

CUKROVARNICKÁ TECHNOLOGIE – DÍL XIX.

Krystalizace cukru – rychlost krystalizace

SUGAR TECHNOLOGY – PART XIX: SUGAR CRYSTALLIZATION – CRYSTALLIZATION RATE

Zdeněk Bubník, Svatopluk Henke, Simona Gillarová, Pavel Kadlec, Evžen Šárka, Vladimír Pour
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Krystalizační rychlost

Krystalizační rychlost může být definována několika způsoby (1–4):

a) Lineární krystalizační rychlost v_L ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$v_L = \frac{dL}{d\tau} \quad (1)$$

kde L je charakteristický lineární rozměr krystalu, τ je čas. Jako charakteristický lineární rozměr jsou voleny nejčastěji délka krystalu, průměr ekvivalentní koule a v cukrovarnictví velikost oka síta.

b) Hmotová krystalizační rychlost v_m ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

$$v_m = \frac{dm}{d\tau} \quad (2)$$

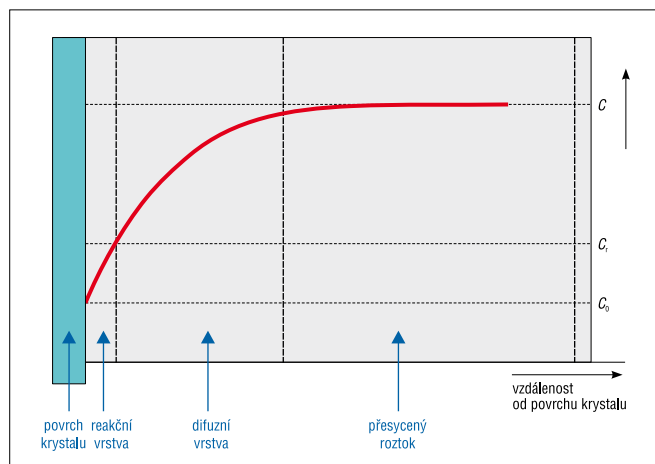
kde m je hmotnost.

c) Často se vztahuje hmotová krystalizační rychlost na jednotku plochy krystalu:

$$v_k = \frac{\dot{m}}{A} = \frac{dm}{A \cdot d\tau} \quad (3)$$

kde v_k je krystalizační rychlost ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), A je krystalizační plocha (m^2).

Obr. 1. Schéma koncentračního spádu u povrchu rostoucího krystalu



c – koncentrace roztoku v celém objemu, c_i – koncentrace roztoku na rozhraní difuzní a reakční vrstvy a c_0 – koncentrace u povrchu krystalu

Pro vzájemný přepočet krystalizačních rychlostí a dále i pro bilance a jiné výpočty je nutno definovat tvarové faktory:

a) Povrchový tvarový faktor k_p :

$$A = k_p \cdot L^2 \quad (4)$$

b) Objemový tvarový faktor k_v :

$$V = k_v \cdot L^3 \quad (5)$$

nebo

$$m = \rho k_v \cdot L^3 \quad (6)$$

kde V je objem krystalu a ρ je hustota krystalů.

c) Celkový tvarový faktor

$$k_c = \frac{k_v}{k_p} \quad (7)$$

d) V cukrovarnictví je uváděn faktor K :

$$A = K \cdot m^{2/3} \quad (8)$$

Jednoduchou úpravou uvedených definičních vztahů dostaneme rovnici pro přepočet lineární a hmotové rychlosti:

$$v_m = \frac{3 v_L \cdot \rho \cdot A \cdot k_v}{k_p} \quad (9)$$

Měřením rozsáhlého souboru krystalů z různých českých cukrovarů dostali Bubník a Kadlec průměrné hodnoty: $k_v = 0,750$, $k_p = 5,02$ a $K = 4,47 \text{ mm}^2 \cdot \text{mg}^{-2/3}$.

