

«Бета-кристалл» — суспензия инкапсулированных затравочных кристаллов

В.А. СОТНИКОВ, д-р техн. наук, директор (e-mail: swa862@mail.ru)

Т.Р. МУСТАФИН, канд. биолог. наук, зав. лабораторией

Предприятие «ПромАсептика»

Введение и цель работы

Совершенствование процесса уваривания утфелей непосредственно отражается на качестве и выходе готового продукта и поэтому является одной из важнейших задач сахарного производства. Применение специальных затравочных материалов для заводки кристаллов в сахарные утфели позволяет интенсифицировать процесс уваривания, улучшить качественные характеристики сахара-песка, что в конечном итоге обеспечивает повышение технико-экономических показателей сахарного производства.

Изначально на сахарных заводах применяли тонкоизмельчённую сухую сахарную пудру, но эффективность её применения была низкой и нестабильной. Второе поколение затравочных материалов представлено суспензиями на основе механически неупорядоченно раздробленных кристаллов сахара в жидкой фазе. В качестве жидкой фазы используют различные вещества, в которых растворимость сахара должна быть минимальной (абсолютный этанол, изопропанол, бутанол, глицерин, этиленгликоль и др.). Эффективность таких суспензий затравочных кристаллов была уже значительно выше, чем сухой пудры, но и они имели ряд недостатков. Во-первых, все используемые жидкие фазы гигроскопичны, и с течением времени по мере поглощения влаги в этих суспензиях неизбежно протекают процессы раство-

рения затравочных кристаллов сахара (ЗК) и, следовательно, их дальнейшая перекристаллизация. Во-вторых, при оптимальном соотношении ЗК к жидкой фазе (1:1) затравочная суспензия имеет всё же очень жидкую консистенцию, в которой в состоянии покоя практически сразу происходит расслоение ЗК от жидкой фазы. В осевшем уплотнённом слое кристаллы механически сближаются друг с другом и запускается процесс химической адгезии, сопровождающийся сращиванием кристаллов в конгломераты. Поэтому все эти суспензии во избежание конгломерации требуют постоянного перемешивания, однако они остаются функционально нестабильными и срок их хранения ограничен.

По большей части эти недостатки удалось устранить путём замены растворителей на поверхностно-активные вещества (ПАВ). Основным достоинством ПАВ является их низкое сродство к воде, что значительно уменьшило риск растворения ЗК и их перекристаллизацию. Кроме того, пластичность ПАВ и их высокая вязкость позволили создать удобные в применении нерасслаивающиеся суспензии и пасты, которые не требовали постоянного перемешивания, а срок хранения удалось увеличить до одного года и более без потерь функциональных свойств суспензий ЗК. Подобного рода затравочные материалы в виде паст и суспензий (например, кристаллообразователь «Эстер К 01», затрав-

ка «ССС-Р» [1], затравочная паста «Магмас» и т. п.) широко и с успехом использовались на сахарных заводах России и стран СНГ. Для создания подобного рода суспензий затравочного материала используют весьма широкий спектр неионогенных ПАВ, таких как ацетилированные моноглицериды жирных кислот (стеариновой кислоты) — АМГС-50 со степенью ацетилирования 50 %; фосфолипиды подсолнечного масла (ФПМ); моноглицериды жирных кислот (МГ); полиглицериды жирных кислот (ПГ-3) и проч. [2].

Помимо уникальных реологических свойств неионогенные ПАВ обладают также способностью влиять на межфазные процессы взаимодействия в гетерогенных системах. В работе [3] убедительно показано, чем отличаются механизмы интенсификации роста кристаллов сахарозы под воздействием механических колебаний различной интенсивности и под воздействием ПАВ. Если вибрация интенсифицирует процессы массопереноса на уровне гидродинамического пограничного слоя, то в случае применения ПАВ интенсификация массопереноса происходит на уровне мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности кристалла. Тем не менее при разнотипности механизмов действия данных факторов интенсифицирующие эффекты на рост кристаллов от этих воздействий конгруэнтны. Исходя из значимости фактора интенсифи-

кации процессов массопереноса на уровне мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности кристалла сахара в присутствии ПАВ, мы предположили, что эффективность последних должна находиться в прямой зависимости от степени сродства гидрофильной части молекулы ПАВ к молекулам сахарозы на поверхности кристалла.

