллизации веществ из растворов.

## Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Материя в трех основных состояниях – газообразном, жидком и твердом – обладает различной степенью подвижности атомов и молекул. В газообразном состоянии молекулы находятся в постоянном и беспорядочном движении; газ принимает форму сосуда, легко сжимается и обладает низкой вязкостью.

В жидком состоянии беспорядочное движение молекул более ограничено. Объем, занимаемый жидкостью, также ограничен. Жидкость принимает форму только той части сосуда, которую она занимает, а свободная поверхность ее остается плоской. Жидкость обладает более высокой вязкостью по сравнению с газом и труднее поддается сжатию.

В твердом состоянии движение молекул представляет собой колебания около некоторых фиксированных в пространстве положений, а жесткая структура значительно ограничивает возможности сжатия. Твердое тело часто разрушается под действием деформирующего усилия. Некоторые вещества, такие как воск, смола и стекло, которые внешне кажутся твердыми, под давлением проявляют текучесть и ползучесть, поэтому их иногда рассматривают как жидкости с высокой вязкостью.

Твердые тела могут быть кристаллическими или аморфными. Кристаллическое состояние отличается от аморфного расположением молекул, атомов или ионов в определенном и строгом порядке. Такое расположение атомов характеризуется пространственной решеткой. Рентгеновский анализ показал, что многие вещества, которые когда-то считались аморфными, имеют правильное расположение молекул, но термин «кристаллический» чаще всего применяется для обозначения высокой степени внутренней упорядоченности, приводящей к образованию определенных наружных граней кристалла.

Поскольку движение молекул в газе или жидкости свободно и беспорядочно, физические свойства этих веществ одинаковы по всем направлениям. Другими словами, такие материалы являются *изотропными*. Истинные аморфные твердые вещества также изотропны вследствие беспорядочного расположения составляющих молекул.

Большинство кристаллов, однако, *анизотропные*: их механические, электрические и магнитные свойства различны в разных направлениях. Некоторое исключение из этого правила составляют кристаллы, принадлежащие к кубической системе, так как высоко симметричное внутреннее расположение молекул в таких кристаллах делает их изотропными. Анизотропия легче всего обнаруживается при измерении показателя преломления.

### 1.1. Симметрия кристаллов

Многие из геометрических форм кристаллов до некоторой степени симметричны, что может быть использовано как средство классификации кристаллов. Возможны три простых элемента симметрии:

1. симметрия относительно точки (центр симметрии);
2. симметрия относительно линии (ось симметрии);
3. симметрия относительно плоскости (плоскость симметрии).

Необходимо отметить, что в то время как одни кристаллы могут иметь центр и несколько различных осей и плоскостей симметрии, другие кристаллы могут не иметь ни одного элемента симметрии вообще.

Кристалл имеет центр симметрии, если каждая точка на поверхности кристалла имеет идентичную точку с другой стороны от центра, а центр находится на одинаковом расстоянии от обеих точек. Правильный куб – это хороший пример тела, имеющего центр симметрии.

Если кристалл вращать на  $360^\circ$  вокруг любой заданной оси, то он возвращается в первоначальное положение. Если кристалл успевает возвратиться в свое первоначальное положение более одного раза в течение полного оборота вокруг некоторой выбранной оси, то эта ось и является осью симметрии. Если кристалл нужно повернуть на  $180^\circ$  ( $360^\circ/2$ ), чтобы он вернулся в свое первоначальное положение, то выбранная ось называется осью симметрии

второго порядка. Если кристалл нужно повернуть на  $120^\circ$  ( $360^\circ/3$ ),  $90^\circ$  ( $360^\circ/4$ ) или  $60^\circ$  ( $360^\circ/6$ ), то оси симметрии будут соответственно третьего, четвертого и шестого порядка. Это – единственные оси симметрии, которые возможны в кристалле.

Куб, например, имеет 13 осей симметрии: шесть – второго порядка (через противоположные ребра), четыре – третьего порядка (через противоположные углы) и три четвертого порядка (через противоположные грани); каждая из этих осей показана на рис.1.1.