Aplikace tvarových faktorů:

a) Pro plochu krystalu A (mm^2): $A = 5,02 \cdot L^2$,
kde L je lineární rozměr (mm).

b) Pro hmotnost krystalu m (mg): $m = 1,19 \cdot L^3$.

c) Pro počet krystalů v hmotnostní jednotce krystalizátu N (kg^{-1}):
 $N = 8,4 \cdot 10^5 \cdot L^{-3}$.

d) Pro plochu povrchu hmotnostní jednotky krystalizátu A_m ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$): $A_m = 4,21 \cdot L^{-1}$.

e) Pro přepočet krystalizačních rychlostí: $v = 711 \cdot v_L$.

Krystalizační rychlosti jsou uvedeny v jednotkách: v ($\text{g}(\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$) a L ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$).

Teorie růstu krystalů z roztoků

Pro růst krystalů sacharosu z roztoku je nejčastěji aplikována difúzní teorie, vycházející z existence povrchové difúzní vrstvy a reakční vrstvy na povrchu krystalu. Schematicky je tato představa zobrazena na obr. 1. včetně koncentračního gradientu u povrchu krystalu. Průběh krystalizačního procesu se skládá z následujících fází:

- Transport molekul sacharosu z roztoku k difúzní vrstvě.
- Difuze molekul sacharosu difúzní vrstvou.
- Povrchová difuze molekul na povrchu krystalu (v tzv. reakční vrstvě) a zařazení do krystalové mřížky.
- Difuze necukrů od povrchu krystalu do roztoku.

Difuze molekul může být popsána Fickovým zákonem:

$$\frac{dm}{d\tau} = A \cdot k_d (c - c_r) \quad (10),$$

kde k_d je konstanta ($k_d = D/\delta$), D – difúzní koeficient, δ – tloušťka difúzní vrstvy, c – koncentrace roztoku v celém objemu, c_r – koncentrace roztoku na rozhraní difúzní a reakční vrstvy.

Zařazení molekul do krystalové mřížky (tj. povrchová reakce) může být popsáno rovnicí:

$$\frac{dm}{d\tau} = k_r (c_r - c_0)^r \quad (11),$$

kde k_r je rychlostní konstanta povrchové reakce, c_0 je koncentrace u povrchu krystalu, tj. koncentrace nasyceného roztoku, r je reakční řád povrchové reakce.

V ustáleném stavu probíhají obě reakce stejnou rychlostí. Pokud reakční řád povrchové reakce je roven 1, což většinou platí u roztoků sacharosu, můžeme z obou rovnic eliminovat těžko měřitelnou koncentraci c_r . Výsledná rovnice pak má tvar:

$$v = \frac{dm}{d\tau \cdot A} = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} k_d (c - c_0) \quad (12),$$

rovnice se často uvádí v zjednodušeném tvaru:

$$v = K(Kp - 1) \quad (13),$$

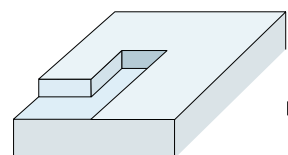
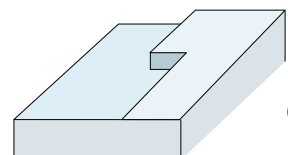
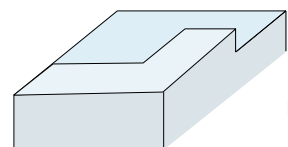
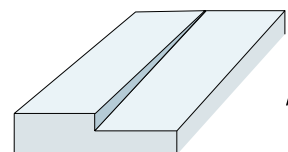
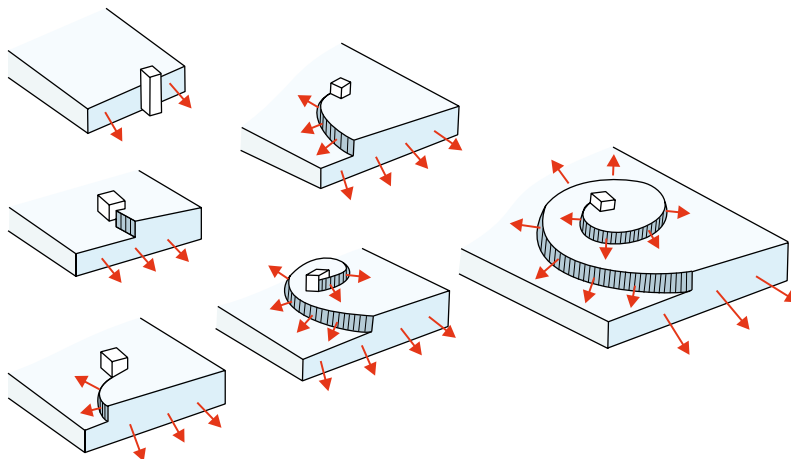
kde K je krystalizační konstanta obsahující vlivy obou dějů (difuze i povrchové reakce), rozdíl $Kp - 1$ je hnací síla vyjádřená pomocí koeficientu přesycení Kp .