Гидрофильная часть молекул ПАВ (рис. 1), применяемых ранее для изготовления затравочных суспензий, представлена остатками глицерина (в МГ), остатками полиглицерина (в ПГ-3), остатками ацетилированного глицерина (в АМГС-50) или остатками фосфорной кислоты (в ФПМ), которые, конечно же, обладают химическим сродством с молекулой сахарозы посредством образования водородных связей, но степень этого сродства небольшая. По нашему мнению, исходя из древнего правила химиков «подобное растворяется в подобном», максимальным сродством могут обладать только химически подобные сахарозе вещества, а именно те же моно- или дисахариды (глюкоза, или фруктоза, или сахароза, или мальтоза и т. д.). Выбор гидрофобной части молекулы ПАВ не так уж принципиален и может быть представлен остатком любой жирной кислоты. К такому классу неионогенных ПАВ относятся эфиры жирных кислот, или триглицеридов, с моно- или полиглицеридами – жирсахара [4].

Как представляется, идентичность конфигурации молекулы глюкозидного остатка жирсахара и молекулы сахарозы предопределяют множественность и прочность возникающих водородных связей, которые, в свою очередь, предопределяют максимальную степень сродства между этими молекулами (рис. 2). От прочности этого взаимодействия зависит

и тотальность покрытия поверхности кристалла сахара поверхностно-активным веществом, и степень адсорбции мономолекулярного слоя жирсахара на поверхности кристалла. Надёжное прикрепление гидрофильными участками жирсахара к поверхности кристалла сахара и наряду с этим надёжная организация гидрофобного слоя жирсахара

создают предпосылки к формированию инкапсулированной структуры затравочных кристаллов, когда они, даже будучи собраны воедино, станут устойчиво пространственно изолированы друг от друга.

Основываясь на вышеизложенном, мы находим перспективными исследования функциональных свойств нового класса затравочного

