

بهره‌گیری از آنالیز تصویری و معادلات روزین-راملر برای ارزیابی کمی هسته‌های اولیه تبلور شکر

جواد محبی^{۱*}، علی اصغر اعلم‌الهدی^۲، فیروز مطلوبی مقدم^۲ و سیروس نیری^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۲. استادیار، مرکز تحقیقات آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳. استاد گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۴. کارشناس ارشد، مدیر بخش صنعت، کشت و صنعت حکیم فارابی خوزستان

(تاریخ دریافت: ۹۲/۸/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۱۷)

چکیده

دسترسی به اندازه یکسان بلورهای شکر بزرگ‌ترین چالش در افزایش بهره‌وری و راندمان تولید شکر است. دلیل اصلی تفاوت اندازه بلورهای شکر ضریب تغییرات اندازه هسته اولیه، سرعت لحظه‌ای رشد و اندازه نهایی حاصل از رشد بلوری است که توزیع اندازه رشد بلور (GRD) نامیده می‌شود. هسته‌های اولیه ساخته شده دارای تفاوت اندازه می‌باشند که با فاکتور ضریب تغییرات (CV) بیان می‌شود. اگر اندازه سرعت رشد هسته‌های بلوری اولیه در محلول اصلی نزدیک‌تر و همسان‌تر باشد نهایتاً بلورهای تولید شده از محلول، هم اندازه‌تر شده و منجر به CV بهتر می‌گردد. در این مقاله به بررسی تاثیر نوع هسته اولیه در چگونگی پیشرفت تبلور در فرآیند استحصال شکر پرداخته شده و توزیع اندازه رشد بلورها در محلول در سه نوع هسته اولیه تشکیل شده به روش (دوغاب (انحلالی)، آسیابی و پودر شکر) در شرایط فوق اشباعیت و دمای کنترل شده و در درجه خلوص‌های متفاوت مطالعه شد. توزیع اندازه بلور سه نوع هسته اولیه با آنالیز میکروسکوپی مورد اندازه‌گیری و مقایسه قرار گرفت. میزان ضریب تغییرات برای هسته‌های انحلالی، آسیابی و پودر شکر در محلول اولیه تصفیه شکر به ترتیب برابر ۰/۲۸، ۰/۳۱ و ۰/۳۶ و برای تولید شکر خام از شربت غلیظ نیشکر (سیروپ) به ترتیب برابر ۰/۲۹، ۰/۳۳ و ۰/۴۱ می‌باشد. هم‌چنین میزان ضریب یکنواختی در تصفیه شکر برای سه نوع هسته انحلالی، آسیابی و پودر شکر به ترتیب برابر ۵/۴۶، ۵/۲۲ و ۴/۳۹ به دست آمد و برای تبلور شکر خام از شربت غلیظ نیشکر به ترتیب برابر ۶/۰۰، ۵/۲۵ و ۳/۳۸ می‌باشد. بنابراین هسته انحلالی از نظر هم‌ریختی بلور نتایج بهتری به دست داد.

واژه‌های کلیدی: تبلور، توزیع اندازه ذرات، ضریب توزیع، ضریب یکنواختی، هسته‌های اولیه، پیشینه متداول رشد بلور.

۱- مقدمه

خلوص محلول شکر، دمای پن، میزان تهییج، اندازه بلور، رابطه را به صورت زیر اصلاح کرد:

$$G = K_G * (ss - b) \quad \text{معادله ۲:}$$

که در آن b ثابت است که براساس اطلاعاتی که بعداً توسط ایشان ارائه شد در این تحقیق نیز برابر $1/0.1$ در نظر گرفته شد [۴].

۱-۲- توزیع اندازه رشد بلور

هسته‌های بلوری یکسان در فوق اشباعیت ثابت سرعت رشد ثابت و منحصر به اندازه هسته دارد. اما برای اندازه هسته‌های متفاوت میزان رشد نیز متفاوت است. بنابراین هسته‌های هم اندازه سرعت رشد یکسان و متناسب با اندازه خود را خواهند داشت. تئوری جابجایی پیچی بورتون و همکاران نشان می‌دهد که سرعت رشد متناسب با میزان جابجایی‌های پیچی در سطح بلور است [۵]. بنابر این نظریه، بلورهای با جابجایی پیچی بیشتر در سطح بلور، دارای سرعت رشد بیشتر و بلورهای با جابجایی‌های پیچی کمتر، دارای سرعت رشد پایین می‌باشند. هم‌چنین تاثیر سفتی سطحی در رشد بلور سوال مهمی را در ذهن محققین ایجاد نموده است. تحقیقات پانتارکس و فلود بر روی شکر نشان داده است که سفتی سطح بلور دلیلی بر ایجاد پدیده تفاوت اندازه رشد (GRD) می‌باشد. مطالعات فریرا و همکاران نشان داد که سفتی سطح بلور همانند میزان بالای ناخالصی بر رشد بلور تاثیر می‌گذارد [۶،۷،۸].

