

柠檬酸快速结晶新工艺

伍丽雅
(广州食品厂, 广州)

目前,我国生产柠檬酸的工厂,在结晶工艺方面,仍然采用传统助晶法,结晶时间为10—19小时,第一次结晶收得率40—55%,旧工艺结晶时间长,设备利用率低。针对存在的问题,参考国内外的柠檬酸结晶资料,并结合本厂具体情况,采用新工艺经过小试、放大性试验和生产试验,生产了3吨柠檬酸成品,获得了较好的效果。新工艺结晶时间为5小时,第一次结晶平均收得率58.04%,产品质量符合中华人民共和国食品添加剂标准。

材料和方法

(一) 试验装置(图1)

柠檬酸结晶装置的玻璃瓶上面有4颗螺钉,是用来把瓶密封和固定的,松开螺钉,把玻璃瓶取出,放进比重1.34的浓缩酸液,盖上胶圈,上紧螺钉,开动搅拌器和进风阀门,控制一定的压力进行结晶。500升结晶锅可按照上述放大性结晶装置要求设计。

(二) 结晶方法

柠檬酸解液过滤(除 SO_4^{2-})后,通过732型树脂柱进行离交,然后将浓缩到比重为1.34—1.35的柠檬酸液451升置于500升结晶锅里,输入一定的压力,夹层用冰水冷却,控制降温速度,结晶5小时,关闭进风阀门和搅拌器,把悬浮液放进有滤袋的离心机分离,加入少量冰水洗涤晶粒,分离至没有母液流出,关闭离

心机,取出结晶干燥,便得到质量合格,晶粒均匀的柠檬酸结晶。

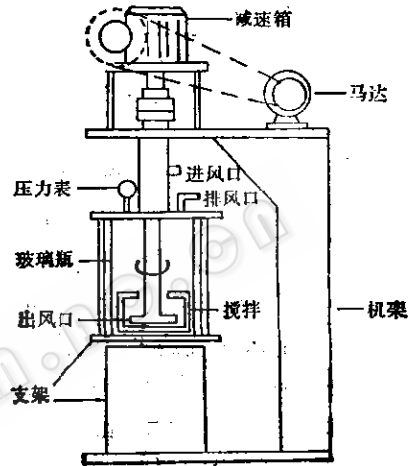


图1 结晶装置示意图

结果和讨论

(一) 柠檬酸结晶新工艺试验结果

采用新工艺进行柠檬酸结晶,经4批次试验表明(表1)结晶时间缩短,结晶得率高于旧法。

表1 4批新工艺柠檬酸结晶情况

项目 批次	酸液质量	结晶时间	结晶收得率(%)	产品质量		
				含量(%)	铁盐(%)	结晶外观
1	纯酸液	5时	62.25	100.38	2	晶较细
2	混合酸液*	5时35分	60.27	100.61	3	晶较大
3	混合酸液	4时45分	53.83	100.61	2	晶大光泽好
4	混合酸液	4时	55.80	100.49	7	晶粒不均匀

* 一部分母液和纯酸液混合,称混合酸液。

本工作得到华南农业大学、农业工程系伍丕舜教授,暨南大学生物系涂桂洪副教授的指导,并得到广州食品厂厂长黄汇源、副厂长陈庆、邢福群等同志以及厂技术科、设备科、柠檬酸车间的大力支持和协助,在此一并致谢。

4批柠檬酸结晶的产品质量,按照全国柠檬酸

会议规定的检验方法测定,符合中华人民共和国食品添加剂标准。4批结晶的平均结晶时间为4时50分,收得率58.04%,单产41.34kg/h。新旧工艺结晶的经济效益见表2。

表2 新旧工艺经济效益估算

对比项目	新工艺	旧工艺
年产700吨柠檬酸结晶锅投资(元)	17100	56000
生产工人配备(人)	4	/
结晶平均时间(h)	4.83	19
每吨结晶平均耗电*(元)	55.79	89.10
结晶平均收得率(%)	58.04	56.42
单位时间内结晶产量(kg/h)	41.34	10.21

* 所耗用动能的电费是经过调查机房冷冻机、压缩机、水泵以及搅拌器所工作的时间计算的。

新工艺缩短了结晶时间,提高了设备利用率和单位时间内的生产率,并节约了能源,有利于连续化生产。

(二) 新工艺中对结晶的影响因素

1. 降温速度:在保证酸液达到一定纯度下,与结晶率有关的因素就是酸液的浓度,以及过饱和系数在起晶点和育晶期的控制,这个控制主要是通过降温速度,所以对酸液浓度和降温速度进行了正交试验^[3]。结晶(以出晶核时算起)3小时,试验结果如表3。