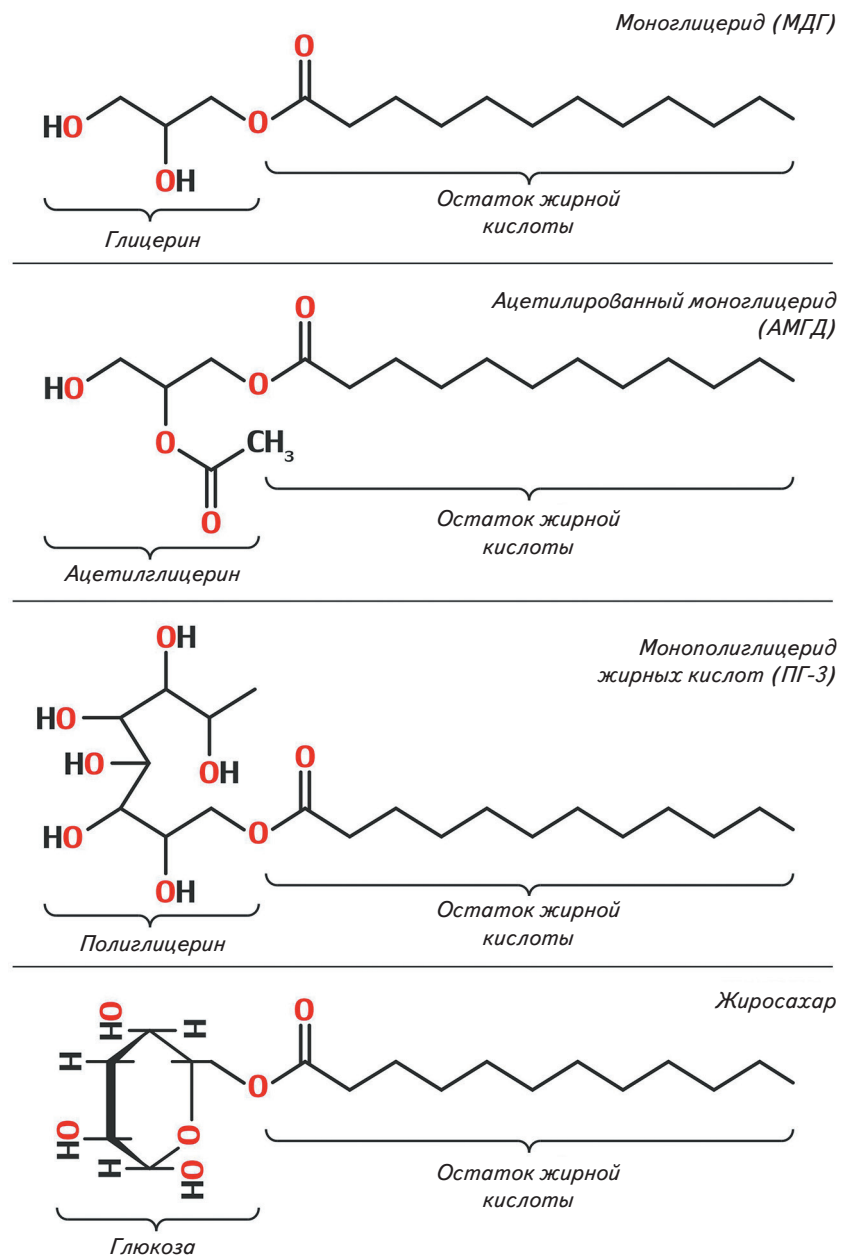


Рис. 1. Неионогенные ПАВ для затравочных материалов

материала, сконструированного из тонкоизмельчённых кристаллов сахара и неионогенного ПАВ, относящегося к классу жиросахаров.

Материалы и методы исследований

Объектами исследований служили суспензии затравочных материалов на основе измельчённых кристаллов (ЗК) и различных ПАВ. Измельчение сахарной пудры осуществляли в шаровой мельнице до среднего размера кристалла 10–20 микрон. Далее в зависимости от условий эксперимента в ЗК вводили либо изопропанол, либо монополиглицерид жирных кислот в растворителе (ПГ-3), либо жиросахар («Бета-кристалл») и тщательно перемешивали в течение 24 часов. Жиросахар получали методом олеохимического синтеза в промышленных условиях на базе предприятия «ПромАсептика».

В качестве исследуемых систем были выбраны утфель последней кристаллизации или сироп чистого сахара. Чтобы выяснить механизм действия изучаемых объектов, процесс кристаллизации сахара осуществляли из уваренного до 75–83 % СВ сиропа с последующим его контролируемым охлаждением в режиме истощения (без подкачки сиропа) и в тонком неподвижном слое кристаллизующегося материала. За динамикой процесса кристаллизации следили в режиме реального времени с фиксированием результатов микроскопирования тонкого слоя образцов в проходящем свете фазово-контрастного микроскопа «МИКРОМЕД 5Т» при увеличении 10×. Съёмку получаемых изображений полей зрения осуществляли с помощью видеокамеры МС-20. Далее изображения использовали для измерения величины максимального сечения единичного кристалла

в выборке кристаллов в целях исчисления коэффициента неоднородности кристаллов в образцах. Текучесть утфеля оценивали с помощью термостатированного при 60 °С консистометра Боствика. Скорость истечения фиксировали по времени, за которое проба объёмом 50 мл проходила путь по наклонной плоскости (угол истечения 35°) длиной 7 см.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Как показали эксперименты, визуально микроstructures суспензий ЗК на основе изопропанола

