

Хранение и переработка сельскохозяйственной продукции

УДК 664.162.036/621.034

DOI: <https://doi.org/10.31857/S2500-26272019661-64>**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ****Л.С. Хворова**, доктор технических наук, **Н.Р. Андреев**, член-корреспондент РАН,
Н.Д. Лукин, доктор технических наук*Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов –
филиал Федерального научного центра пищевых систем имени В.М. Горбатова РАН,
140051, Московская область, п. Красково, ул. Некрасова, 11
E-mail: vniik@arrisp.ru*

Успешный результат существующих способов кристаллизации глюкозы в большой степени зависит от условий проведения стадии нуклеации кристаллов. Исследования выполнены с целью совершенствования способов нуклеации при кристаллизации глюкозы. Согласно теории кристаллизации, скорость образования зародышей в высокой степени зависит от поверхностного натяжения растворов. Теоретический и практический интерес представляет и роль поверхностного натяжения в процессе кристаллизации глюкозы. В результате исследований установлено, что поверхностное натяжение глюкозных растворов возрастает с повышением концентрации сухих веществ и понижением температуры. При испытании алифатических спиртов в качестве поверхностно-активных веществ показано снижение поверхностного натяжения растворов в 2,5 раза. Ускоряющий эффект алифатических спиртов на нуклеацию кристаллов выразился в уменьшении индукционного периода с 210 до 120 мин соответственно в чистых растворах и в присутствии поверхностно-активных веществ. Испытания различного вида затравочных кристаллов выявили в качестве наиболее эффективных для кристаллизации ангидридной глюкозы в политермических условиях крупные (>200 мкм) и мелкие (<60 мкм) кристаллы гидратной глюкозы, смоченные спиртом. Разработан эффективный способ получения затравочных кристаллов со спиртом без слеживания их при хранении и комкования при вводе в густой глюкозный сироп. Предложенный способ позволяет значительно экономить расход глюкозы для затравки, улучшить условия кристаллизации и повысить качество глюкозы по микробной чистоте.

**INVESTIGATION OF TERMS FOR APPLICATION
OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES IN THE MANUFACTURE
OF CRYSTALLINE GLUCOSE****Khvorova L.S., Andreev N.R., Lukin N.D.***All-Russian research Institute of starch products –
the branch of Federal research center of food systems V.M. Gorbatov RAS.,
Moskovskaya oblast, Kraskovo, ul. Nekrasova, 11
E-mail: vniik@arrisp.ru*

The successful outcome of the existing methods for the crystallization of glucose to greatly depends on the conditions of the stage of nucleation of crystals. The study was conducted with the aim to improve ways of nucleation during the crystallization of glucose. According to the theory of crystallization the rate of nucleation formation in the highest degree depends on the surface tension (ST) of solutions. Theoretical and practical interest is presented the role of ST in the process of crystallization of glucose. Studies have been carried out to determine the surface tension of glucose solutions depending on the concentration of dry substances (DS) and temperature. As a result of research, it has been determined that the ST of glucose solutions increases with an increase in the concentration of DS and a decrease in temperature. When testing aliphatic alcohols as a surface-active substances (surfactants), it was found that ST solutions decrease 2.5 times. The accelerating effect of aliphatic alcohols on the nucleation of crystals was expressed in a decrease in the induction period from 210 minutes to 120 minutes, respectively, in pure solutions and in the presence of surfactants. Tests of various types of seed crystals have revealed that large (> 200 μm) and small (<60 μm) hydrated glucose crystals moistened with alcohol are most effective for crystallizing anhydride glucose under polythermal conditions. The proposed method can significantly save the consumption of glucose for seed, improve the conditions of crystallization and improve the quality of glucose microbial purity.