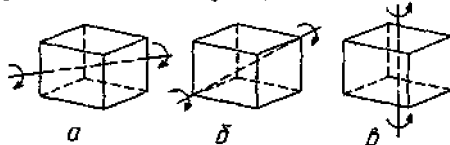


Рис. 1.1. Схема расположения тринадцати осей симметрии в кубе: а – шесть осей второго порядка; б – четыре оси третьего порядка; в – три оси четвертого порядка

Третий простой элемент симметрии – это плоскость симметрии. Плоскость симметрии рассекает твердое тело таким образом, что одна половина его становится зеркальным отображением другой половины в данной плоскости. Этот элемент симметрии часто является единственным, встречающимся в кристалле. Куб имеет девять плоскостей симметрии: три прямоугольные плоскости (координатные), каждая параллельная двум граням, и шесть диагональных плоскостей, проходящих через противоположные ребра, как показано на рис.1.2.

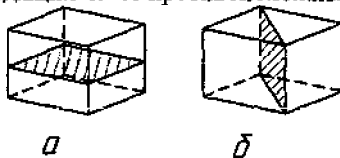


Рис. 1.2. Схема расположения девяти плоскостей симметрии в кубе: а – три координатные плоскости; б – шесть диагональных плоскостей

Из всего сказанного следует, что куб представляет собой высокосимметричное тело, так как он имеет 23 элемента симметрии (центр симметрии, девять плоскостей симметрии и тринадцать осей симметрии). Октаэдр (восьмигранник) имеет те же самые 23 элемента симметрии. Таким образом, несмотря на неодинаковый внешний вид, эти две формы имеют определенное кристаллографическое сходство.

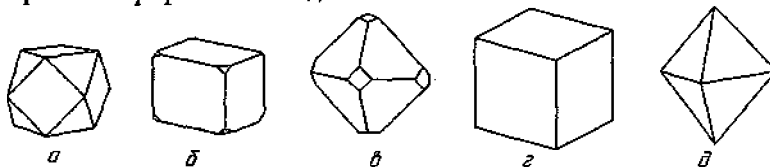


Рис. 1.3. Комбинированные формы куба и октаэдра: а – куб-октаэдр; б – усеченный куб; в – усеченный октаэдр; г – куб; д – октаэдр

На рис.1.3 показан переход от кубической к октаэдрической форме и обратно путем постепенного и симметричного смещения вершин углов. Промежуточные формы (усеченный куб, усеченный октаэдр и куб-октаэдр) – это три из тринадцати архимедовых полуправильных твердых тел, которые называются комбинационными формами, например комбинация куба и октаэдра.

Кристаллы комбинационных форм встречаются довольно часто. Тетраэдр так же близок по симметрии к кубу и октаэдру. В сущности, эти три формы принадлежат к пяти правильным твердым телам в геометрии. Две другие формы (правильный додекаэдр – двенадцатигранник и икосаэдр – двадцатигранник) не встречаются в кристаллографическом состоянии. В табл.1.1 приведен перечень свойств шести правильных и полуправильных форм наиболее часто встречающихся кристаллов.

Таблица 1.1

*Свойства некоторых правильных и полуправильных кристаллов*

Форма	Грани	Ребра	Углы	Ребра	Элементы симметрии		
					центр	плоскость	ось
<i>Правильные тела:</i>							
тетраэдр	4	6	4	3	Нет	6	7
гексаэдр (куб)	6	12	8	3	Есть	9	13
октаэдр	8	12	6	4	Есть	9	13
<i>Полуправильные тела:</i>							
усеченный куб	14	36	24	3	Есть	9	13
усеченный октаэдр	14	36	24	3	Есть	9	13
куб-октаэдр	14	24	12	4	Есть	9	13

Для получения числа граней, ребер и углов любого многогранника удобно пользоваться формулой Эйлера

$$P = G + V - 2.$$

Согласно этой формуле, число ребер ( $P$ ) на две единицы меньше суммы чисел граней ( $G$ ) и углов ( $V$ ).

Четвертый элемент симметрии, имеющийся у некоторых кристаллов, известен под названием «компаундной (сложной) или альтернативной (чередующейся) симметрии». Под этим подразумевается симметрия относительно зеркально-поворотной или инверсионной оси.