и жиросахаров принципиально различаются. В свежеприготовленной суспензии с изопропанолом большая часть измельчённых кристаллов сахара обособлена и равномерно распределена по всему полю микроскопа (рис. 3). Принципиально иную микроstructure имеют ЗК в жиросахаре (препарата «Бета-кристалл»): они собраны в сферические структуры (рис. 4). Такая микроstructure характерна для инкапсулированных форм кристаллов. Эта инкапсулированная форма ЗК очень устойчива, но только в отсутствие воды. «Бета-кристалл», попадая

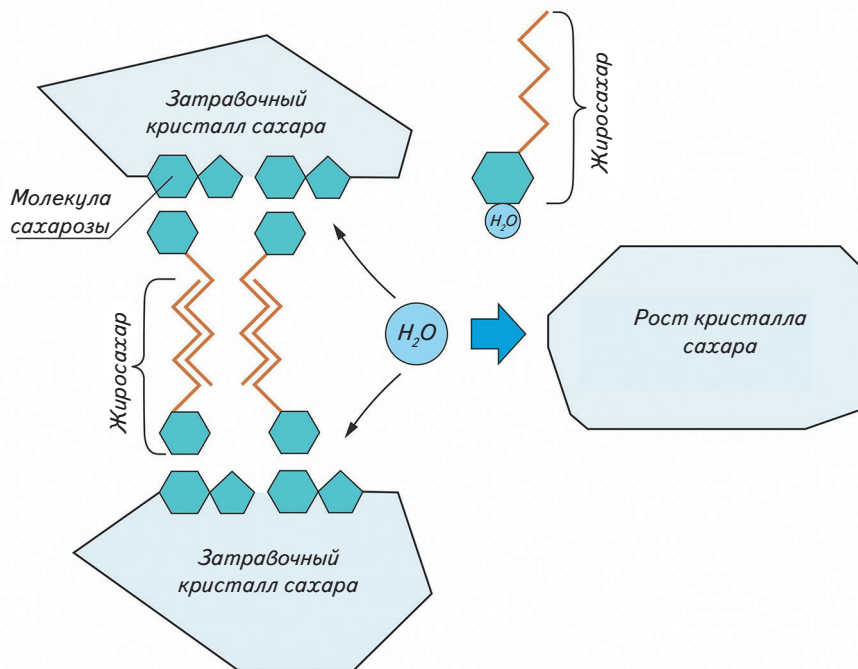


Рис. 2. Механизм действия жиросахара

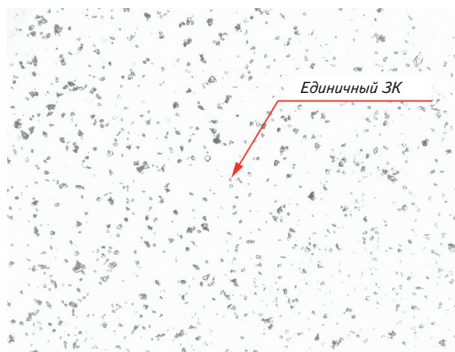


Рис. 3. Микроstructure ЗК в изопропаноле

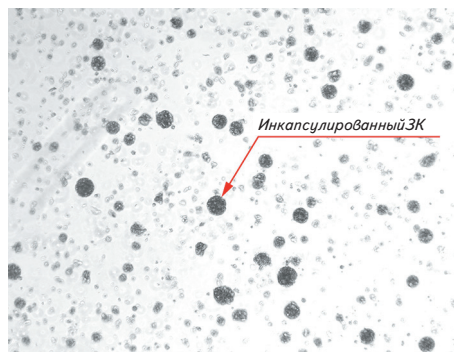


Рис. 4. Микроstructure ЗК в жиросахаре

в утфель, мгновенно реагирует с водой, и вода, имеющая большее сродство с сахарозой, нежели с молекулой жирсахара, прочно связывается с жирсахаром, и он покидает поверхность затравочного кристалла. Освобождённый затравочный кристалл беспрепятственно становится центром кристаллизации (см. рис. 3). В свою очередь, связанный с водой жирсахар в эмульгированном состоянии переходит в межкристалльный раствор.

