

О ВЛИЯНИИ РЕЖИМНЫХ ФАКТОРОВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ФОРМЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ КРИВОЙ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САХАРА

Использование кинетических уравнений [5] процессов кристаллизации сахара для проектирования оборудования и выяснения оптимальных условий его работы в первую очередь зависит от возможности произвести аналитический расчет кинетических констант процесса, а также от выяснения их физико-химической природы. Для расчета постоянной времени Θ процесса кристаллизации сахара в уфельных вакуум-аппаратах [4] и кристаллизаторах с охлаждением [5] предложены аналитические расчетные зависимости, полученные на основе анализа уравнений материального и теплового баланса. Что касается второй кинетической константы — коэффициента формы n , то в результате обработки опытных данных для уфельных вакуум-аппаратов была получена графическая зависимость $n = f(Db_y)$ с ограничениями по n в интервале $0,5 \leq n \leq 1,0$ [4]. Дальнейшие исследования [6] показали, что пределы изменения n находятся в интервале $0 < n < \infty$, причем обобщение опытных S-образных кривых роста твердой фазы в уфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах достигается при значениях $n > 1,0$. С целью выявления факторов, влияющих на изменение коэффициента формы n , на учебно-опытном заводе кафедры технологии производства сахаристых веществ КТИПП группой динамики тепловых процессов были проведены лабораторные исследования по кинетике кристаллизации сахарозы.

Для сокращения возможного числа переменных, влияющих на n , исследовалась кинетика кристаллизации сахара только из растворов практически чистой сахарозы (Дб.-100 ед.). При этом учитывалось, что по кинетике кристаллизации сахара из нечистых сахарных растворов уже накоплен значительный экспериментальный материал [1]. В процессе лабораторных экспериментов исследовалось влияние на коэффициент формы следующих параметров: начального пересыщения n , следовательно, концентрации уфеля, начальной температуры и скорости охлаждения. Опыты проводились для двух начальных значений температуры — 75 и 65°C при различных начальных пересыщениях раствора, изменяющихся в диапазоне от 1,03 до 1,16. Скорость охлаждения кристаллизующейся массы в процессе эксперимента поддерживалась постоянной и равной одному из следующих значений 4,8, 12 и 18 град/час. Постоянство скорости охлаждения при проведении опыта облегчало возможность сравнения результатов, получаемых при различных значениях скорости охлаждения, по сравнению с тем случаем, когда скорость охлаждения меняется в процессе эксперимента. Лабораторная установка состояла из лабораторного кристаллизатора с электроприводом и термостата ТС-15. Лабораторный кристаллизатор представлял собой трехсекционную мешалку корытообразного вида с закрепленными на валу мешательными лопастями. Полная емкость кристаллизатора 8,8 л (крайние секции — по 3,5 л, средняя — 1,8 л), полезная — 8,0 л (крайние секции — по 3,2 л, средняя — 1,4 л). Для охлаждения или нагрева уфеля кристаллизатор был снабжен водяной рубашкой.

Чистые сахарные растворы с определенным коэффициентом пересыщения готовились в количестве от 3,5 до 5,0 л (с учетом числа используемых в опыте секций кристаллизатора) из сахарного песка. Концентрация приготавливаемых растворов в зависимости от выбранной величины начального пересыщения колебалась от 78,2 до 80,2% СВ при начальной температуре 75°C и от 76,1 до 78,2% СВ — при температуре 65°C.

Для температуры 75° С смешиваемое количество сахара и воды определялось по расчету 76—75%-ной концентрации раствора для более быстрого растворения сахара в воде с учетом испарения части воды, так как раствор готовился в открытой эмалированной посуде, помещенной в кипящую водяную баню. Температура раствора при этом составляла 81—83° С. Для начальной температуры 70° С смешиваемые количества сахара и воды определялись из расчета получения раствора 73—74%-ной концентрации. Полное растворение кристаллов контролировалось с помощью микроскопа М-9 при 56-кратном увеличении отбираемых проб раствора. После растворения кристаллов испарение воды из раствора продолжалось еще некоторое время до получения в растворе необходимой концентрации сухих веществ. Этот период времени каждые 15 мин посредством рефрактометрированием определялось содержание сухих веществ в растворе. По получению заданной концентрации раствор быстро переливали в подогретый до температуры раствора кристаллизатор и начинали охлаждение с заранее принятой скоростью. При достижении раствором температуры 75 или 65° С в кристаллизатор вводили затравку. Для этого помещенную в бюкс навеску сахарной пудры размешивали тем же раствором при температуре 75 или 65° С и выливали в мешалку через отверстие в крышке кристаллизатора. В качестве сахарной пудры использовалась пудра, в 1 г которой содержалось 45,0 млн. кристаллов.

В процессе эксперимента через каждые 15 мин измерялись параметры, характеризующие температурный режим установки: температура утфеля (t_y), температура охлаждающей жидкости в водяной рубашке кристаллизатора (t_{ox}) и температура жидкости в термостате (t_T). Температура утфеля измерялась термометрами со шкалой 0—50 и 50—100° С и ценой деления 0,1°. Температура воды в водяной рубашке термометром со шкалой 0—100° С и ценой деления 0,5°, а температура в термостате — термометром со шкалой 0—100° С и ценой деления 1°. Постоянство скорости охлаждения кристаллизующейся массы поддерживалось вручную изменением расхода водопроводной воды, поступающей в холодильник термостата. Кроме того, во время опыта через каждые 45—60 мин проводился отбор проб кристаллизующейся массы. Межкристалльный раствор отделялся от утфеля продавливанием через двойное батистовое полотно. Полученные таким образом пробы утфеля и межкристалльного раствора анализировались с помощью сахариметра СУ-1 на содержание сахара по методике, описанной в действующем руководстве [2]. Хотя в большинстве опытов содержание сахара в утфеле почти не изменялось, определение этой величины в результате анализов было вызвано необходимостью получения достаточно точных результатов при расчете содержания кристаллов в утфеле.

Для контроля достоверности получаемых при анализах результатов параллельно определялось с помощью лабораторного рефрактометра РЛ содержание сухих веществ в утфеле и межкристалльном растворе, а часть пробы межкристалльного раствора дополнительно подвергалась непосредственному рефрактометрированию. В конце опыта, когда температура утфеля достигала 40—30° С, отбирали конечную пробу для анализа.

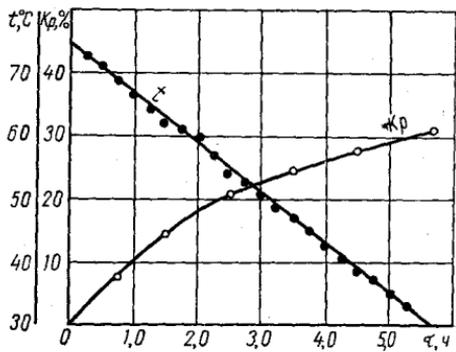


Рис. 1. Опытные кривые изменения температуры утфеля и содержания кристаллов в утфеле в процессе кристаллизации.

На рис. 1 представлены данные одного из опытов (№ 9) по измерению температурного режима и изменению технологических величин в процессе опыта.

Обработка опытных данных, полученных в результате описанных выше экспериментальных исследований, велась по известной методике [4] в логариф-

мических координатах $2,31 \lg \frac{K\rho_m}{K\rho_m - K\rho} - \tau$. В этих координатах числен-

ное значение константы n определяется как значение углового коэффициента прямой, усредняющей опытные данные. Рассмотрим, на основании полученных при обработке опытных данных результатов, влияние различных факторов на кинетические константы.

Влияние скорости охлаждения кристаллизующейся массы.

Жвирблианским и сотрудниками [1] было установлено, что утфели в пределах времени кристаллизации могут охлаждаться по различным кривым: вогнутой,

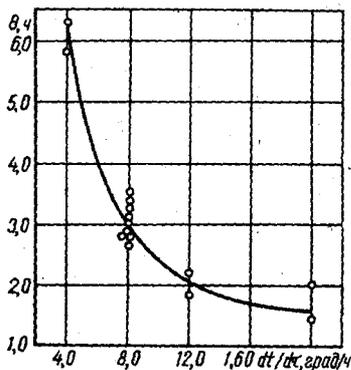


Рис. 2. График зависимости между постоянной времени процесса кристаллизации и скоростью охлаждения.

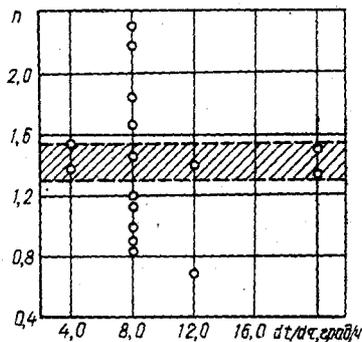


Рис. 3. Результаты обработки опытных данных, представленные в координатах коэффициент формы — скорость охлаждения.

выпуклой, прямой и комбинированной линиям. Теми же авторами отмечается, что для утфелей высокой доброкачественности более целесообразным является охлаждение по вогнутой температурной кривой, так как в этом случае в начале процесса при более высоких температурах создаются лучшие условия для интенсивного роста кристаллов. Опыты, описанные выше, были проведены при постоянной скорости охлаждения. Такая методика эксперимента была выбрана по двум причинам: во-первых, для того, чтобы исключить влияние формы кривой на результаты обработки опытных данных, во-вторых, из-за трудности воспроизведения температурной кривой одной и той же формы. Отметим также, что среднеинтегральная скорость охлаждения кристаллизующейся массы на каком-то отрезке времени зависит не от формы температурной кривой, а от значений температуры в конечных точках временного отрезка. Кроме того, утверждение авторов [1] о целесообразности применения вогнутой температурной кривой охлаждения при кристаллизации утфелей высокой доброкачественности не распространяется на все случаи кристаллизации методом охлаждения. Действительно, в случае малых начальных коэффициентов пересыщения процесс кристаллообразования малоинтенсивен и образующаяся поверхность кристаллизации сравнительно мала. В этих условиях интенсивное охлаждение утфеля в первый

период эксперимента будет опережать скорость роста кристаллов, что приведет к росту пересыщения, а затем и к образованию вторичных кристаллов.

Ранее [5] было доказано теоретически и подтверждено с помощью обработки экспериментальных данных ряда исследователей, что постоянная времени Θ процесса кристаллизации является функцией параллельно протекающих процессов теплообмена и, в частности, скорости охлаждения. На рис. 2 представлена усредняющая функциональная кривая $\Theta = f(dt/d\tau)$, построенная по результатам обработки опытных данных при начальной температуре процесса охлаждения

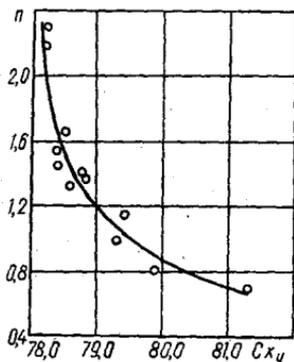


Рис. 4. График зависимости между коэффициентом формы и содержанием сахара в утфеле.

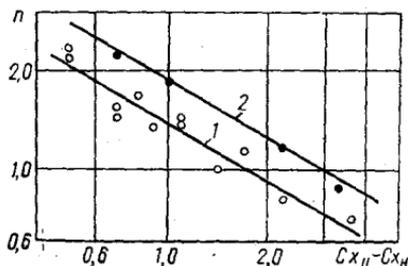


Рис. 5. График зависимости коэффициента формы от содержания сахара в утфеле: 1 — для начальной температуры 75° С; 2 — для начальной температуры 65° С.

75°С. Кривая $\Theta = f(dt/d\tau)$ подтверждает полученные ранее соотношения. Разброс точек объясняется различными значениями концентрации утфеля и коэффициента пересыщения в момент времени $\tau = 0$.