بلورهای شکر هرکدام سرعت رشد منحصر به خود را دارند که بیشتر به اندازه بلور وابسته است، بنابراین بلورهای شکر محدوده وسیعی از اندازه سرعت رشد را نشان می‌دهند که باعث افزایش پراکندگی اندازه بلورها می‌شود، به طوری که حتی برای بلورهای با اندازه اولیه یکسان نیز اتفاق می‌افتد. به این پدیده تفاوت یا توزیع اندازه رشد بلور گفته می‌شود. تفاوت اندازه رشد باعث افزایش میزان پراکندگی اندازه بلورهای شکر و بنابراین ضریب تغییرات اندازه بلورها می‌گردد. توزیع اندازه رشد بلورها بیشتر به مرحله جذب ساکاروز در سطح بلور بستگی دارد و به مرحله نفوذ از محلول به سمت بلور بستگی کمتری دارد [۹]. سه ویژگی سطح بلور (میزان جابجایی بلور، کشش شبکه بلوری، میزان سفتی سطح بلور) خاستگاه پدیده تفاوت اندازه

شکر از جمله نیازهای مهم غذایی بشر است. مصرف مستقیم غذایی، افزودنی‌های خوراکی، مواد اولیه بسیاری از تولیدات غذایی، اهمیت شکر را به خوبی نشان می‌دهد. بنابراین توجه به افزایش کمیت و کیفیت تولید آن به خوبی قابل فهم می‌باشد. تولید شکر از شربت نیشکر براساس سازوکار تبلور صورت می‌گیرد که محلول باقیمانده آن ملاس نامیده می‌شود. تبلور شکر شامل بارگیری اولیه راکتور تبلور، تغلیظ شربت شکر تا حد اشباع و دانه زنی برای تولید شکر می‌باشد. برای دسترسی به بیشترین میزان استحصال شکر مطالعه و بررسی توزیع اندازه، ضریب تراکم و هم اندازه‌گی بلورها ضروری است که در کارکرد و راندمان جداسازی توسط سانتریفوژ بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بهترین و موثرترین روش برای دستیابی به توزیع اندازه بلور (CSD) پایین، تزریق هسته‌های اولیه با اندازه همسان به پخت برای تولید بلورهای هم اندازه است [۱]. تاثیر گذاری این عامل در میزان فوق اشباعیت‌های مختلف برای رشد بلور متفاوت خواهد بود. فوق اشباعیت نیروی محرکه رشد بلور است و بر هسته‌زایی ثانویه تاثیر گذار است. در میزان فوق اشباعیت‌های بالا هسته‌زایی ثانویه براحتی اتفاق می‌افتد. اگر فوق اشباعیت در میزان بهینه باشد براحتی هسته‌زایی ثانویه نیز کنترل می‌گردد. هم‌چنین محلول ساکاروز در حلالیت بلورها رفتار متفاوت دارد، به گونه‌ای که بلورهای ریزتر بهتر از بلورهای بزرگتر در محلول حل می‌شوند و باعث تغییر در میزان CSD می‌شود [۲]. در این مقاله با آنالیز تصویری به بررسی سه نوع هسته اولیه برای هسته‌زایی در راکتور تبلور شکر پرداخته شده است و با معادلات روزین راملر مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

۱-۱- فوق اشباعیت و رشد بلور

فوق اشباعیت نیروی محرکه تبلور و رشد بلور می‌باشد، ون هوک بیان نمود که سرعت رشد بلور رابطه خطی با درجه فوق اشباع دارد [۳]:

$$G = \left(\frac{dl}{dt}\right) = K_G * (ss - 1) \quad \text{معادله ۱:}$$

که در آن l اندازه بلور، t پارامتر زمان، ss درجه فوق اشباع و K_G ثابت رشد بلور است. رایت با اعمال تاثیر عوامل عملیاتی همانند درجه

$$L = G/G_m$$

كه اين شرايط پيشينه متداول رشد بلور است.

بلورهاي CH دسته‌اى ناپيوسته از بلورهاي شكر است كه در شرايط يكسان دما و فوق اشباعيت به محلول شكر در يك زمان تزريق شده و در مدت زمان مشخص و برابر رشد كرده‌اند [٨]. اگر در طى فرايند تبلور هيچ هسته‌زايى ثانويه و يا شكستن بلور در اثر همزدگى اتفاق نيافتد و در طى تبلور، بلور ديگرى به آن اضافه نشود، بلورهايى كه داراى اندازه دو برابر سايرين هستند اندازه رشد آنها نيز دو برابر خواهد بود. بنا بر اين توزيع اندازه بلورها در يك نمودار لگارىتمى همسان خواهد بود. در مقياس ساده، نمودار توزيع اندازه بلورها به صورت كشيده خواهد بود در صورتى كه در مقياس لگارىتمى نمودار توزيع اندازه بلورها ثابت خواهد بود و همه پارامترهاي بدون بعد همانند ضريب توزيع اندازه بلورها و ضريب انحراف بدون تغيير خواهد بود [١٢، ١٣، ١٤]. هسته‌زايى ثانويه در محلول به خاطر دور بودن بلورها از هم و فاصله حجمى از محلول‌ها بين بلورها اتفاق مى‌افتد. بدين گونه مى‌توان توضيح داد كه عبور ساكاروز از محلول به سطح بلور به حجم محلول فوق اشباعى كه در مسير نفوذ است بستگى دارد. هرچه اين مسير حاوى ميزان بالاي ساكاروز و بنا بر اين فوق اشباعيت بالا باشد به دليل عامل غلظت، نفوذ مولكول‌ها در اين مسير مشكل تر شده و مولكول‌هاي ساكاروز در اين قسمت از محلول به خاطر بالا بودن فوق اشباعيت هسته بلورى كاذب تشكيل مى‌دهند. در صورتى كه اين عامل به حد چشمگير و در مراحل اندازه‌هاي رشد كرده هسته اصلى رخ دهد، به ميزان هسته‌هاي كوچك‌تر موجود در محلول افزوده شده و پراكندگى اندازه (ضريب تغييرات) هسته اوليه تزريق شده افزايش مى‌يابد. در اين صورت ميزان درصد ساكاروز استحصال شده در فرايند كم مى‌شود. هسته‌زايى كاذب با افزايش ضريب تغييرات، در مرحله تبلور و در مرحله جداسازى بلورها، ميزان استحصال شكر را کاهش مى‌دهد.