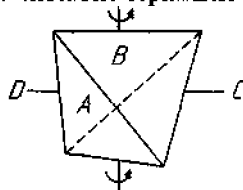


Рис. 1.4. Оси компаундной или чередующейся симметрии

Такой элемент симметрии получается в том случае, если одну грань кристалла можно совместить с другой гранью вращением вокруг оси и отражением в плоскости под прямыми углами к оси или инверсией вокруг центра. На рис. 1.4 показан тетраэдр, четыре грани которого обозначены буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Грань  $A$  может быть совмещена с гранью  $B$  в результате поворота на  $90^\circ$  с последующим зеркальным отражением. Этот процесс может повторяться четыре раза, так что выбранная ось представляет собой сложную ось симметрии четвертого порядка.

## 1.2. Кристаллографические системы

Вышеупомянутые элементы симметрии, включая асимметричное состояние (отсутствие элементов симметрии), могут образовывать 32 возможных сочетания, которые называются группами или классами. Все, кроме одного или двух, из этих классов наблюдаются в кристаллических телах. Для удобства 32 класса сгруппированы в семь систем (сингонии), которые имеют следующие названия: правильная (5 возможных классов), тетрагональная (7), орторомбическая (3), моноклинная (3), триклинная (2), тригональная (5) и гексагональная (7).

Первые шесть из этих систем могут быть описаны с помощью трех осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Ось  $z$  – вертикальная, ось  $x$  направлена спереди назад, а ось  $y$  – справа налево, как показано на рис. 1.5а. Угол между осями  $y$  и  $z$  обозначается  $\alpha$ , между  $x$  и  $z$  –  $\beta$  и между  $x$  и  $y$  –  $\gamma$ .

Для описания гексагональной системы требуется четыре оси: ось  $z$  – вертикальная и перпендикулярна трем другим осям ( $x$ ,  $y$  и  $u$ ), которые расположены в одной плоскости и находятся под углом  $60^\circ$  (или  $120^\circ$ ) друг к другу, как показано на рис.1.5б.

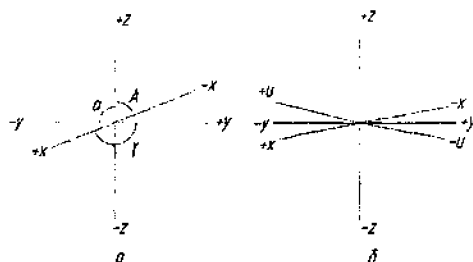


Рис. 1.5. Оси, описывающие семь кристаллографических систем: а – три оси и углы  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $x = y = z$ ; б – четыре оси (гексагональная система) и углы  $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$  ( $60^\circ$ )

Описание семи кристаллографических систем вместе с другими иногда применяющимися названиями дано в табл.1.2

Таблица 1.2.

Семь кристаллографических систем

Система	Другие названия	Угол между осями	Длина осей	Примеры
Правильная	Кубическая Октаэдрическая Изометрическая Сферическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y = z$	Хлористый натрий Хлористый калий Квасцы Алмаз
Тетрагональная	Пирамидальная Квадратичная	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x = y \neq z$	Рутил Сульфат никеля
Орторомбическая	Ромбическая Призматическая Изоκлинная Триметрическая	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Ангидридная глюкоза Азотистое серебро Йод $\alpha$ -Сера
Моноклинная	Моносимметричная  Клиноромбическая Косоугольная	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	$x \neq y \neq z$	Гидратная глюкоза, сахароза Уксусная кислота $\beta$ -Сера
Триκлинная	Анортическая Асимметричная	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$x \neq y \neq z$	Дихромат калия Сульфат меди
Тригональная	Ромбэдрическая	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$x = y = z$	Азотнокислый натрий
Гексагональная	–	Ось $z$ перпендикулярна оси $x$ , оси $y$ и $u$ расположены под углом $60^\circ$ друг к другу	$x = y = u \neq z$	Вода, лед, азотнокислый калий

Для правильных, тетрагональных и ортогональных систем три оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  взаимно перпендикулярны. Разница между этими системами состоит в относительной длине осей: в правильной системе все оси равны, в орторомбической – все оси неравны, тогда как в тетрагональной системе две оси равны между собой, а третья отличается от них. Три оси не равны в моноклинной и триκлинной системах; в первой системе два угла равны  $90^\circ$ , третий – другой величины, а во второй системе все углы различны и ни один из них не равен  $90^\circ$ . Иногда к триκлинной системе применяется ограничение: «не равно  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  или  $90^\circ$ ».

