

УДК 664.1.054

АНАЛІЗ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПРОЦЕС КРИСТАЛІЗАЦІЇ ФРУКТОЗИ

На процес кристалізації будь-якої речовини впливають фізичні та хімічні фактори, що визначаються природою як розчинника, так і самої речовини, що кристалізується. Багато досліджень присвячено ви-

вченню процесу кристалізації, внаслідок чого напрацьовано значний теоретичний і практичний матеріал. Харчова промисловість також не є винятком щодо обсягу досліджень з цього питання. Наприклад, у цукровій промисловості досить детально вивчено вплив багатьох факторів на кристалізацію цукрози; отрима-

С.Ю. Лементар

І.С. Гулий, д-р техн. наук

В.Г. Мирончук, Н.П. Івчук, кандидати техн. наук

© С.Ю. Лементар, І.С. Гулий, В.Г. Мирончук, Н.П. Івчук, 2000

ні результати допомогли значно збільшити ефективність цього процесу.

Останнім часом великої актуальності набули такі методи поліпшення технологічних процесів, які не потребують значних капітальних затрат та модернізації устаткування.

Як відомо, швидкість дифузії молекул речовини, що кристалізується, до поверхні кристала обмежується в'язкістю розчинника [1]. Аналогічно швидкість процесу переходу цієї молекули крізь поверхню поділу фаз лімітується поверхневим натягом на межі поділу фаз. У сукупності ці фактори і визначають швидкість росту кристала. У своїй роботі [2] Я. Г. Ропотенко досліджує можливість зменшення в'язкості й поверхневого натягу цукрових сиропів за допомогою внесення до них певної кількості поверхнево-активних речовин різних видів. Внаслідок цього він дійшов висновку, що поверхнево-активні речовини дійсно значно зменшують вищезазначені властивості сиропів, а отже, збільшують швидкість кристалізації та поліпшують гранулометричний склад кристалів. Так, при використанні α -метил глюкозид-ефіру (α -МГЕ) поверхневий натяг сиропів при 50°C зменшився від $64 \cdot 10^{-3}$ до $35 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а в'язкість – від 3,08 до 2,51 Па·с. Найбільший ефект зменшення динамічної в'язкості спостерігався в діапазоні 40...60°C (до 40 %). Додавання α -МГЕ зменшило тривалість уварювання утфелю третього продукту з 132 до 77 хв, а утфелю першого продукту – із 153 до 93 хв. Також спостерігалось поліпшення текучості утфелю. Практично не було утфелю, що прилип до вакуум-апарата. Застосування ПАР "Intrasol FK" показало ще кращі результати: 20 мл "Intrasol FK" знижують в'язкість так само, як і 80 мл α -МГЕ. В середньому в'язкість утфелів зменшувалась на 13,4%. Крім цього, при додаванні ПАР збільшилися виснаженість м'яса і доброякісність цукру. В процесі досліджень було помічено, що ПАР найбільше скорочують тривалість уварювання утфелів низької доброякісності або підвищеної в'язкості.

У виробництві кристалічної фруктози теж стоїть завдання інтенсифікації процесу її кристалізації. Тому ми вирішили перевірити вплив ПАР на ефективність цього процесу. Кристалізація фруктози проходить при нижчих температурах, ніж кристалізація цукрози (в інтервалі 20...50°C.) Тому застосовувати всю серію ПАР, що використовуються в цукровому виробництві, недоцільно. Ефективними будуть лише ті, точка плавлення яких лежить в межах цього температурного інтервалу, а ще краще – нижче ніж 20°C. Цій вимозі відповідають лише три види ПАР, що застосовуються у вітчизняній цукровій промисловості: "Каменя" – виробництва товариства "Каменя" м. Воронеж; "Контрамін" – виробництво Хорватії і ацетомоногліцерид стеаринової кислоти (АМГСК) Харківського дослідного заводу.