١-٤- ضريب تغييرات اندازه بلورها

تفاوت بين d_{84} و d_{16} در نمودار توزيع اندازه بلورها دوبرابر ميزان انحراف استاندارد مى‌باشد. براساس آناليز رياضى رابطه ضريب تغييرات اندازه ذرات به صورت زير مى‌باشد:

رشد بلور مى‌باشد. ميزان جابجايى‌ها، ككشش شبكه‌اى و سفتى سطح بلور به عنوان دلايل تفاوت اندازه رشد توصيف شده‌اند. براين اساس رشد بلور به طور مستقيم به جابجايى نفوذى به سطح بلورها بستگى دارد. رشد بلور براى ذرات با جابجايى بالا بيشتر از رشد براى ذرات با جابجايى‌هاي نفوذى كند است. والكيك طى آزمايش رشد بلور در راكٲور متيلورساز سرمايشى به تاثير غالب پارامتر ميزان جابجايى بر رشد بلور پى برد. محققان زيادى چون ريسٲتيك و همكاران نيز بر تاثير غالب پارامتر ككشش شبكه در توزيع اندازه رشد بلور تاكيد دارند، به طورى كه بلورهاي با ميزان ككشش شبكه‌اى بالا داراى توزيع اندازه رشد (GRD) بالا و ميزان رشد پايين و برعكس بلورهاي داراى ككشش شبكه‌اى كم داراى توزيع اندازه رشد (GRD) پايين و ميزان رشد بالا مى‌باشند [٩، ١٠]. هم‌چنين پانتاركس و فلود بر روى رشد بلور ساكاروز مطالعه كرده و به اين نتيجه رسيدند كه سفتى و ناهموارى سطح رشد بلور مى‌تواند يكى از دلايل توزيع اندازه رشد باشد [٦].

١-٣- پيشينه متداول بلور

وايت و همكاران [١١] پديده‌اى به عنوان پيشينه متداول را براى رشد بلور مطالعه نمودند. براساس پديده پيشينه متداول، جمعيت بلورها مى‌تواند با دو پارامتر L اندازه بلور، و اندازه رشد نسبى $\frac{G}{G_m}$ مورد بررسى قرار گيرد. در اين رابطه G_m ميانگين اندازه رشد بلورها تعريف گرديد كه معادله را پيچيده مى‌كرد. وايت معادله ساده‌اى را براى مدل‌سازى براساس پيشينه متداول بلورها پيشنهاد داد به گونه‌اى كه پيشينه متداول براى هر بلور با اندازه L ، متناسب با سرعت رشد نسبى $\frac{G}{G_m}$ است. اندازه بلور با اندازه اوليه L_0 با تغيير زمان به صورت رابطه زير داده مى‌شود [١١]:

$$L = L_0 + G * t$$

اگر بلور به اندازه بسيار متفاوت و بزرگتر از اندازه اوليه يعنى $L \gg L_0$ باشد در اين صورت خواهيم داشت:

$$L = \left(\frac{G}{G_m}\right) * G_m * t$$

و اگر اندازه بلور به سرعت رشد بستگى داشته باشد در اين صورت رابطه به شكل زير خواهد بود:

۲-۱-۳- پودر شکر

پودر شکر، حاصل از فرایند خشک سازی بلورها بعد از مرحله جداسازی می‌باشد، این هسته‌های اولیه در واقع پودرهای گردگونه شکر حاصل از فرایندهای تبلور، سانتریفوژ و خشک‌سازی است که در مرحله بالابری (در دستگاه الواتور) به صورت گرد در سطح کارخانه پراکنده شده و عامل مزاحم برای اوپراتورها (دستگاه‌های خشک‌کن) بوده و تاکنون مصرف خاصی برای آن ارائه نشده است.

$$CV = \frac{SD * 100}{d} \quad (۳)$$

$$CV = \frac{d_{84} - d_{16}}{2} * \frac{100}{d} \quad (۴)$$

که در آن d_{84} اندازه بزرگی بلورهایی است که میزان ۸۴ درصد بلورها از آن کوچک‌تر بوده و d_{16} اندازه بزرگی بلورهایی است که میزان ۱۶ درصد بلورها از آن کوچک‌ترند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه هسته اولیه

فرایند هسته‌سازی به چندین روش می‌تواند صورت گیرد. هسته‌های تبلور به صورت زیر تهیه شدند:

۲-۱-۱- انحلالی

مقدار ۹۰۰ گرم شکر سفید را در ۳۶۰ میلی‌لیتر آب (دمای ۷۰ درجه سلسیوس) حل نموده و ۲ لیتر الکل ایزوپروپیل را درون دستگاه بال‌میل ریخته و دستگاه روشن می‌شود. پس از ۵ دقیقه مقدار ۱/۶۴ لیتر الکل ایزوپروپیل دیگر را به دستگاه ریخته و دستگاه به مدت سی دقیقه روشن می‌ماند. در طول این سی دقیقه دو مرتبه در فواصل زمانی ده دقیقه مقدار یک لیتر از محلول درون دستگاه را از آن خارج کرده و بازگردانده می‌شود. در پایان دوغاب حاصل با الکل ۰/۰۵ میلی‌متر چندین مرتبه صاف می‌شود.