В тригональной системе три равные оси пересекаются под одинаковыми углами, но эти углы не равны  $90^\circ$ . Гексагональная система описывается с помощью четырех осей. Ось шестого порядка обычно принимают за ось  $z$ , тогда три другие оси одинаковой длины, расположенные в одной плоскости под углом  $90^\circ$  к оси  $z$ , пересекаются под углом  $60^\circ$  (или  $120^\circ$ ).

Каждая кристаллографическая система включает несколько классов, которые проявляют только частичную симметрию. В этом случае симметрия позволяет образовать половину или четверть максимального числа граней. Голоэдрический (полногранный) класс имеет максимальное число одинаковых граней, т. е. обладает наивысшей симметрией. В гемиздрическом (половиногранном) классе может образовываться только половина этого числа граней, а в тетартоэдрическом (четвертегранном) – только четвертая часть. Например, правильный тетраэдр (4 грани) – это гемиздрическая форма голоэдрического октаэдра (8 граней), а клиновидный сфеноид имеет гемиздрическую форму тетрагональной пирамиды (рис. 1.6).

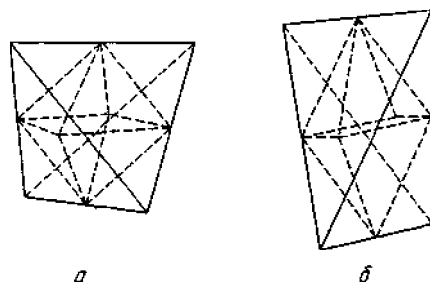


Рис. 1.6. Гемиздрические формы октаэдра и тетрагональной бипирамиды: а – тетраэдр; б – сфеноид

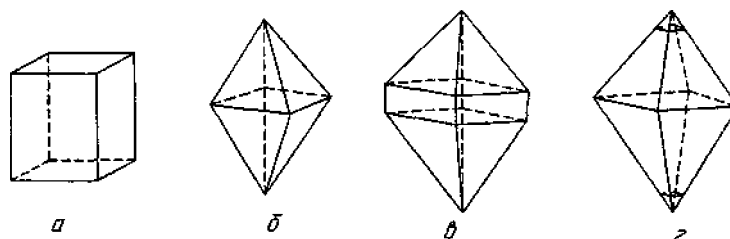


Рис. 1.7. Простые комбинационные формы тетрагональной системы: а – тетрагональная призма; б – тетрагональная бипирамида; в – комбинация призмы и бипирамиды; г – комбинация двух бипирамид

Как уже упоминалось, кристаллы, имеющие комбинационные формы, встречаются часто. Простейшие формы любой кристаллографической системы – призма и пирамида. Куб, например, представляет собой призматическую форму правильной системы, а октаэдр – пирамидальную форму. Некоторые сочетания этих двух форм были показаны на рис. 1.3. Две простые комбинационные формы в тетрагональной системе показаны на рис. 1.7. На рис. 1.7а и б показаны тетрагональные призма и бипирамида соответственно; на рис. 1.7в – тетрагональная призма, ограничиваемая двумя тетрагональными бипирамидами, а на рис. 1.7г – комбинация двух различных тетрагональных бипирамид. Часто случается, что в кристалле имеется группа граней, которые при пересечении образуют ряд параллельных ребер. Такая совокупность граней составляет зону, например на рис. 1.7в четыре призматические грани составляют зону.

Кристаллографическая система вещества до некоторой степени зависит от сложности атомного или молекулярного строения этого вещества. Более 80% кристаллических элементов и очень простые неорганические соединения относятся к правильным и гексагональным системам. По мере того как составляющие молекулы становятся более сложными, образуются орторомбические и моноклинные системы. Около 80% известных кристаллических органических веществ и 60% естественных минералов принадлежат к этим системам.