上面的小试验重复3次,表明影响结晶率的主要因素是酸液浓度。结晶条件以每30分钟降1°C,26%的酸液浓度为好。

2. 搅拌浆形式、转速和输入压力的选择:根据结晶小试验的初步最佳条件,做6000ml放大性正交试验。取3000ml浓缩至比重1.34的柠檬酸酸液于结晶瓶中,控制一定的条件,结

表3 柠檬酸结晶正交小试验结果 L₄(2³)

试验号	因子 (降温速度)	B (酸液浓度%)	C (酸液浓度%)	试验结果 结晶率*(%)
1	30min 降1°C	26	73.9	70.38
2	40min 降1°C	26	76.6	92.66
3	30min 降1°C	26	76.1	91.54
4	40min 降1°C	26	74.5	66.51

$$* \text{结晶率}(\%) = \frac{\text{总酸} - \text{母液总酸}}{\text{总酸}} \times 100\%$$

晶2小时(以出晶核时计算)。试验结果见表4。

从以上结果分析,搅拌转速慢对结晶的速度有影响,另一方面,结晶容易沉积。4孔的搅拌器比两孔的好,压力大,结晶颗粒不够均匀,结晶条件以搅拌器转速21r/min,压力0.3kg/cm²,4孔搅拌器为好。

根据6000ml放大性试验的数据,在500L结晶锅上进行生产性正交试验。对压力、降温范围、结晶时间和容量进行了两个水平,4个因素的8次试验。成品质量全部符合国内食品添加剂标准。

通过对结晶正交生产试验的直观分析和方差分析,计算出试验误差为0.72%;降温范围和结晶时间的交互作用,压力因子水平的改变,降温范围的改变和容量的改变对结晶收得率有显著的影响,而压力与降温范围的交互作用则有一定的影响,前者与后者的可信度分别在99%以上和90%以上。

新工艺结晶比旧工艺结晶缩短一半左右的时间,其关键因素是,新工艺在结晶的过程中,给溶液增加了一个适当的压力和连续的空气搅

表4 柠檬酸结晶正交试验结果 L₄(2³)

试验号	因子 A 转数(r/min)	B 压力(kg/cm ²)	C 搅拌浆形式	试验结果	
				收得率(%)	结晶外观
1	11	0.3	中字形(2孔)	/	伪晶
2	11	0.6	浆形(4孔)	62.92	晶稍大不均匀
3	21	0.3	浆形(4孔)	57.45	晶较大均匀
4	21	0.6	中字形(2孔)	48.48	晶稍大不均匀

拌,使液体变为介于湍流和层流之间的一种微标度的层流状态,在这种 Re (雷诺数)很小的状态下,液体中物质的对流传递已经超过分子传递。根据 Langmuir 提出的薄膜理论认为:膜中的运动在物质传递中不起作用,物质传递是通过薄膜的分子扩散所引起的^[2]。这说明直接影响柠檬酸结晶速度的是分子扩散速度。

新工艺结晶进程中的液体粘度小,表面张力变化大,加速了物质分子的扩散。酸液粘度大,结晶速度慢,反之则快。当液体的微标度小于运动标度时,但又大于层流状态下,运动具有无粘性的性质^[2]。新工艺结晶的酸液,处于微标度的层流状态,所以液体粘度小。同时柠檬酸的分子扩散速度与酸液的表面张力变化有关。在质量迁移期间,界面的不稳定性可以使质量迁移系数增加一个数量级。新工艺结晶溶液的温度和浓度逐点变化快,液体的表面强力变化就大,引起运动着的液相界面和气相界面的不稳定,所以又加速了柠檬酸质量的迁移。

新工艺结晶采用了强制性的介于湍流和层

流之间的对流运动,扩散流量已相当大。再加上结晶进程中产生的浓度差和放出的热量,由此引起的液体密度变化,所产生的自然对流,扩散流量就更大了。此外,在结晶溶液中加压,可以使晶体作定向的排列,或使晶粒的某些结晶方位相互平行,或成一定角度相交^[3]。

由于以上几种因素的相互作用,大大地促进了柠檬酸物质分子的扩散,加快了结晶速度。但是结晶生长速度依赖于液体的过饱和度、温度和相对流动速度,同时晶体的大小也受结晶缺陷和溶液中的杂质所影响。只要我们掌握好这些结晶条件,一定能在短时间内获得质量好,晶粒均匀的柠檬酸结晶。

参 考 文 献

- [1] 上海市科学技术交流站编:正交试验设计法,上海人民出版社,1975年, P. 24—204。
- [2] B. T. 列维奇著,戴干来、陈敏恒译:物理-化学流体力学,上海科学技术出版社,1965年, P. 21—25。
- [3] 南京大学地质系矿物岩石教研组编:结晶学(上册),人民教育出版社,1961年, P. 78。