۲-۱-۲- آسیاب

در این روش به صورت فیزیکی از بلورهای شکر در حضور ماده آلی هسته‌های ریز شکر تولید می‌شود. ماده آلی نباید حلال ساکاروز باشد. در این روش میزان ۱۰۰۰ میلی‌گرم شکر سفید الک شده با الکل ۰/۶ و ۰/۸ میلی‌متر را وزن می‌کنیم. شکر مورد استفاده باید کاملاً خشک باشد تا از توده شدن آن در بال‌میل جلوگیری شود. دستگاه آسیاب را روشن کرده میزان ۲۲۰۰ میلی‌لیتر الکل ایزوپروپیل به آسیاب می‌ریزیم. شکر را زمانی که آسیاب کار می‌کند به آن می‌ریزیم. دستگاه به مدت ۴ ساعت عمل کرده و هسته‌های ریز شکر را تولید می‌کند. هسته‌های تولید شده را با الکل ۰/۰۵ میلی‌متر صاف می‌کنیم. به دلیل تمایل به ته نشینی توده شکر در حلال آلی ۱٪ محلول فسفات کلسیم اضافه می‌شود.

۲-۳- توزیع روزین-راملر

روزین-راملر در سال ۱۹۳۳ رابطه‌ای را برای توزیع اندازه ذرات پودر زغال سنگ اعلام نمودند که در رابطه (۵) آمده است، این رابطه برای مواد دیگر نیز استفاده شد [۱۵].

$$R(d) = 100 \exp \left(- \left(\frac{d}{d'} \right)^n \right) \quad (۵)$$

$R(d)$ درصد بلورهای با اندازه بزرگ‌تر از میزان d می‌باشد، d' میانگین بزرگی اندازه بلورها برحسب میلی‌متر، d' بزرگی اندازه بلورها

از هسته‌زایی ثانویه، حل شدن و شکستگی بلورها در راکتور آزمایشی طراحی شد و هسته‌های اولیه تزریق و رشد متداول بلور در راکتور مورد بررسی قرار گرفت [۱۷].

توزیع مناسب رشد بلور در ابتدا در پایلوت آزمایشگاهی بررسی و سپس در راکتور متبلورساز (پن) فرایند تصفیه مورد آنالیز قرار گرفت. در این فرایند درجه خلوص محلول از ۹۸/۱ تا ۹۹ متغیر بوده است. ظرفیت محلول راکتور شصت تن بوده و درجه فوق اشباعیت با اندازه‌گیری بریکس و درجه خلوص محلول با استفاده از بریکس‌متر آنالاین تنظیم گردید. راکتور تا یک سوم حجم از محلول شکر پر شده، محلول درون راکتور توسط سامانه تبادل دمایی بخار آب در دمای ۷۰ درجه سلسیوس تغلیظ گردید. در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و در فوق اشباعیت توسط بریکس‌متر آنالاین در حدود ۱/۰۷ تا ۱/۰۹ تنظیم شد تا از هسته‌زایی ثانویه به طور کامل جلوگیری شود.

در حین تبلور محلول شکر، میزانی از هسته‌ها به خاطر ناهمگن بودن فوق اشباعیت به صورت توده‌ای و یا کلی شربت در محلول حل می‌شوند که این امر با هم‌زدن منظم محلول تا میزان قابل توجهی برطرف می‌شود. هم‌چنین حل شدن بلورها عاملی برای هم‌زدن پیشینه متداول رشد بلوری است. برای کاهش این عامل نیز باید تغییرات بریکس حین تبلور به صورت افزایشی باشد که این امر با مراقبت‌های کامل مورد بررسی و مراقبت قرار گرفت.

برای اثبات پدیده پیشینه متداول، نمودار توزیع اندازه بلورها باید در طی تبلور همسان و هم‌شکل باشند. هم‌چنین نمودار تجمعی توزیع اندازه بلورها باید شیب همسان داشته و نمودار توزیع نباید متقاطع باشد. در شکل شماره (۱) و (۲) نمودار توزیع اندازه و توزیع تجمعی بلورها نشان داده شده است. در این آزمایش برای رشد بلورها نمونه‌ها از راکتور تبلور در زمان‌های ۴۵، ۶۰، ۸۰ و ۱۱۰ دقیقه بعد از هسته‌زنی گرفته شده و آنالیز روی آن انجام شده است. با نمونه‌گیری دقیق از محلول در نمودار مقیاس بندی شده لگاریتمی توزیع اندازه ذرات به صورت هم‌شکل نشان داده شده‌اند با این تفاوت که ذرات در طی پروسه اندازه ذرات رشد کرده و بزرگ‌تر شده‌اند. مشابه همین پدیده در توزیع اندازه تجمعی بلورها با شیب‌های مشابه و رشد بلور نشان داده شده است. با این نتایج می‌توان به رشد بلورها با قاعده پیشینه مشترک پی‌برد.

که ۳۶/۷ درصد بلورها بزرگی کمتر از این مقدار دارند و n شیب نمودار و ضریب تراکم می‌باشد.

و بعد از یک مرحله لگاریتم‌گیری از رابطه (۵) رابطه روزین- راملر به صورت زیر در می‌آید:

(۶)

$$\log \left(\log \frac{100}{R(d)} \right) = n \cdot \log d - n \cdot \log d' + \log (\log e)$$

از آنجایی که میزان n و d' برای یک سری مواد ثابت می‌باشند بنابراین می‌توان رابطه را چنین بازآرایی نمود:

(۷)

$$\log \left(\log \frac{100}{R(d)} \right) = n \cdot \log d + c$$

بنابراین رسم نمودار دو لگاریتمی $\frac{100}{R(d)}$ در برابر لگاریتم d خط راستی را به دست می‌دهد که نمودار روزین- راملر (RR Diagram) نام دارد.