Pokud je $k_d \geq k_r$, pak $v = k_r \cdot (c - c_0)$ a děj je řízen povrchovou reakcí, pokud je $k_r \geq k_d$, pak $v = k_d \cdot (c - c_0)$ a děj je řízen difúzí.

Mechanismus růstu krystalů

Povrch rostoucího krystalu není hladký, ale obsahuje určité poruchy, které se stávají zdrojem dalšího růstu jako energeticky nejvýhodnější místa k ukládání krystalů. Uvedený růst probíhá ve spirálách (obr. 2.).

Obr. 2. Spirálový růst krystalů



Vlivy na krystalizační rychlost

Krystalizační rychlost je ovlivněna celou řadou faktorů. Základní přehled je uveden na obr. 3., kde plnými čarami jsou spojeny krystalizační rychlosti s jednotlivými veličinami a čárkovanými čarami jsou vyznačeny i vzájemné vztahy jednotlivých veličin.

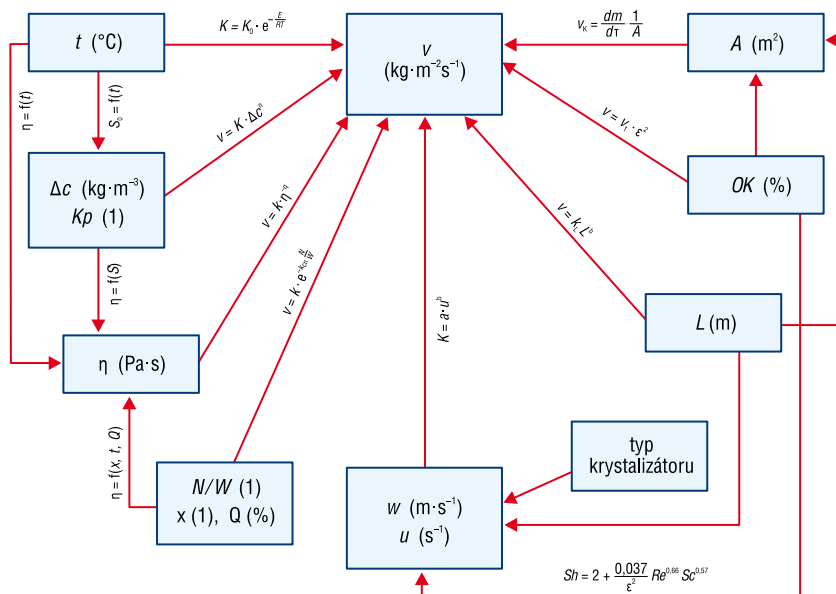
a) **Přesycení:** Závislost vychází z rovnice difúzní teorie uvedené v předchozím textu. Pro čisté cukerné roztoky je lineární, pro technické roztoky může při vyšších přesyceních dojít k tak výraznému nárůstu viskozity, že vlivem zpomalení difuze dochází i k poklesu krystalizační rychlosti (obr. 4.), příp. jejímu zastavení. Výsledkem je tuhý roztok dané látky, tj. amorfni forma.

b) **Teplota:** Závislost krystalizační konstanty K podle Arrheniovy rovnice, krystalizační rychlost stoupá exponenciálně se stoupající teplotou.