Подтверждением состоятельности гипотезы существования инкапсулированных форм ЗК служит динамика трансформации этих форм в процессе кристаллизации чистого сахарного сиропа. В экспериментах сахарный сироп в качестве исследуемой системы был выбран умышленно, дабы исключить возможное и существенное влияние несахаров на процесс кристаллизации в целом. На рис. 5 отчётливо видно, что инкапсулированная форма ЗК на момент их заправки в утфель остаётся практически в первозданном состоянии (см. рис. 4). Однако уже через 3 секунды пребывания в утфеле сферическая форма начинает активно распадаться (рис. 6), а освободившиеся затравочные кристаллы начинают выступать в качестве центров кристаллизации. На третьей (рис. 7) и пятой (рис. 8) минутах кристаллизации сферические формы ЗК уже полностью отсутствуют и наблюдается формирование и рост кристаллов сахара.

В целях изучения сравнительного влияния различных суспензий ЗК на процесс кристаллизации и гранулометрические характеристики сахара в экспериментах были использованы чистые сахарные сиропы.

Визуальная микроскопия утфелей чистых растворов сахара указывает на видимые различия в форме и размерах кристаллов,

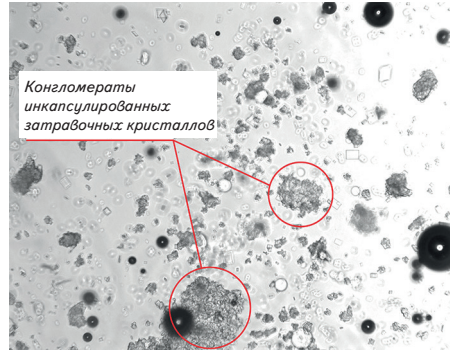


Рис. 5. На момент введения препарата «Бета-кристалл»

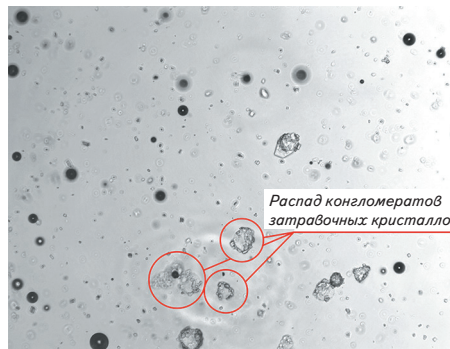


Рис. 6. Через 3 секунды после введения препарата «Бета-кристалл»

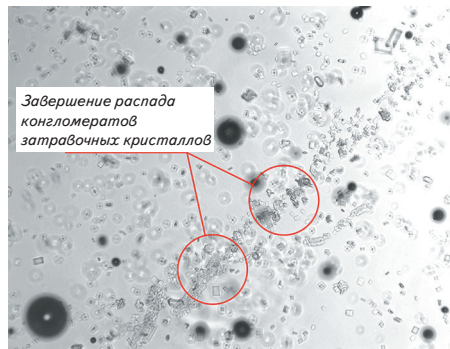


Рис. 7. Через 3 минуты после введения препарата «Бета-кристалл»

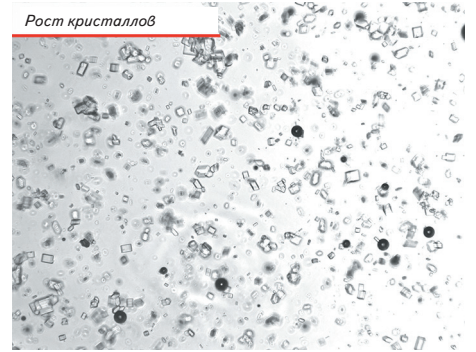


Рис. 8. Через 5 минут после введения препарата «Бета-кристалл»