Спочатку ми провели серію дослідів із впливу вищезазначених ПАР на зміну в'язкості фруктозного сиропу ($CP = 86\%$, $\chi = 99,8\%$) в інтервалі температур 20...70°C. Кількість ПАР змінювали від 0,01 до 10 г/кг СР сиропу. Досліди проводили на ротаційному візкозиметрі німецького виробництва "Reotest-2", максимальна похибка якого дорівнює 3...4%. Температуру витримували з допомогою термостатичної ванни. Динамічну в'язкість розчинів визначали за формулою

$$\mu = \tau / D,$$

де μ – динамічна в'язкість розчину, Па·с; τ – дотичне напруження, Па; D – градієнт швидкості руху внутрішнього циліндра, c^{-1} .

У свою чергу,

$$\tau = z \alpha,$$

де z – константа циліндра приладу, Па; α – показання на шкалі приладу.

Результати цих досліджень наведено на рис. 1–3. На основі результатів досліджень виявлено, що в області

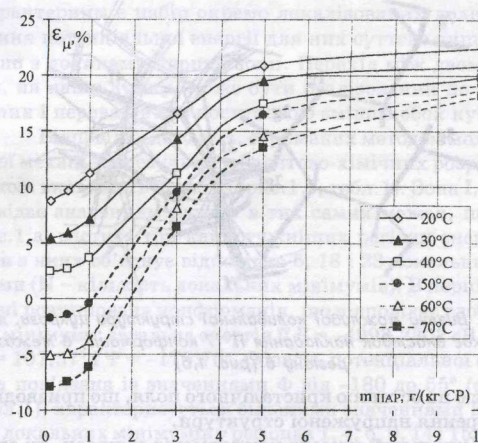


Рис. 1. Залежність відносної в'язкості розчинів фруктози ($CP = 86\%$, $\chi = 99,8\%$) від вмісту ПАР "Каменя"

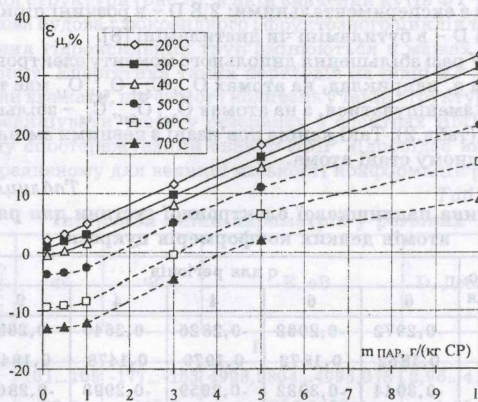


Рис. 2. Залежність відносної в'язкості розчинів фруктози ($CP = 86\%$, $\chi = 99,8\%$) від вмісту ПАР "Контрамін"

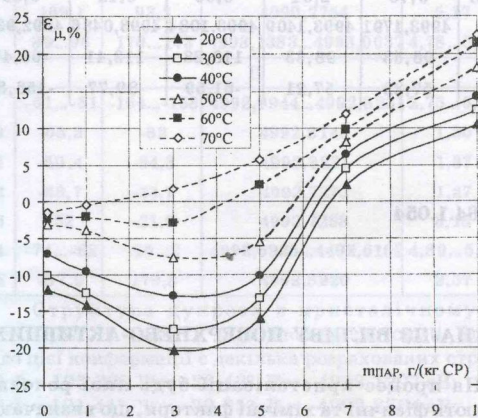


Рис. 3. Залежність відносної в'язкості розчинів фруктози ($CP = 86\%$, $\chi = 99,8\%$) від вмісту ПАР АМГСК-100

пересичених чистих фруктозних розчинів найкраще знижує їхню в'язкість АМГСК-100. Його ефективність при концентрації 3000 мг/кг СР сиропу коливається в межах від 7,6 до 20,3 % залежно від ступеня пересичення розчину, причому з ростом пересичення позитивний вплив АМГСК-100 зростає. "Камея" і "Контрамін" в цій області підвищують в'язкість фруктозних сиропів і тим значніше, чим більший ступінь пересичення. В області ненасичених розчинів при застосуванні АМГСК-100 поліпшення їхніх реологічних властивостей не спостерігається; при концентраціях понад 5000 мг/кг відбувається підвищення в'язкості. "Камея" і "Контрамін", навпаки, починають виявляти позитивний ефект, величина якого обернено пропорційна вмісту СР у розчині. Оптимальна концентрація їх у цій області 100 мг/кг СР. Така різниця в дії ПАР може бути пояснена особливостями будови їхніх молекул та взаємодії з молекулами фруктози і води.