### 1.3. Кристаллография сахаров

**Форма кристаллов сахарозы.** Кристаллы сахарозы имеют блестящие плоские грани с постоянными углами (рис.1.8). Они относятся к моноклинной системе и характеризуются в пространстве тремя кристаллографическими осями координат  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , условно располагаемыми внутри кристалла. Оси координат служат для определения положения всех граней кристалла.

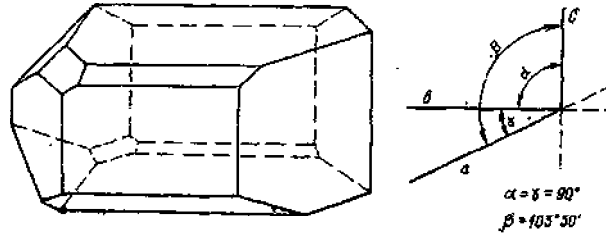


Рис. 1.8. Кристалл дисахарозы

На рис.1.8 ось  $c$  расположена вертикально, ось  $b$  – горизонтально и проходит через кристалл слева направо, а ось  $a$  наклонена вниз от задней грани к передней, т. е. находится под прямым углом к оси  $b$  и под углом  $\beta=103^{\circ}30'$  к оси  $c$ . Осевые углы  $a$  и  $\gamma$  равны  $90^{\circ}$ .

Нормальный кристалл сахарозы, выращенный в чистом растворе, имеет соотношение длины осей  $a:b:c = 1,2595:1,0000:0,8782$ . Такое же соотношение размеров имеет и молекула сахарозы:  $a=1,089$ ;  $b=0,869$ ;  $c=0,777$  нм.

Поверхность кристаллов не влияет на скорость кристаллизации, так как она выражена на единицу поверхности кристаллов, но влияет на общее количество выкристаллизовавшегося сахара. В зависимости от средней массы одного кристалла поверхность его выражается формулой И. А. Кухаренко

$$f = 4,12\sqrt[3]{p^2},$$

где  $f$  – поверхность одного кристалла,  $\text{см}^2$ ;  $p$  – масса кристалла, г.

Сахар, содержащий 5000 шт. кристаллов в 1 г, считается мелким, 3000 шт. – средним и 1500 шт. – крупным. Общая поверхность 1 г кристаллов среднего размера составляет  $59 \text{ см}^2$ . Размеры кристаллов могут увеличиваться не только в результате роста граней, но и благодаря объединению мелких кристаллов в единый конгломерат – образование «друз». Об этом говорит блочная структура ряда кристаллов, наблюдавшаяся при изучении их строения. Это явление называют «слеживаемостью» кристаллов. «Слеживаемость», проявляющаяся в срастаемости кристаллов, обуславливается появлением соединительных мостиков.

Чем мельче сахар, тем больше его поверхность и тем быстрее происходит выкристаллизовывание сахарозы из раствора на поверхность. В тоже время на поверхности мелких кристаллов может задерживаться больше несахаров и качество его, как правило, ниже, чем крупного сахара. Поэтому белый сахар варят на средний и крупный кристалл, а низшие продукты для лучшего обессахаривания – на мелкий. Очень нежелательно в процессе кристаллизации образование очень мелких кристаллов, так называемой муки, которая при центрифугировании затрудняет отделение мелассы и частично проходит вместе с ней, повышая ее чистоту.

**Особенности кристаллизации глюкозы.** Глюкоза в растворах содержит в равновесном состоянии  $\alpha$ - и  $\beta$ -форму. В насыщенных растворах содержится 36...37%  $\alpha$ -формы и 63...64%  $\beta$ -формы глюкозы. Из водных растворов глюкоза кристаллизуется только в  $\alpha$ -форме. В зависимости от температуры и концентрации  $\alpha$ -D-глюкоза может образовывать кристаллы ангидридной и гидратной глюкозы (рис.1.9). Кристаллы ангидридной глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  относятся к ромбической системе и существуют при температурах выше  $50^{\circ}\text{C}$  и концентрациях выше 70% СВ. Кристаллы гидратной глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  относятся к моноклинной системе и существуют при температурах ниже  $43...45^{\circ}\text{C}$  и концентрациях ниже 65,7% СВ. В интервале

температур 43...50°C лежит метастабильная зона и возможно существование обеих форм глюкозы.