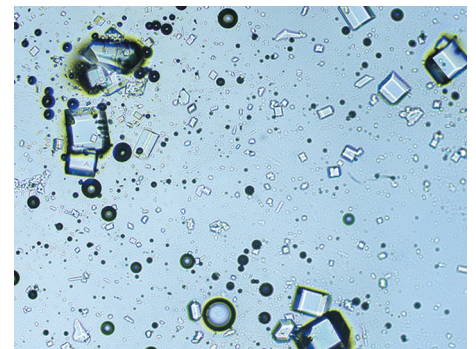


Рис. 9. Суспензия ЗК в изопропанолe

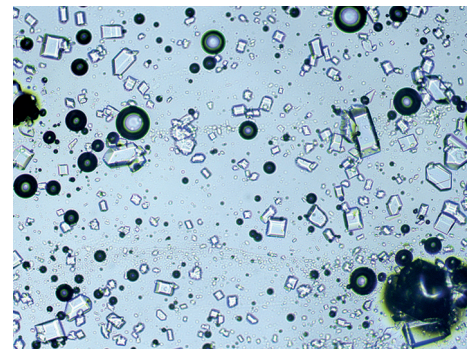


Рис. 10. Суспензия ЗК в ПГ-3

полученных с помощью различных суспензий ЗК. При использовании суспензии в изопропанолe кристаллы по форме и размерам были максимально неоднородны (рис. 9). В случае применения суспензии в ПГ-3 степень неоднородности кристаллов была уже заметно меньше (рис. 10), что подтверждает правильность подхода в конструировании затравочных

суспензий на основе ПАВ. Однако наиболее характерный для кристаллов сахара габитус мы наблюдали при использовании препарата «Бета-кристалл», где в качестве ПАВ выступал жирсахар (рис. 11).

Основными показателями оценки гранулометрического состава сахара являются: средний размер кристаллов, коэффициент

неоднородности кристаллов. В промышленных условиях коэффициент неоднородности 25 % и менее характеризует сахар отличного качества, свыше 25 и до 28–29 % – хорошего качества, свыше 35 % – неудовлетворительного качества.

Как показали исследования, коэффициент неоднородности в экспериментах с суспензией ЗК в изопропанолe составил 29,5 %, при использовании суспензии ЗК в ПГ-3 этот параметр несколько улучшился и составил 26,4 %. Наилучшие результаты по этому параметру (20,2 %) были получены в случае применения суспензии ЗК «Бета-кристалл».

Тот факт, что все исследуемые суспензии ЗК на основе ПАВ, и особенно на основе жиросахаров, оказывают интенсифицирующее воздействие на процесс кристаллизации в системе чистого сахарного сиропа (в котором отсутствуют несахара), косвенно подтверждает гипотезу о значительности вклада ПАВ (функционирующих на уровне молекулярного адсорбционного слоя кристалла) в интенсификацию процесса роста кристаллов.

Однако несахара, как известно, оказывают значительное влияние на процессы кристаллизации, поэтому на следующем этапе исследований необходимо было изучить

действие этих же суспензий ЗК на процесс кристаллизации, но на утфелях с таким количеством несахаров, которое характерно для утфеля 3-й кристаллизации.

Из-за физико-химических свойств жиросахара не способны оказывать какого-нибудь существенного влияния на поведение несахаров в утфеле, поэтому мы запланировали сравнительный эксперимент, в котором в утфель дополнительно вносили препарат «Пенакон-М». Ранее нами было доказана его способность значительно снижать вязкость утфеля, и особенно утфеля с низкой доброкачественностью [5, 6]. В экспериментах критериями оценки воздействия исследуемых объектов на состояние утфеля служила текучесть (вязкость) утфеля и его микроструктура. Препарат «Пенакон-М» вносили в утфель за 5 минут до введения затравочного материала с целью получения эффекта предварительного снижения вязкости утфеля и, следовательно, для оптимального функционирования затравочного материала.

На основании проведенных экспериментов мы убедились в незначительной способности жиросахаров повышать текучесть утфеля 3-й кристаллизации по сравнению с тем же утфелем (на 9,7 %), в который была введена суспензия ЗК в изопропанолe (см. табл.). Напротив,

предварительное введение в утфель препарата «Пенакон-М», безусловно, привело к значительному увеличению его текучести (на 30,9 %).