Ключевые слова: глюкоза, нуклеация, затравки, поверхностное натяжение, поверхностно-активные вещества, алифатические спирты

Key words: glucose, nucleation, seed crystals, crystallization, surface tension, surfactants, aliphatic alcohols

Глюкоза – важнейший пищевой продукт и лекарственное средство, применяемое в медицине, пищевой промышленности, ветеринарии. Глюкозу во всем мире вырабатывают из кукурузного или пшеничного крахмала на крахмало-паточных предприятиях. При этом сначала получают сиропы при гидролизе крахмала с помощью кислоты и ферментов, которые затем очищают от примесей с помощью активированных углей и ионообменных смол, уваривают до необходимой концентрации сухих веществ и используют для кристаллизации глюкозы [1]. Процесс кристаллизации – наиболее сложный в производстве глюкозы. Его условно разделяют на две стадии: нуклеацию и рост кристаллов. Особые затруднения наблюдаются на стадии

нуклеации. Продолжительная нуклеация и связанные с ней неблагоприятные условия кристаллизации в политермических условиях вынуждают применять затравочные кристаллы, значительный расход которых (до 15%) также понижает производительность кристаллизаторов [2].

Теоретические основы процесса кристаллизации разработаны Гиббсом Дж. [3], Фольмером М. [4], которые сформулировали общие закономерности образования и существования зародышей критического размера. При определенных условиях в пересыщенных растворах происходит образование кластеров из многих молекул. При этом отдельные кластеры за счет присоединения к ним одиночных или групп молекул

могут достигать критических размеров, становясь устойчивыми центрами кристаллизации.

Представляют интерес научные достижения в разработке новых методов ускорения нуклеации в производстве глюкозы и других кристаллических веществ. Так, с помощью динамического рассеяния света показано наличие в ненасыщенных водных растворах глюкозы (5% при температуре 20 °С) крупномасштабных кластеров размером более 100 нм [5]. По мнению авторов, кластеры представляют собой упорядоченные области, состоят из молекул α -глюкозы, разделенных молекулами воды, имеют одну и ту же ориентацию, характерную для кристаллической решетки, а раствор, окружающий кластер, содержит преимущественно молекулы β -глюкозы, что не согласуется с классическими представлениями о хиральности молекул глюкозы и существовании равновесного соотношения между аномерами 37% α - и 63% β -глюкозы [6], усложняющего процесс кристаллизации [7].

Для большинства работ по нуклеации характерно использование нефелометрического метода для определения времени индукции этого процесса [8,9]. В работе [10] причиной замедления нуклеации считают присутствие в растворах от 4 до 11% примесей, загрязняющих поверхность кристалла. Активирует нуклеацию интенсивное перемешивание раствора. Для нуклеации парацетамола успешно испытан простой оригинальный способ непрерывного смешивания струй встречных потоков горячего (66 °С) и холодного (22 °С) растворов в соотношении 8:1 и применение радиального и коаксиального перемешивания соединенных потоков в смесителе [10]. В производстве лактозы ускоряет нуклеацию и рост кристаллов перемешивание вибрацией раствора [11]. Для активации нуклеации многих веществ ученые успешно применяют ультразвуковую обработку растворов [12]. Однако для большинства веществ ускорение кристаллизации ограничивалось только стадией нуклеации и не распространялось на стадию дальнейшего роста кристаллов.

Многочисленные исследования подтверждают воздействие поверхностно-активных веществ (ПАВ) на скорость нуклеации, размер и форму кристаллов различных веществ. В опытах [13] показано увеличение числа частиц *n*-бутилметакрилата при его полимеризации в зависимости от концентрации ПАВ додецилсульфата натрия. В другой работе [14] в результате численного моделирования процесса нуклеации и роста наночастиц в присутствии ПАВ выявлено, что адсорбирование молекул ПАВ на поверхности наночастиц замедляет их рост в пересыщенных растворах.

Целью настоящей работы было определение поверхностного натяжения глюкозных растворов и исследование его влияния на кинетику нуклеации и рост кристаллов глюкозы с применением поверхностно-активных веществ.

Методика. Поверхностное натяжение растворов определяли по методу измерения максимального давления в газовом пузырьке [9], концентрацию сухих веществ в сиропе и утфеле – рефрактометрическим, а прозрачность раствора на стадии нуклеации – колориметрическими методами [15]; форму и размер кристаллов контролировали микроскопом DMLM (фирмы Leica, Германия). В качестве установок для проведения опытов по кристаллизации использовали роторный испаритель EVELA N-1100 (фирма «Токай Тогё», Япония) и лабораторную установку с горизонтальными кристаллизаторами объемом 1 и 5 л.