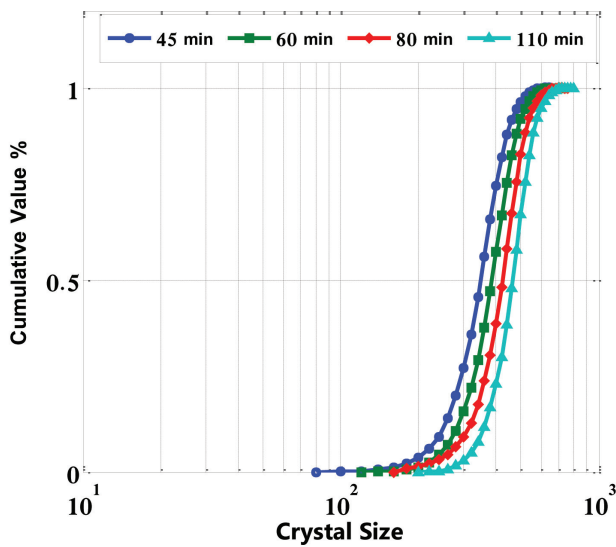
با فرض رابطه به صورت رابطه (۷) و رسم نمودار دو پارامتر روزین- راملر یعنی n و d' به سادگی قابل دسترسی می‌باشند. d' بیان‌گر اندازه ذراتی است پراکندگی تجمعی ذرات بزرگتر از آن برابر ۳۶/۷۹ درصد کل ذرات باشد. هرچه میزان d' بزرگتر باشد بیان‌گر بزرگ بودن اندازه مجموعه ذرات است.

چون نمودار خط راست به دست می‌آید میزان $R(d_1)$ و $R(d_2)$ به صورت تصادفی انتخاب می‌شوند و میزان بالای n بیان‌گر میزان بالای تراکم ذرات است [۱۶].

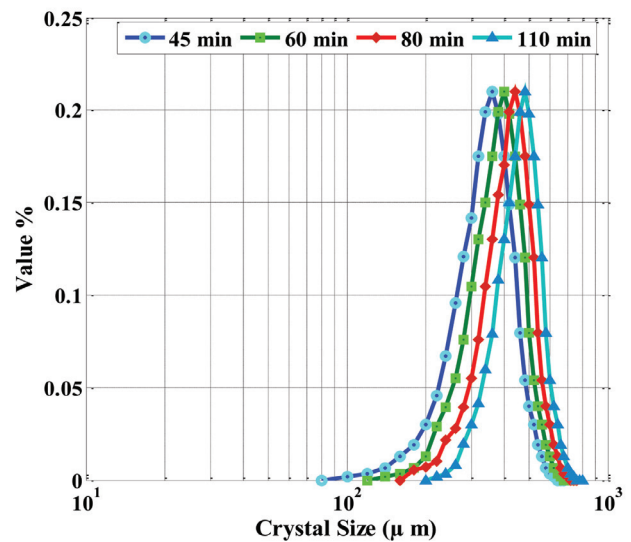
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پدیده پیشینه بلوری

به عنوان یک تعریف می‌توان گفت پیشینه بلوری رایج اندازه دسته‌ای از بلورهاست که همگی از یک منبع هسته اولیه و در یک محدوده زمانی مشخص با متغیرهای دما و فوق اشباعیت یکسان شروع به رشد کرده باشند به گونه‌ای که با منبع هسته اولیه دیگر مخلوط نشده باشد. بنابراین در این شرایط هسته‌زایی کاذب و یا شکستگی بلوری که عوامل مزاحم هستند نباید اتفاق بیافتند. طبق مطالعات ایسوانتو و همکاران برای اطمینان از شرایط رشد متداول و جلوگیری



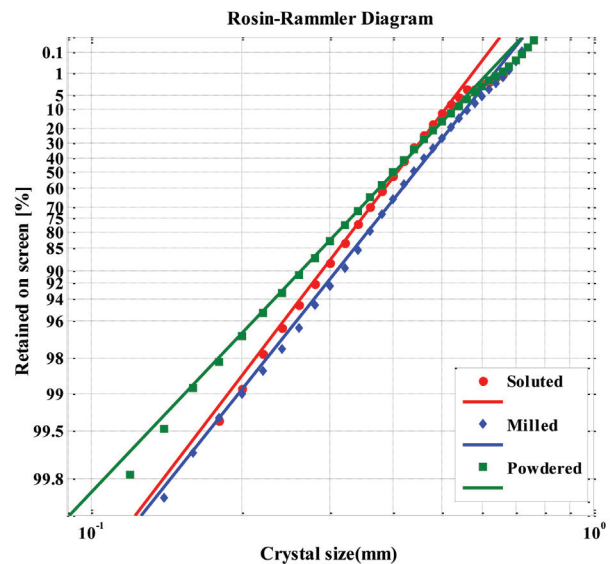
شکل (۲) نمودار توزیع تجمعی اندازه بلورها (میکرومتر) در مقیاس لگاریتمی، برای هسته اولیه انحلالی در محلول ۹۸ درصد



شکل (۱) توزیع اندازه بلورها در مقیاس لگاریتمی، برای هسته اولیه انحلالی در محلول ۹۸ درصد

۳-۲- بررسی و مقایسه سه نوع هسته اولیه برای هسته‌زایی در راکتورهای صنعتی برای بررسی و مقایسه هسته‌های شکر در بخش تصفیه شکر تعداد بیست و پنج مرحله آزمایش با شرایط مساوی در دو راکتور و در بخش تولید شکر خام نیز تعداد بیست مرحله آزمایش با شرایط مساوی در یک راکتور برای هر سه نمونه انجام گرفت. آزمایش‌ها در مدت زمان هشتاد روز انجام گرفتند.