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14),$$

kde K_0 je konstanta, E je aktivační energie, R plynová konstanta a T absolutní teplota.

Obr. 3. Přehled parametrů ovlivňujících krystalizační rychlost



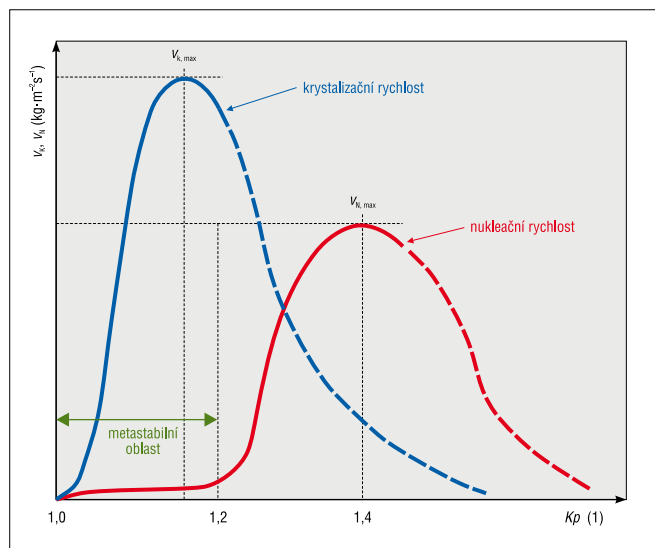
- c) **Viskozita:** Viskozita stoupá exponenciálně se stoupající sušinou roztoku a tato závislost je ještě výraznější u přesycených roztoků; se stoupající viskozitou klesá difuze a tím i krystalizační rychlost. Vztah mezi krystalizační rychlostí a viskozitou je možno popsat jednoduchým vztahem:

$$v = \frac{k}{\eta^q} \quad (15),$$

kde η je dynamická viskozita, k je koeficient a q exponent dosahující hodnoty 2 a výše.

- d) **Rozpuštěné nečistoty – necukry:** Obecně platí, že se stoupajícím obsahem necukrů, tj. s klesající čistotou výrazně klesá i krystalizační rychlost. To způsobuje, že doba krystalizace např. zadinových cukrovin je několikanásobně delší než u těžké šťávy nebo u bílých cukrovin. Závislost krystalizační rychlosti na obsahu necukrů je tedy exponenciální s klesající tendencí, což může být popsáno např. vztahem:

Obr. 4. Závislost krystalizační a nukleační rychlosti na přesycení



$$v = k \cdot e^{-k_{cn} \frac{N}{W}} \quad (16),$$

kde k je konstanta, k_{cn} koeficient vyjadřující míru zpomalení krystalizační rychlosti (Bubník a Kadlec stanovili u českých cukerných roztoků hodnotu 1,52).

- e) **Vzájemná rychlost krystalů a roztoku (rychlost obtékání):** Vlivem rychlosti krystalů se mění tloušťka difuzní vrstvy. Tím se mění i doba potřebná k difuzi molekul ke krystalu a následně i krystalizační rychlost. S rostoucí rychlostí pohybu krystalů roste tedy i krystalizační rychlost. Tento jev má ovšem určité omezení – při nárůstu rychlosti pohybu roste krystalizační rychlost jen do určité hodnoty a pak už se nemění. To je spojeno s dosažením minimální hodnoty tloušťky difuzní vrstvy. Popis vlivu obtékání je popsán společně s dalšími jevy v kritériální Froesslingově rovnici:

$$Sh = 2 + 0,037 \epsilon^{-2} \cdot Re^{0,66} \cdot Sc^{0,57} \quad (17),$$

kde Sh je Sherwoodovo kritérium, ϵ mezerovitost (reprezentuje obsah krystalů v cukrovině), Re Reynoldsovo kritérium (obsahuje rychlost obtékání), Sc Schmidtovo kritérium.