Испытуемые суспензии ЗК также по-разному влияли на микроструктуру утфелей. Картина микроструктур утфелей от применения суспензий ЗК в изопропанолe или жиросахаре практически идентична: кристаллы сахара плотно окружены вязким межкристалльным раствором, а в поле зрения микроскопа наблюдается большое скопление пузырьков воздуха (рис. 12). Предварительная обработка утфеля препаратом «Пенакон-М» кардинально изменяет эту микроструктуру: большая часть кристаллов сахара «освобождена» от межкристалльного раствора, т. е. его структура становится оптически более «рыхлой», и кроме этого межкристалльный раствор практически освобожден от пузырьков воздуха (рис. 13).

Примечательно, что совместное воздействие на утфель двух препаратов («Пенакон-М» + «Бета-кристалл») привело к синергическому эффекту, который выразился в значительном улучшении гранулометрических характеристик сахара, а именно коэффициент неоднородности кристаллов удалось снизить с 36,9 % (при использовании ЗК в изопропанолe) до 25,4 % (при использовании двух препаратов).

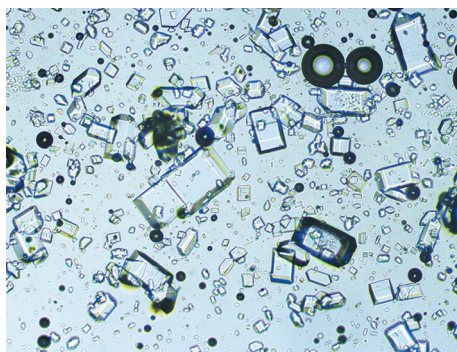


Рис. 11. Суспензия ЗК в жиросахаре

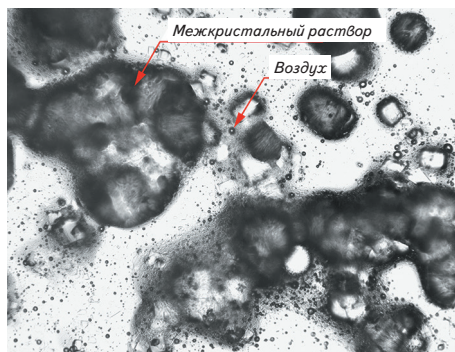


Рис. 12. Утфель + суспензия ЗК в изопропанолe

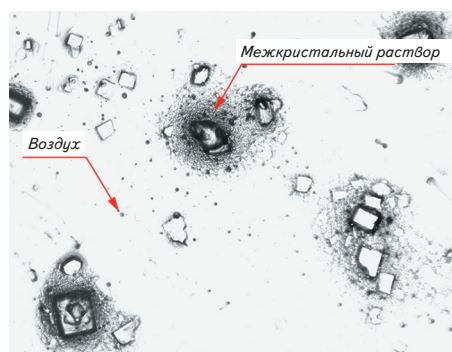


Рис. 13. Утфель + «Пенакон-М» + «Бета-кристалл»

Характеристика кристаллообразователя «Бета-кристалл»

Кристаллообразователь «Бета-кристалл» — стабильная пастообразная гомогенная смесь тонкоизмельчённых кристаллов сахара с полусинтетическими ПАВ (жиросахарами) в присутствии неионогенных ПАВ, произведённых методом олеохимического синтеза. Кристаллообразователь применяют в качестве затравочного материала при уваривании утфелей свеклосахарного, рафинадного и сырцового производства.

По сравнению с используемой в настоящее время суспензией кристаллов в изопропиловом спирте преимущественно кристаллообразователя «Бета-кристалл» являются: высокая функциональная эффективность при экономном расходе препарата; стабильность при хранении в течение 12 месяцев; взрыво- и пожаробезопасность. Его применение обеспечивает получение однородных кристаллов, позволяет сократить цикл уваривания утфелей, предотвращает образование конгломератов сахара, увеличивает выход сахара и препятствует процессу слёживаемости сахара при хранении.