۳-۲-۱- شربت تصفیه با درجه خلوص بالای ۹۸ درصد توزیع اندازه بلورها برای سه نوع هسته اولیه انحلالی، آسیاب شده و پودر شکر در مرحله تولید شکر سفید تصفیه شده از شربت بالای ۹۸ درصد خلوص توسط آنالیز نموداری روزین-راملر در شکل شماره (۳) نشان داده شده است. با توجه به نمودار توزیع روزین راملر، بلورهای حاصل از هسته‌های انحلالی نتایج بهتر از دو نوع هسته دیگر به داده است. همچنین توزیع اندازه بلورهای حاصل از هسته‌های آسیابی نتایج بهتر از بلورهای هسته‌های پودر شکر به دست دادند. همچنین نتایج حاصل از میزان تغییرات در تراکم اندازه ۳۶/۷۹ درصد و نیز ضریب تراکم بلور برای سه نوع هسته نیز اندازه گیری و در جدول (۲) نشان داده شده‌اند.



شکل (۳) نمودار ارزیابی توزیع روزین راملر برای بلور سه نوع هسته اولیه در محلول ۹۸ درصد: (Solved)- انحلالی، (Milled)- آسیابی، (Powdered)- پودر شکر

جدول (۱) ضریب تراکم و اندازه بلورهای حاصل از سه هسته اولیه استفاده شده در راکتور تصفیه شکر با درجه خلوص بالای ۹۸ درصد

پودر	آسیابی	انحلالی	هسته اولیه
۰/۴۳۵±۰/۰۰۹	۰/۴۷۳±۰/۰۰۶	۰/۴۳۴±۰/۰۰۵	d' (mm)
۴/۳۹±۰/۰۴	۵/۲۲±۰/۰۲	۵/۴۶±۰/۰۲	n

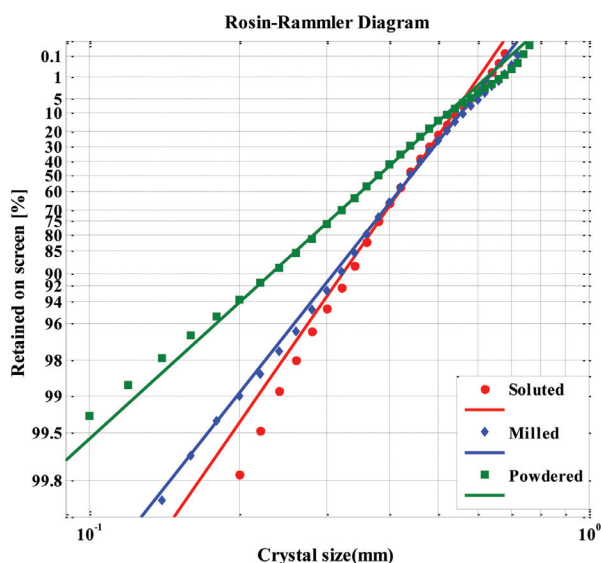
جدول (۲) ضریب تراکم و اندازه بلورهای حاصل از سه هسته اولیه استفاده شده در راکتور شکر خام با درجه خلوص ۸۴-۸۶

پودر شکر	آسیابی	انحلالی	هسته اولیه
۰/۴۱۸±۰/۰۰۹	۰/۴۷۳±۰/۰۰۶	۰/۴۶۶±۰/۰۰۵	d' (mm)
۳/۳۸±۰/۰۴	۵/۲۵±۰/۰۲	۶/۰۰±۰/۰۲	n

نشان دادند. پودر شکر استفاده شده در این مرحله نتیجه مناسبی را به دست نداد.

همانگونه که در جدول (۲) نیز نشان داده شده است ضریب یکنواختی بلور نیز دارای اندازه بزرگ برای هسته اولیه انحلالی و آسیابی است اما برای هسته اولیه پودر شکر میزان پایین ۳/۳۸ را به دست داد که در مقایسه با دو نوع دیگر دارای اختلاف زیادی می‌باشد.

ضریب یکنواختی پارامتر مهمی برای ارزیابی توزیع اندازه بلورها می‌باشد. این ضریب متناسب با شیب نمودار روزین- راملر بوده و هرچه اندازه آن بیشتر باشد نتیجه بهتری از میزان و نوع تراکم را بیان می‌کند. از نتایج حاصل برای میزان ضریب یکنواختی بلور حاصل از سه نوع هسته اولیه در جدول نتایج مناسبی بدست می‌آید. اندازه این فاکتور برای هسته اولیه انحلالی بیشتر از هسته اولیه آسیابی و آن هم بیشتر از هسته اولیه پودر شکر می‌باشد.