Метою наступного етапу наших досліджень було визначення оптимальної концентрації ПАР на основі їхнього впливу на значення поверхневого натягу σ фруктозних розчинів. При виборі досліджуваних концентрацій враховували вищевказані результати. Тому мінімальною концентрацією вирішено було взяти 100 мг/кг СР розчину. Результати досліджень при такому вмісті ПАР наведено на рис. 4, з якого видно, що всі досліджувані ПАР знижують поверхневий натяг розчинів фруктози в межах 8...14 %. Збільшення концентрації ПАР понад рекомендовану не зумовлює подальшого зменшення поверхневого натягу.

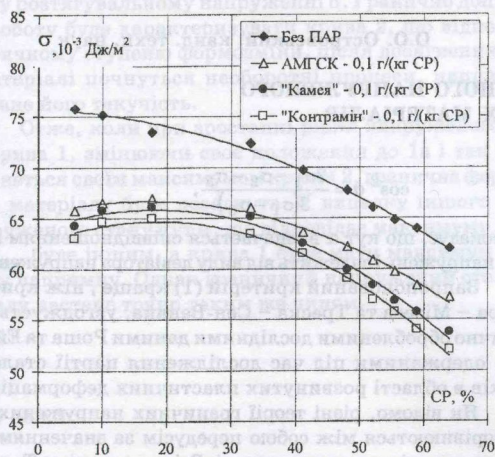


Рис. 4. Зміна поверхневого натягу розчинів фруктози ($\chi = 99,8\%$) під дією ПАР

Кристалізація цукрів може проходити в дифузійній, дифузійно-кінетичній чи кінетичній області. Залежно від цього визначальним фактором для швидкості проходження процесу є або коефіцієнт дифузії, або коефіцієнт реакційного перетворення на межі поділу фаз. Для успішного вирішення питання інтенсифікації процесу кристалізації треба виявити межі цих областей для фруктози.

Достіть точним методом для цього є визначення впливу ПАР на питому швидкість кристалізації. На основі наших попередніх досліджень реології фруктозних сиропів з ПАР ми можемо оцінити зміну швидкості молекулярної дифузії під дією цих речовин. Порівнюючи дані з питомою швидкістю кристалізації для фруктозних розчинів з ПАР і без них, можемо визначити, чи є лімітуючим процес дифузії.

Аналізуючи результати досліджень (рис. 5), бачимо, що від 20 до 35°C дифузійна складова не визначає швидкості процесу кристалізації. Незважаючи на те що АМГСК в цьому інтервалі температур значно знижує

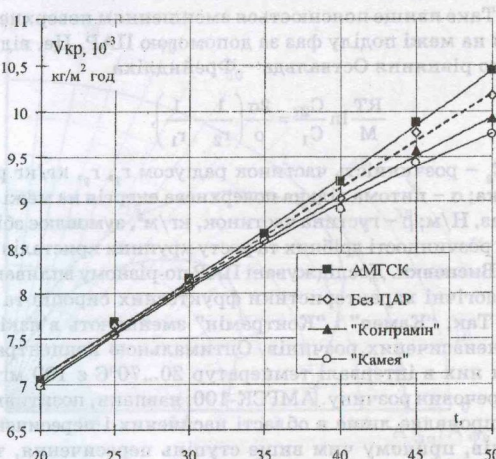


Рис. 5. Вплив ПАР на питому швидкість кристалізації фруктози з розчинів $\chi = 99,8\%$

в'язкість, а отже, підвищує коефіцієнт дифузії, "Камея" і "Контрамін" підвищують в'язкість, але відсутнього впливу на питому швидкість кристалізації це не дає. В інтервалі 35...50°C починає спостерігатися визначальний вплив дифузії, оскільки підвищення швидкості кристалізації для сиропів з АМГСК становить 2,6%, зниження для "Камеї" і "Контраміну" – відповідно 4,2 і 2,5%. Отже, для фруктози кінетична область кристалізації закінчується при температурі близько 35°C. В технологічному температурному інтервалі кристалізації 20...50°C збільшення швидкості кристалізації за рахунок ПАР АМГСК-100 становить 2,0...3,4%, залежно від чистоти сиропу.

Важливим показником якості кристалічного продукту є його гранулометричний склад. Вже в процесі виробництва він впливає на проходження процесу центрифугування [3], оскільки відомо, що дрібні кристали відділяються значно повільніше. Швидкість центрифугування залежить також і від однорідності кристалів. При збільшенні коефіцієнта неоднорідності зростає опір фільтраційного шару. На рис. 6 показано зміну гранулометричного складу кристалів фруктози при застосуванні ПАР. З рисунка видно, що всі ПАР значно зменшують вміст дрібних кристалів і підвищують вміст фракції 0,5...0,6 мм. Сумарний відсоток дрібних фракцій (розміри кристалів менше ніж 0,3 мм) становить: без ПАР – 13,58%; з ПАР "Камея" – 5,91; з ПАР "Контрамін" – 6,24; з ПАР АМГСК-100 – 1,89%.

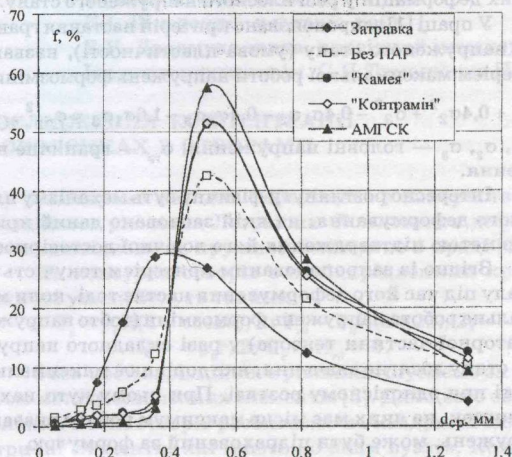


Рис. 6. Вплив ПАР на гранулометричний склад кристалічної фруктози

Таке явище пояснюється зменшенням поверхневої енергії на межі поділу фаз за допомогою ПАР. Це, відповідно до рівняння Оствальда – Фрейндліха

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{2\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

де C_1, C_2 – розчинність частинок радіусом r_1, r_2 , кг/кг розчинника; σ – питома вільна поверхнева енергія на межі поділу фаз, Н/м; ρ – густина частинок, кг/м³, зумовлює збільшення розчинності дрібних та росту крупних кристалів [4].

Висновки. Досліджувані ПАР по-різному впливають на реологічні характеристики фруктозних сиропів та утфелів. Так, “Камея” і “Контрамін” зменшують в’язкість лише ненасичених розчинів. Оптимальною концентрацією для них в інтервалі температур 20...70°C є 100 мг/кг сухих речовин розчину. АМГСК-100, навпаки, позитивний ефект проявляє лише в області насичених і пересичених розчинів, причому чим вище ступінь пересичення, тим краще діє ця ПАР. Оптимальною концентрацією для АМГСК-100 в інтервалі 20...70°C є 3000 мг/кг СР розчину.

В процесі кристалізації дія ПАР починає проявлятися при температурах вищих за 35°C. Причиною є те, що нижче ніж 35°C кристалізація фруктози проходить в кінетичній області і лімітуючим щодо швидкості проходження процесу

є реакція перетворення речовини на поверхні кристалу. Вище за цю температуру процес поступово переходить в дифузійну область. Тут ПАР діють таким чином: АМГСК-100 інтенсифікує процес, а “Камея” і “Контрамін” сповільнюють. Причиною цього є відповідна дія кожного з ПАР на в’язкість розчинів фруктози, а отже, і на процес дифузії молекул фруктози до кристала. Вищеназвані ПАР також сприяють значному поліпшенню гранулометричного складу кристалів, що має поліпшити процес футування і зменшити втрати фруктози в міжкристальний розчин.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасименко А.А. Кристаллизация сахара. – К.: Наук. думка, 1965. – 316 с.
2. Ропотенко Я.Г. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации сахара: Автореферат дис. ... канд. техн. наук/ УГУПТ. – К., 1977. – 43 с.
3. Знаменский Г.М. Гидравлические и тепловые процессы пищевых производств. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 255 с.
4. Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. – К.: Наук. думка, 1975. – 216 с.

Надійшла до редколегії 26.04.98 р.