Промышленный синтез жиросахаров и производство препарата «Бета-кристалл», выпускаемого по ТУ 20.59.59-001-0061915963-2023 г., освоены на предприятии «Промасептика».

Технология применения препарата «Бета-кристалл» на сахарных заводах

Препарат следует вносить в вакуум-аппараты при коэффициенте пересыщения сахарного раствора 1,25–1,35. Норма внесения препарата: 0,2–0,3 г на 1 т утфеля первой кристаллизации и 0,3–0,4 г на 1 т утфеля 2-й и 3-й кристаллизации.

Наилучшие результаты могут быть получены в случае пред-

Влияние различных суспензий ЗК на параметры утфеля

Параметр утфеля	Суспензия ЗК		
	в изопропанол	в жиросахаре	
		Контроль	+ «Пенакон-М»
Текучесть, сек.	123	111	85
Коэффициент неоднородности кристаллов, %	36,9	33,2	25,4

варительного внесения в утфель препарата «Пенакон-М» за 3–5 минут до введения в вакуум-аппарат кристаллообразователя «Бета-кристалл».

Выводы

Кристаллообразователь «Бета-кристалл» — сконструированная система затравочных кристаллов в неионогенном ПАВ, имеющем максимальное химическое сродство к молекуле сахарозы (класс — жиросахара). Именно это сродство предопределяет формирование инкапсулированных затравочных кристаллов. Основным преимуществом суспензии инкапсулированных затравочных кристаллов перед традиционными затравочными материалами является более высокая функциональная активность и стабильность свойств при эксплуатации и хранении.

Список литературы

1. Колчинский, Е.В. Затравка СССР-Р как инициатор-катализатор кристаллизации сахара / Е.В. Колчинский, Л.П. Станис-

лавский // Сахар. — 2003. — № 6. — С. 43–45.

2. Ропотенко, Я.Г. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации процесса кристаллизации сахара : обзор / Я.Г. Ропотенко. — М. : ЦНИИТЭИ-пищепром, 1973. — 23 с.

3. Воздействие поверхностно-активных веществ на рост осциллирующих кристаллов сахара / Н.М. Подгорнова, С.М. Петров, В.М. Перелыгин, А.В. Горбуличев // Известия вузов. Пищевая технология. — 1999. — № 4. — С. 48–50.

4. Жогло, Ф.А. Жиросахара (получение, свойства, применение) / Ф.А. Жогло. — М. : Медицина, 1975. — 340 с.

5. Сотников, В.А. Утфель и меласса: вязкость и пенение неньютоновских жидкостей / В.А. Сотников, Т.Р. Мустафин // Сахар. — № 8. — 2021. — С. 24–27.

6. Сотников, В.А. Интенсификация процесса уваривания утфелей препаратом «Пенакон-М» / В.А. Сотников, Т.Р. Мустафин, И.Ю. Деев // Сахар. — № 10. — 2021. — С. 14–18.

Аннотация. Кристаллообразователь «Бета-кристалл» — сконструированная система затравочных кристаллов в неионогенном ПАВ, имеющем максимальное химическое сродство к молекуле сахарозы (класс — жиросахара) и предопределяющем формирование инкапсулированных затравочных кристаллов. Основными преимуществами суспензии инкапсулированных затравочных кристаллов (ЗК) перед традиционными затравочными материалами являются более высокая функциональная активность и стабильность свойств при эксплуатации и хранении. **Ключевые слова:** кристаллообразователь, суспензия, утфель, кристаллизация, сахар.

Summary. Crystal former «Beta-crystal» is a constructed system of seed crystals in a non-ionic surfactant, which has the maximum chemical affinity for the sucrose molecule (class — lipid-sugar), predetermining the formation of encapsulated seed crystals. The main advantage of the suspension of encapsulated seed crystals over traditional seed materials is a higher functional activity and stability of properties during operation and storage.

Keywords: crystal former, suspension, massecuite, crystallization, sugar.