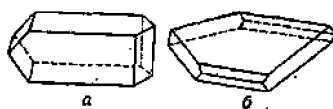


Рис. 1.9. Кристаллы глюкозы: а – ангидридной; б – гидратной

Кроме указанных нормальных форм кристаллов, глюкоза обладает свойствами полиморфизма, т. е. способностью образовывать кристаллы различной формы и размеров в пределах данной системы, так называемые ложные кристаллы (игольчатые, бородавчатые, различные друзы и пр.). Для каждого вида нормальных кристаллов существуют оптимальные пределы температур: для ангидридной – 43...57°C, для гидратной – 35...41°C. В зависимости от условий эти пределы могут быть переменными.

Чем больше поверхность кристаллов, тем больше может выкристаллизоваться на ней глюкозы. Зависимость между поверхностью кристалла ( $f$ , см<sup>2</sup>) и его массой ( $p$ , г) выражается формулой

$$f = 6,68\sqrt[3]{p^2}.$$

Кристаллы глюкозы не достигают больших размеров. Достигнув определенной величины, они дробятся на более мелкие кристаллы. Поэтому скорость кристаллизации глюкозы удобно выражать не на единицу поверхности, а на единицу массы кристаллов (1 г).

#### 1.4. Индексы граней

Все грани кристалла могут быть описаны и численно охарактеризованы через величины соответствующих отрезков на осях. Оси, о которых идет речь, являются кристаллографическими (обычно их три) и выбираются произвольно. Одна или некоторые из этих осей могут быть осями симметрии или параллельными им, но кристаллографическими осями могут служить и три ребра кристалла. Простейшим вариантом является взаимная перпендикулярность осей, однако это не всегда осуществимо. Для описания некоторых кристаллов требуется выбирать четыре оси.

Если, например, мы условились в выборе трех кристаллографических осей, то плоскость, наклонная ко всем трем осям, выбирается в качестве стандартной или параметрической плоскости. Иногда в качестве параметрической плоскости можно выбрать одну из граней кристалла. Отрезки  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , отсекаемые этой гранью на кристаллографических осях  $x$ ,  $y$  и  $z$ , называются параметрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Отношение параметров  $a:b$  и  $b:c$  называются осевыми отношениями. Для удобства величины параметров сводятся до таких размеров, чтобы значение  $b$  стало равным единице.

Принято обозначать грани кристалла индексами  $h$ ,  $k$  и  $l$ , определяемые таким образом:

$$h = \frac{a}{X}, \quad k = \frac{b}{Y} \quad \text{и} \quad l = \frac{c}{Z}.$$

Для параметрической плоскости отрезки  $X$ ,  $Y$ , и  $Z$ , отсекаемые гранью на кристаллографических осях, являются параметрами  $a$ ,  $b$  и  $c$ . Следовательно, индексы  $h$ ,  $k$  и  $l$  будут соответствовать  $a/a$ ,  $b/b$  и  $c/c$ , т. е. 1, 1 и 1. Обычно индексы записываются условно (111). Индексы для других граней кристалла вычисляются через значения соответствующих отрезков  $ta$ ,  $nb$  и  $pc$ , где  $t$ ,  $n$  и  $p$  – малые целые числа или бесконечность.

Методика размещения индексов граней показана на рис.1.10, где на осях  $x$ ,  $y$  и  $z$  отложены равные отрезки. Параметрическая плоскость  $ABC$  с отсекаемыми отрезками  $OA=a$ ,  $OB=b$  и  $OC=c$  имеет индексы (111). Плоскость  $DEF$  имеет отсекаемые на осях отрезки  $X=OD=2a$ ,  $Y=OE=3b$  и  $Z=OF=3c$ . Таким образом, индексы на этой грани могут быть вычислены следующим образом: