

Фізико-хімічне обґрунтування агрегативної стійкості кристалів цукру в утфелі

Н.І. Штангеева, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій

В статті надано фізико-хімічне обґрунтування процесу кристалізації сахарози та агрегації кристалів. Визначені фактори агрегативної стійкості кристалів цукру в утфелі. Проаналізовані конструкції вакуум-апаратів з точки зору можливості уварювання в них утфелю в ізогідричних умовах для отримання твердої фази переважно у формі монокристалів.

Ключові слова: кристалізація сахарози, агрегація кристалів, агрегативна стійкість, ізогідричні умови.

В статье представлено физико-химическое обоснование процесса кристаллизации сахарозы и агрегации кристаллов. Определены факторы агрегативной устойчивости кристаллов сахара в утфеле. Проанализированы конструкции вакуум-аппаратов с точки зрения возможности уваривания в них утфеля в изогидрических условиях для получения твердой фазы преимущественно в форме монокристаллов.

Ключевые слова: кристаллизация сахарозы, агрегация кристаллов, агрегативная устойчивость, изогидрические условия.

This article provided by physico-chemical study of the process of crystallization of sucrose and aggregation of crystals. The factors aggregative stability of crystal sugar massecuite are identified. Analyzed the design of vacuum pans from the viewpoint of massecuite boiling them in isohydric conditions for solid surface mainly in the form of single crystals.

Keywords: crystallization of sucrose crystals aggregation, aggregate stability, isohydric conditions.

Якість кристалічного цукру залежить від якості перенасичених розчинів, з яких викристалізовується сахароза, а також від способів утворення центрів кристалізації та умов їх нарощування. Практична реалізація кристалізації сахарози та управління цим процесом має ґрунтуватися на досконалому розумінні передкристалізаційних явищ у перенасичених розчинах, теорій утворення центрів кристалізації, їх нарощування, агрегації кристалів, включення домішок з міжкристального розчину в тверду фазу, тощо. Кристалізація сахарози протікає у відповідності до законів кристалізації твердих речовин із розчинів і має свої особливості.

Молекула сахарози є диполем внаслідок наявності негативно заряджених гідроксильних груп. Молекула води теж є диполем, тому в розчині молекула сахарози є гідратованою, оточеною молекулами води. Дослідження з застосування методу низькотемпературної скануючої калориметрії дали змогу встановити числа гідратації молекул сахарози, які змінюються від 20 до 4 в залежності від концентрації сахарози у розчині [1].

Перенасичені розчини сахарози є термодинамічно нестабільними і в них відбуваються передкристалізаційні явища. Існує ряд теорій, які пояснюють зміни, що відбуваються в перенасичених

розчинах до початку видимої кристалізації, одна з них – теорія кристалічних кластерів [2]. Згідно цієї теорії перенасичені розчини сахарози є ультрагетерогенними системами, що містять значну кількість субмікроскопічних зародків сахарози, які знаходяться у динамічній рівновазі з розчином. При великих перенасиченнях ($K_{\text{II}} > 1,2$) починає відчуватися нестача молекул води для повної гідратації молекул сахарози, тому з'являються молекули з низьким ступенем гідратації, здатні утворювати дозародкові асоціати – аморфні частки, що нагадують збільшені молекули сахарози, які ще не мають кристалічної гратки. Ці дозародкові комплекси поступово зростають. З підвищенням перенасичення інтенсивність їх утворення збільшується і утворюються квазікристали (кристалічні кластери), які можуть розпадатися і одночасно утворюватися в інших точках об'єму розчину. Досягаючи певних розмірів, квазікристали перетворюються у дегідратований кристалічний зародок нової фази.

Робота ізотемічного утворення кристалічного зародка $\Delta\Phi$ визначається рівнянням Гіббса:

$$\Delta\Phi = \frac{1}{3} \sum \sigma_i S_i \quad (1)$$

де S_i – сумарна поверхня кристалічного зарод-

ка; σ_i – вільна поверхнева енергія зародка на границі кристал-розчин.

Таким чином, робота утворення кристалічного зародка в перенасиченому розчині визначається не тільки величиною вільної поверхневої енергії на границі кристалічний зародок – розчин, але і розмірами кристалічного зародка. Кристалічний зародок повинен мати мінімальну поверхневу енергію, що визначає його кристалічну форму. Розмір кристалічного зародка залежить від перенасичення розчину і визначається з рівняння Гіббса-Томсона:

$$RT \cdot \ln \frac{C_n}{C_n} = \frac{2\sigma M}{\rho r_k}, \text{ звідки } r_k = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln \frac{C_n}{C_n}} \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура розчину, °К; C_n і C_n – концентрація перенасиченого і насиченого розчинів відповідно, кг/кг; σ – поверхневий натяг на границі кристалічний зародок - розчин, н/м; M – молекулярна маса молекули сахарози; r_k – радіус кристалічного зародка критичного розміру, мкм, ρ – густина твердої фази, кг/м³.

Кристалічний зародок критичного розміру (критичний зародок) знаходиться у динамічній рівновазі з розчином сахарози. Кристали, розміри яких більші за розмір критичного зародка зростають, а ті, що менші за розмір критичного зародка розчиняються. Експериментально, за допомогою рентгенографічних досліджень [3] було встановлено, що для сахарози розмір кристалічних зародків знаходиться в межах 1-2 нм, маса такого зародка $\sim 10^{-6}$ г. За даними Ван Гука кристалічний зародок сахарози має радіус біля 2 нм і складається з 80-100 молекул, за даними М.М. Поляченко [4] в нього входить 200-300 молекул сахарози.

З викладеного витікає, що дисперсна система, що кристалізується, в тому числі і цукровий утфель, в своєму розвитку проходить стадії від молекулярного розчину через виникнення в ній часток граничної, колоїдної дисперсності до грубодисперсної системи. При цьому, в певний період її розвитку, коли розміри часток дисперсної фази не перевищують 10^{-4} см, до них правомірне застосування всіх закономірностей колоїдної хімії, а при збільшенні їх розмірів – закономірностей фізико-хімічної механіки.

Утворена в результаті фазового перетворення реальна полідисперсна система (цукровий утфель) знаходиться в нерівноважному стані внаслідок наявності надлишку вільної енергії за рахунок розвиненої поверхні розділу, наявності кристалів різних розмірів та нерівноважної форми.

У відповідності до другого закону термодинаміки, високодисперсна термодинамічно нерівноважна система, яка складається з утворених дрібних кристаликів цукру і міжкристального розчину,

закономірно має переходити в більш стійкий термодинамічний стан. Рівноважний стан системи, що має надлишок вільної поверхневої енергії настане тоді, коли всі кристали перетворяться в один кристал або агрегат і вільна поверхнева енергія системи стане мінімальною. Однак на практиці цього не відбувається, оскільки цей процес контролюється і спрямовується в напрямі отримання монокристалів цукру. В такій дисперсній системі існує енергетичний бар'єр, що запобігає агрегації кристалів. Цей бар'єр для ліофільних дисперсних систем пов'язаний із взаємодією часток дисперсної фази з дисперсійним середовищем [5].

Головною умовою стійкості ліофільних дисперсних систем є їх гідратація (сольватація). Вивченню властивостей гідратних (сольватних) оболонок присвячено ряд робіт Б.В. Дерягіна та його школи [6]. Встановлено, що властивості розчину, що знаходиться біля ліофільної твердої поверхні, відрізняються від властивостей розчину в об'ємі внаслідок утворення ліосорбційних оболонок, міцно зв'язаних з твердою поверхнею молекулярними силами.

Проведеними експериментальними дослідженнями [7,8] встановлено, що на поверхні кристала сахарози в насиченому розчині існують адсорбційні шари міжкристального розчину, орієнтовані молекулярними силами до поверхні кристалів сахарози, які, при наближенні кристалів, зумовлюють розклинюючий тиск, що перешкоджає агрегації кристалів. Встановлено, що для того, щоб наблизити кристали в насиченому розчині сахарози до повного контакту, тобто витиснути плівку міжкристального розчину, зв'язаного молекулярними силами з поверхнею цих кристалів, необхідно прикласти силу ~ 200 кПа. Таким чином, першим фактором агрегативної стійкості кристалів сахарози на мікрорівні є молекулярний розклинюючий тиск ~ 200 кПа, що перешкоджає агрегації кристалів.

Оскільки агрегативна стійкість цукрового утфелю пов'язана з міжфазною енергією, її можна змінювати, затосовуючи поверхнево-активні речовини, які, адсорбуючись на поверхні тонкої плівки міжкристального розчину, що оточує кристали, надають одноіменного заряду кристалам сахарози і збільшують молекулярний розклинюючий тиск, запобігаючи утворенню агрегатів. Цим можна пояснити те, що у цукрі II кристалізації значно менше «друз», ніж у цукрі I кристалізації, оскільки в утфелі II кристалізації наявна значна кількість натуральних поверхнево-активних несахарів [9]. Таким чином, у розчинах нижчої чистоти агрегативна стійкість кристалів збільшується на величину електростатичної складової за рахунок адсорбції нецукрів на поверхні кристалів, що є другим фактором агрегативної стійкості кристалів сахарози в утфелі на мікрорівні. (табл. 1)

Як видно з таблиці 1, кількість агрегатів

Таблиця 1

Залежність кількості агрегатів від розміру кристалів для цукру I і II кристалізації

Розмір кристалів, мм	Кількість агрегатів (друз), %	
	цукор I кристалізації	цукор II кристалізації
0,2...0,4	5,2	3,5
0,4...0,6	7,6	5,5
0,6...0,8	10,4	8,7
0,8...1,0	42,7	27,6
1,0...1,2	53,8	38,5
1,4...1,6	61,5	44,3
1,6...1,8	70,3	–
1,8...2,0	70,8	–

збільшується зі збільшенням розміру кристалів, що пов'язане з недостатньою циркуляцією утфелю та наявністю в апараті застійних зон, де можуть утворюватися фазові контакти між окремими кристалами.

Практично, під час уварювання утфелю у вакуум-апараті, процеси утворення центрів кристалізації їх нарощування та рекристалізації відбуваються не послідовно, а одночасно, маскуючи один одного. Внаслідок наявності у вакуум-апараті температурних полів (біля поверхні нагріву температура на десятки градусів вища за температуру на границі розділу утфель-пара) [10] у локальних об'ємах утфелю при охолодженні утворюються нові кристалічні зародки – дрібні кристали. При попаданні даного об'єму утфелю в процесі циркуляції в зону більш високих температур, дрібні кристали розчиняються, коефіцієнт перенасичення розчину збільшується і надлишок сахарози викристалізовується на крупних кристалах – відбувається рекристалізація. Це явище було відкрито Оствальдом і застосовано для кристалізації сахарози професором І.Г. Бажалом – дрібні кристали сахарози розчиняються швидше, а зростають

повільніше, а крупні кристали, навпаки, розчиняються повільніше, а зростають швидше [11], що є причиною рекристалізації.

Процеси утворення і рекристалізації кристалів у вакуум-апараті відбуваються дуже швидко, тому апаратник уважно слідкує за кількістю утворених центрів кристалізації, керуючись власним досвідом, і зупиняє процес утворення нової фази, різко зменшуючи коефіцієнт перенасичення розчину за рахунок підкачування порцій свіжого сиропу.

Досліджуючи кристалізацію сахарози встановлено, що в процесі уварювання утфелю за рахунок підкачування сиропу у вакуум-апарат, апаратник підтримує в ньому ізогідричні умови, які зумовлюють утворення монокристалів, порушення ізогідричності приводить до утворення агрегатів [12, 13].

Для того, щоб забезпечити умови ізогідричності процесу кристалізації сахарози у вакуум-апараті, необхідно забезпечити певне співвідношення між об'ємом парової камери, яким визначається об'єм початкового набору вакуум-апарата, та об'ємом надутфельного простору [14]. При розробленні нових конструкцій вакуум-апаратів не-

Таблиця 2

Порівняльні дані співвідношення константи «ε» з максимально допустимими її значеннями за паспортними даними для вакуум-апаратів різних конструкцій

Тип вакуум-апарата	Співвідношення «ε» за паспортними даними	Максимально допустиме значення «ε», необхідне для забезпечення уварювання утфелю I кристалізації в ізогідричних умовах	Максимально допустиме значення «ε», необхідне для забезпечення уварювання утфелю останньої кристалізації в ізогідричних умовах
1	2	3	4
ВАЦ-40	0,40	0,43	0,37
ВАА-40	0,38	0,43	0,38
ВА-40, Польща	0,37	0,42	0,37
ВА, Чехія	0,34	0,43	0,37
ВМА	0,53	0,42	0,37
ЯВА-60	0,38	0,43	0,37
ВАЦ-60	0,37	0,43	0,37
ВА-60, Польща	0,34	0,43	0,38
ВАЦ-80	0,38	0,43	0,38

обхідно це враховувати і не прагнути заповнити «вільний» простір додатковою поверхнею нагріву з метою підвищення продуктивності вакуум-апарату, оскільки збільшення інтенсивності теплообміну за рахунок порушення ізогідричності безумовно призведе до зниження якості цукру за рахунок агрегації кристалів, тому важливою конструктивною характеристикою вакуум-апарату з точки зору проведення процесу кристалізації сахарози в ізогідричних умовах, є співвідношення «ε», розраховане нами для утфелю І кристалізації:

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_k - V_1} \leq 0,43 \quad (3)$$

а для утфелю останньої кристалізації

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_k - V_1} \leq 0,37 \quad (4)$$

Де V_1 – об'єм початкового набору вакуум-апарату, м³; V_k – корисний об'єм вакуум-апарату, м³.

В таблиці 2 представлені співвідношення цих об'ємів, взятих за технічними характеристиками для 10 типів вакуум-апаратів, порівняно з максимальним їх співвідношенням, необхідним для проведення процесу кристалізації в ізогідричних умовах для утфелю І і останньої кристалізації.