Для выяснения влияния скорости охлаждения на коэффициент формы кинетической кривой n результаты обработки опытных данных представлены в координатах $n - \frac{dt}{d\tau}$ (рис. 3). Как видно из рис. 3 между коэффициентом формы кинетической кривой и скоростью охлаждения нет видимой функциональной связи. Так, при скорости охлаждения 8° С/ч изменение коэффициента формы практически охватывает весь полученный в опытах диапазон изменения n (от 0,8 до 2,3). Кроме того, в зоне изменения n от 1,3 до 1,55 находятся опытные точки, полученные при всех использованных в опытах скоростях охлаждения. Отметим также, что большинство точек, находящихся в указанной зоне, характеризуется близкими по значениям величинами содержания сахара в утфеле (78,4—78,8%). Последнее указывает на влияние этого параметра на величину коэффициента формы кинетической кривой.

Влияние содержания сахара в утфеле. При кристаллизации чистых сахарных растворов методом охлаждения содержание сахара (C_{xy}) в утфеле однозначно определяет начальное пересыщение раствора при известной начальной температуре охлаждения. Таким образом, выяснение влияния содержания сахара в утфеле на константу n и выяснение влияния начального пересыщения на эту же константу является одной и той же задачей. Для решения этой задачи результаты обработки опытных данных при начальной температуре охлаждения 75° С представлены в координатах $n - C_{xy}$ (рис. 4). Как видно из рис. 4, между содер-

жанием сахара в utfеле и коэффициентом формы кинетической кривой существует четкая функциональная связь: коэффициент формы обратно пропорционален C_{xy} .

Характер усредняющей функциональной кривой на рис. 4 дает возможность предположить, что уравнение связи между n и C_{xy} может быть выражено в следующем виде:

$$n = \left(\frac{A}{C_{xy} - C_{x_n}} \right)^m, \quad (1)$$

где C_{x_n} — содержание сахара в насыщенном растворе при начальной температуре охлаждения, %; A , m — постоянные величины.

• Для определения численных значений постоянных A и m результаты обработки опытных данных при начальной температуре охлаждения 75°C представлены на рис. 5 (прямая 1) в координатах $\lg n - \lg(C_{xy} - C_{x_n})$. В этих координатах уравнение (1) будет уравнением прямой линии с угловым коэффициентом m . Постоянная A может быть определена как точка пересечения обобщающей прямой с линией, параллельной оси абсцисс, для которой $n = 1$.

После определения численных значений постоянных A и m уравнение (1) примет вид

$$n = \left(\frac{1,7}{C_{xy} - 77,66} \right)^{0,58}. \quad (2)$$

Влияние начальной температуры охлаждения. Для выяснения влияния начальной температуры охлаждения на рис. 5 нанесены точки, полученные в результате обработки опытных данных при начальной температуре охлаждения 65°C . Как видно из рис. 5, усредняющая эти точки прямая 2 параллельна прямой 1, т. е. имеет одинаковые с последней значения углового коэффициента m .

После определения численных значений постоянных A и m уравнение (1) в этом случае примет вид

$$n = \left(\frac{2,9}{C_{xy} - 75,51} \right)^{0,58}. \quad (3)$$

Сравнение уравнений (2) и (3) и прямых 1 и 2 на рис. 5 показывает, что с уменьшением температуры при одинаковых значениях содержания сахара в utfеле происходит увеличение коэффициента формы n кинетической кривой.

Литература

1. Ж в и р б л я н с к и й Ю. М. и др. Лабораторные исследования получения кристаллического сахара без варки utfелей. Труды ЦИНС. Вып. 2. М., Гизлегпищепром, 1953.
2. Руководство по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства (ЦИНС). М., Пищепромиздат, 1961.
3. С и р е н к о С. И., Б а ж а л И. Г. Термодинамическое уравнение зарождения центров кристаллизации сахарозы. — В сб.: «Пищевая промышленность». Вып. 4. К., «Техника», 1966.
4. С к р и п к о И. С., П о п о в В. Д. Уравнение для расчета времени кристаллизации в вакуум-аппаратах. — «Сахарная промышленность», 1963, № 1.
5. Т р е г у б В. Г., П о п о в В. Д. Кинетика роста содержания кристаллов в utfеле при кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением. — «Сахарная промышленность», 1968, № 1.