شکل (۴) نمودار ارزیابی توزیع روزین راملر برای بلور سه نوع هسته اولیه در محلول ۸۴-۸۶ درصد: (Solved- انحلالی، Milled- آسیابی، Powdered- پودر شکر)

۲-۲-۳- شربت غلیظ نیشکر (سیروپ) با درجه خلوص

۸۴-۸۶ درصد

شربت نیشکر پس از زلال‌سازی در مرحله بعدی گرم شده و تغلیظ می‌گردد که این شربت در حدود درجه بریکس ۶۵ بوده و سیروپ نام دارد و از آن با تبلور تبخیری برای تبلور و تولید شکر خام استفاده می‌شود. در این مرحله از هسته اولیه برای هسته‌زایی و تبلور استفاده می‌شود. در این مرحله رشد بلور در حدود ۰/۷ تا ۱ میلی متر ادامه می‌یابد. در این فرایند همانند بخش تصفیه شکر برای استحصال بالای شکر و کنترل مناسب مرحله تبلور نیاز به استفاده از هسته‌های اولیه با میزان توزیع مناسب و ضریب تغییرات کمتر است. در این مرحله نوع هسته اولیه تاثیر بسزایی در میزان تولید بلور مناسب و استحصال شکر دارد، زیرا در این مرحله به راحتی می‌توان هسته‌زایی ثانویه را کنترل نمود، بنابراین سه نوع هسته اولیه برای این فرایند نیز بررسی و مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۴) دیده می‌شود دو نوع هسته اولیه انحلالی و آسیابی نتایج مناسب تری برای ضریب توزیع اندازه بلورها

۳-۳- بهره‌گیری از ضریب تغییرات توزیع اندازه بلورها برای ارزیابی سه نوع هسته اولیه

هسته اولیه کاهش می‌یابد. برای شربت خام غلیظ نیشکر با درجه خلوص ۸۴-۸۶ سه نوع هسته اولیه نتایج مشابه با بخش شربت خالص تصفیه نشان دادند با این تفاوت که پودر شکر ضریب تغییرات بالایی را به دست داد. دو نوع هسته اولیه انحلالی قابل کاربرد برای هسته‌زایی و استحصال شکر می‌باشد اما هسته‌زایی با پودر شکر در بخش تبلور خام به دلیل میزان بالای ضریب تغییرات نسبت به دو نوع هسته اولیه مناسب نمی‌باشد. بنابراین برای تبلور شکر از شربت غلیظ نیشکر پودر شکر به عنوان هسته اولیه توصیه نمی‌شود و فقط برای بخش تصفیه شکر آن هم بعد از دو نوع هسته انحلالی و آسیابی توصیه می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در تولیدات صنعتی شکر، بیشتر توجه‌ها بر استفاده از آنالیز الک می‌باشد که در این آنالیز تنها بلورهای نهایی و بنابراین شرایط نهایی تبلور قابل پایش و بررسی است [۲] در حالی که کنترل شرایط حین تبلور برای دستیابی به میزان بالای استحصال بسیار حائز اهمیت است که آنالیز تصویری این امکان را فراهم می‌نماید. از طرفی مطالعات برای آنالیز هسته‌های اولیه تبلور که نقش بسزایی در راندمان تولید شکر را دارد، به‌ویژه برای صنایع قند و شکر ایران بسیار لازم می‌نماید که تنها با پارامتر ضریب تغییرات و نمودار توزیع اندازه مطالعه شده بود [۱۷، ۲۶]. مطالعات حاضر نشان داد که آنالیز روزین-رامر برای بررسی و مقایسه هسته‌های اولیه تبلور بسیار کارآمد است. همچنین مطالعه در نوع هسته‌های اولیه استفاده شده در صنعت نشان می‌دهد که کیفیت هسته‌های اولیه برای افزایش بهره‌وری را نیز می‌توان بهبود بخشید. بر اساس نتایج حاضر در تولید هسته‌های اولیه انحلالی به دلیل ایجاد هسته در اثر شوک آبی در محلول فوق اشباع شکر، بلورها با شکل و اندازه

اگر برای تبلور شکر قاعده پیشینه متداول رشد بلوری رعایت شود میزان ضریب تغییرات اندازه بلورها یکسان خواهد بود. بنابراین می‌توان با مطالعه هسته اولیه تزریق شده و بهبود کیفیت توزیع اندازه هسته‌های اولیه شکرهای با اندازه‌های همسان تر و ضریب پراکندگی پایین تر تولید نمود که باعث بهبود جداسازی می‌شود. میزان سرعت رشد پایین باعث اندازه بلورهای کوچکتر و بنابراین میزان استحصال پایین و نیز ایجاد مشکل در راندمان سانتریفوژ کردن، می‌گردد. برای دستیابی به میزان سرعت بالا باید میزان خوراک تغذیه شده به رشد بلور بهینه بوده و فوق اشباعیت تا حد امکان بالا باشد. در فوق اشباعیت‌های بالا کنترل فرایند تبلور مشکل تر می‌شود. در صورتی که بتوان میزان هسته‌های همسان تر و با ضریب تغییرات پایین تر تولید کرد می‌توان در مواقعی که درجه اشباع و سرعت رشد بالاست، بر عامل هسته‌زایی ثانویه نیز غلبه نمود. بنابراین با تنظیم و بهینه‌سازی ضریب تغییرات اندازه بلورها تسهیل در مدیریت عملیات تبلور امکانپذیر می‌باشد. برای مطالعه این موضوع میزان ضریب تغییرات اندازه هسته‌های اولیه و بلورهای متداول آن در راکتور تبلور و تصفیه شکر مورد ارزیابی قرار گرفتند. میزان ضریب تغییرات بیانگر کیفیت توزیع اندازه بلورها می‌باشد. همان‌گونه که در جدول (۳) نشان داده شده است برای هسته‌های اولیه انحلالی میزان ضریب تغییرات کم و برای هسته آسیابی بیشتر از انحلالی و کم‌تر از پودر شکر بدست آمده، بنابراین هسته‌های اولیه انحلالی مناسب‌تر از دو هسته اولیه دیگر است. با این حال هر دو نوع هسته دیگر قابل کاربرد در تولید شکر تصفیه از شربت ۹۸ درصد می‌باشند. میزان استحصال شکر نیز برای این سه نوع هسته اولیه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان می‌دهد که استحصال شکر با افزایش ضریب تغییرات