З таблиці 2 видно, що конструкції наведених вакуум-апаратів дозволяють здійснювати уварювання утфелю І кристалізації в ізогідричних умовах, крім вакуум-апаратів ВМА, а уварювання утфелю останньої кристалізації в ізогідричних умовах не забезпечують вакуум-апарати ВАЦ-40, ВМА та ЯВА-60.

Порушення ізогідричних умов кристалізації сахарози у вакуум-апараті відбувається лише в останній період уварювання утфелю, коли здійснюється згущення утфелю з метою максимального викристалізування сахарози з міжкристального розчину та зменшення кількості відтоків. В цей період необхідно забезпечити інтенсивну циркуляцію утфелю у вакуум-апараті.

В реальних умовах уварювання утфелів у вакуум-апаратах відбувається зіткнення кристалів в процесі циркуляції, причому сила їх зіткнення може значно переважати величину молекулярного розклинюючого тиску тонкої плівки міжкристального розчину, що може призвести до утворення агрегатів. Крім того, конструкції вакуум-апаратів мають забезпечити відсутність застійних зон, в яких можуть відбуватися фазові контакти між кристалами при випаровуванні води з тонкої плівки міжкристального розчину, що оточує кристали, і утворюватися агрегати.

Таким чином, агрегативну стійкість кристалів цукру в утфелі на макрорівні забезпечують уварювання утфелю в ізогідричних умовах, достатня циркуляція утфелю та відсутність у вакуум-апараті застійних зон.

Встановлені закономірності агрегації кристалів мають також важливе значення для вирішення проблеми безперервного уварювання утфелю І кристалізації, оскільки утворення агрегатів є загальним недоліком вакуум-апаратів безперервної дії незалежно від їх конструкції.

Список використаних джерел

1. *Maurandi Vincento. Sulla meccanica statistica dell'ingrossamento dei cristalli// Industria Saccarifiera. Italiano.* – 1985. – Vol 78 №5, – p. 147-151.
2. *Van Hook A. Crystallisation. Theory and practice* – New York, 1961. – 111 p.
3. *Powers H.E. Crystallisation of sucrose // Chemistry and Industry, 1982, – № 14. – p. 627-631.*
4. *Поляченко М.М. О центрах кристаллизации сахарозы / М.М. Поляченко, С.И. Сиренко// сб. Пищевая пром-сть. – К. : Техника, 1965. – С. 19-26.*
5. *Адамсон А.Т. Физическая химия поверхностей. М. : Мир, 1979. – 568 с.*
6. *Дерягин Б.В. Сольватные слои как особые граничные фазы на основе прямых методов исследования // Тр. Всесоюзн конф. По коллоидной химии. – К. : Изд АН УССР, 1952. – С. 26-51.*
7. *Штангеев Н.И. Роль адсорбционных пленок маточного раствора в агрегативной устойчивости сахарных утфелей/ Н.И. Штангеев, И.С. Гулый, В.О. Штангеева, В.В. Манк// Изв. ВУЗов. Пищ. Технология, 1982. – № 3. – С. 57-60.*
8. *Бажал И.Г. Измерение сил взаимодействия между жидкостью и твердым телом методом отрыва жидкости от твердой подложки / И.Г. Бажал, Н.И. Штангеева // Коллоидн. Журн., 1978. – т. 10. – № 6. – С. 1054-1058.*
9. *Штангеева Н.И. Влияние технологических факторов на агрегацию кристаллов при уваривании сахарных утфелей // Сах. Пром-сть, 1985. – № 12. – С. 22-24.*
10. *Кулиниченко В.Р. Поля теплофизических параметров кипящих утфелей / В.Р. Кулиниченко, А.А. Андрюхин // Изв ВУЗов. Пищ. Пром-сть, 1983. – № 6. – с. 88-92.*
11. *Бажал И.С. Связь между тепло- и массообменном кристаллизующихся дисперсных систем // Сахарная пром-сть, 1969. – № 6. – С. 12-14.*
12. *Штангеева Н.И. Агрегация кристаллов при уваривании сахарных утфелей / Н.И. Штангеева, И.Г. Бажал, Л.И. Требин, Н.А. Архипович // Изв. ВУЗов. Пищ. Технология, 1978. – № 6. – С. 71-73.*
13. *Штангеева Н.И. Исследование процессов кристаллизации дисперсных систем в изогидрических и неизогидрических условиях / Н.И. Штангеева, Н.А. Архипович, И.Г. Бажал, Л.И. Требин // Укр. Хим. журн., 1977. – т. 4. – № 6. – С. 609-612.*
14. *Рамутите Р.А. О константе уваривания сахарных утфелей / Р.А. Рамутите, И.С. Гулый, Н.И. Штангеева // сахарная пром-сть, 1984. – № 1. – С. 23-25.*