- f) **Intenzita míchání:** Tento vliv by bylo možno zařadit do předchozí skupiny. Z hlediska energetiky je důležitý jev uvedený v předchozím odstavci, že intenzifikace procesu krystalizace zavedením míchadel má omezení. To je důležité brát do úvahy při návrhu či rekonstrukcích varen cukrovarů. Závislost na intenzitě míchání bývá popisována vztahem:

$$K = k \cdot u^{2/3} \quad (18),$$

kde K je krystalizační konstanta, k koeficient, u frekvence otáčení míchadla.

- g) **Velikost krystalů:** Tento jev byl objeven u kontinuálních krystalizátorů a popsán tzv. Bransomovou rovnicí:

$$v_L = k_L \cdot L^b \quad (19),$$

kde v_L je lineární krystalizační rychlost, L charakteristický lineární rozměr, b koeficient vyjadřující vliv velikosti krystalu (z literatury 0,6 – 0,8), k_L – rychlostní konstanta.

- h) **Obsah krystalů:** Obsah krystalů působí nepřímo tak, že snižuje pohyblivost krystalů v cukrovině, případně při vysokých obsazích krystalů nad 50 % dochází k nevyužití veškeré krystalizační plochy. Závislost krystalizační rychlosti na obsahu krystalů je popsána např. ve Froesslingově rovnici, případně vztahem podle Wagnerowského:

$$v = v_1 \epsilon^2 \quad (20),$$

kde v je krystalizační rychlost v cukrovině, v_1 krystalizační rychlost pro 1 samostatný krystal a ϵ mezerovitost.

- i) **Krystalizační zařízení:** Tento vliv je dán zejména konstrukcí míchadel a celkovou hydrodynamikou v aparátu.

Jak je vidět z předchozího rozboru, je situace při krystalizaci zejména technických cukrovin velmi komplikovaná a náleží

obecně platný vztah zahrnující všechny uvedené vlivy je téměř neproveditelné. Mnohem větší praktický význam mají výsledky, jež byly odvozeny pro určitý typ procesu či aparátu a modelují podmínky v průmyslových aparátech. Jedním z takových výsledků je práce provedená na Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT (nyní Ústav sacharidů a cereálií). Pro rozsah teplot 40–80 °C, koeficient přesycení 1,0–1,2 a poměr necukrů $N/W = 0–3$, byly vyhodnoceny následující rovnice:

Krystalizační konstanta je funkcí teploty a obsahu necukrů:

$$K = K_t \cdot K_N \quad (21)$$

kde koeficienty K_t a K_N jsou vyjádřeny rovnicemi:

$$K_t = k_0 \cdot e^{-k_{t0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+T'} \right)} \quad (22),$$

$$K_N = e^{-k_{cn} \frac{N}{W}} \quad (23).$$

Pomocí krystalizačních testů simulujících podmínky průmyslových zrníčů byly získány pro technické roztoky z různých českých cukrovarů hodnoty: $k_0 = 0,02356$, $k_{t0} = 6796,2$ a $k_{cn} = 1,52$.

Literatura

1. HENKE, S. ET AL.: *Technologie cukru*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2024.
2. KADLEC, P. ET AL.: *Přednášky z Technologie cukru pro bakalářské a magisterské studium*. Praha: FPBT VŠCHT, 2022.
3. KADLEC, P.: Technologie cukru. In KADLEC, P.; MELZUCH, K.; VOLDŘICH, M. (ED). ET AL.: *Technologie potravin – Přehled tradičních potravinářských výroby*. Ostrava: KEY Publishing, 2012, s. 429–448.
4. BUBNÍK, Z.: Základy krystalizace. In BUBNÍK, Z. ET AL.: *Nové směry v technologii cukru*. Praha: VŠCHT a VUC, 2006.