جدول (۳) میزان ضریب تغییرات بلورهای بدست آمده از تبلور سه هسته اولیه در شربت شکر با درجه خلوص بالای ۹۸ درصد

هسته اولیه	انحلالی	آسیابی	پودر شکر
شربت با درجه خلوص بیشتر از ۹۸ درصد	۰/۲۸±۰/۰۱	۰/۳۱±۰/۰۱	۰/۳۶±۰/۰۲
درصد استحصال شکر در تصفیه	۵۳-۴۸	۴۹-۴۶	۴۸-۴۴
شربت غلیظ نیشکر با درجه خلوص ۸۴-۸۶ درصد	۰/۲۹±۰/۰۱	۰/۳۳±۰/۰۱	۰/۴۱±۰/۰۲

منظمی تشکیل می‌شوند که باعث ایجاد ضریب تغییرات کم می‌شود. عنوان هسته اولیه استفاده شود. با پیشرفت در تصویربرداری و یاری از طرفی در قیاس با روش آسیابی معایب ناهم‌ریختی هسته‌های اولیه را نیز ندارد. همچنین پودر شکر الواتور نیز می‌تواند در صورت نیاز به

عنوان هسته اولیه استفاده شود. با پیشرفت در تصویربرداری و یاری از متخصصین ابزار دقیق نیز به سادگی می‌توان پایش در خط رشد بسور را نیز با بهره‌گیری از آنالیز تصویری امکانپذیر ساخت [۱۸].

منابع

- [1] Calderon-De-Anda, J., Wang, X.Z., Roberts, K.J. (2005). Multi-scale segmentation image analysis for the in-process monitoring of particles shape with batch crystallizers. *Chemical Engineering Science*. 60, 1053–1065.
- [2] Miller, K.F.; Broadfoot, R. (1997). Crystal growth rates in high grade massecuite boilings. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* 19, 441-447.
- [3] Van Hook, A. (1981). Growth of Sucrose Crystals; a Review, *Sugar Technology Reviews. Elsevier, Amsterdam*. 8, 41-79.
- [4] Wright, P.G and. White, E.T. (1969). Size distribution studies in sugar crystallisation. *Proc. Qd Soc. Sugar Cane Technol.* 36, 299-309.
- [5] Burton, W.K., Cabera, N., Frank, F.C. (1951). The growth rate of crystal and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Royal Society of London*. 243, 299-385.
- [6] Pantarks, P.; Matsuoka, M. (2005). Effect of growth rate history on current crystal growth: A Second looks at surface effects on crystal growth rates. *Cryst. Growth & Des.* 5, 365–371.
- [7] Judge, R. A.; Forsythe, E. L.; Pusey, M. L. (2010). Growth rate dispersion in protein crystal growth. *Cryst. Growth & Des.* 10, 3164–3168.
- [8] Ferreira, A.; Faria, N.; Rocha, F. (2008). Roughness effect on the overall growth rate of sucrose crystals. *J. Crystal Growth*. 310, 442–451.
- [9] Ristic, R, I.; Sherwood, J, N.; Shirpati, T. (1997). The influence of tensile strain on the growth of crystals of potash alum and sodium nitrate. *J. Crystal Growth*. 179, 194-204.
- [10] Ristic, R, I., Sherwood, J, N., wojciechowski, K. (1988). Assesment of the strain in small sodium chlorate crystals and its relation to growth dispersion. *J. Crystal Growth*. 91, 163-168.
- [11] White, E. T., Makintosh D.L., Butler.K., Zhang H. Johns M.R. (1998). Modelling growth rate dispersion in sugar crystallization, *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* 20, 524-531.
- [12] Pantarks, p.; Matsuoka, M. (2008). Effect of growth rate history on current crystal growth. 2. crystal growth of sucrose, $Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, KH_2PO_4 , and K_2SO_4 . *Cryst. Growth & Des.* 8, 1078–1078.
- [13] Tie-quin, Q. (1993). Nucliation of sucrose solution by sound field. *Intern. Sugar Journal*. 95, 513-519.
- [14] Iswanto, N.; Hardin, M.; White, E.T. (2006). The effect of ultrasound on the growth rate dispersion of sugar seed cryastals. *Engineers Australia*. 332-337.
- [15] Allen, T. (1997). Particle Size Measurement: Powder sampling and particle size measurement. Chapman & Hall, London. Rosin Rammler, Benet-Sperling formula. fifth edition. ISBN:0-412-72950-4.
- [16] Brezani, I. Zelenak, F. (2010). Improving the effectivity of work with Rosin-Rammler diagram by using MATLAB GUI tool. *Acta Montanistica Slovaca*. 2, 152-157.
- [17] Iswanto, N.; Hardin, M.; White, E.T. (2006). The growth rate of sugar seed crystals. *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.* 28, 62-69.
- [18] Rozsa, L. (2011). On-line monitoring and control of supersaturation and other massecuite parameters in vacuum pans: A control engineering approach. *Intern. Sugar Journal*. 113, 853-862.