Результаты и обсуждение. Исследование поверхностного натяжения глюкозных растворов. Прежде всего измеряли поверхностное натяжение глюкозных растворов в зависимости от концентрации сухих веществ и температуры. Результаты опытов представлены на рис. 1 и в виде эмпирического уравнения (1):

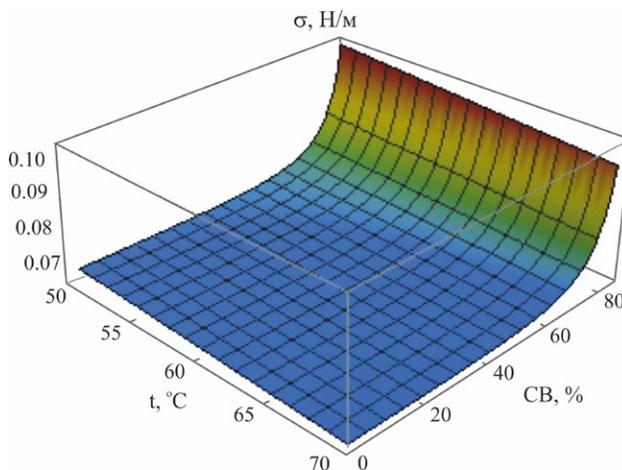


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения глюкозных растворов (σ) от концентрации сухих веществ (CB) и температуры (t).

$$\sigma = 80.49 \cdot e^{\frac{0.013 \cdot CB^2}{(100 - CB)^2} - 0.00309 \cdot t} \quad (1)$$

Полученные данные свидетельствуют о повышении поверхностного натяжения с возрастанием концентрации сухих веществ и понижением температуры, а также о преимущественном влиянии концентрации сухих веществ на поверхностное натяжение по сравнению с температурой, что имеет важное практическое значение.

Исследование влияния поверхностно-активных веществ на поверхностное натяжение глюкозных растворов. Для испытаний в качестве ПАВ выбрали алифатические спирты в дозировке 0,25-5,0% по массе растворов. Поверхностное натяжение снижалось в 1,5 раза при дозе ПАВ (пропанола, изопропанола, изобутанола) 0,25% и более чем в 2,5 раза при повышении их концентрации до 2% (табл.).

Понижающее влияние алифатических спиртов на поверхностное натяжение растворов испытано для активации нуклеации и роста кристаллов. Кроме того при длительном хранении (12 мес) кристаллов глюкозы в среде абсолютных спиртов установлена стабильность физико-химических свойств кристаллов гидратной и ангидридной глюкозы, что открывает возможности по созданию тонкокристаллических заправочных со спиртом длительного хранения.

Исследование влияния ПАВ на кинетику нуклеации и рост кристаллов глюкозы. Эксперименты проведены с определением времени индукции, контролируемому по снижению прозрачности растворов на фотоколоримет-

**Изменение поверхностного натяжения
глюкозных растворов
под влиянием алифатических спиртов**

ПАВ	Поверхностное натяжение растворов, Н/м	
	без ПАВ	с ПАВ
Бутанол	0,079	0,027
Изобутанол	0,079	0,032
Пропанол	0,079	0,032
Изопропанол	0,079	0,031
Этилацетат	0,079	0,035
Этанол	0,079	0,042
Бутилацетат	0,079	0,043
Пропиленгликоль	0,079	0,060

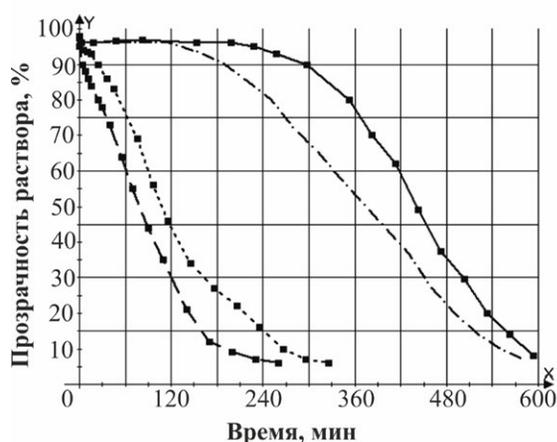


Рис. 2. Изменение прозрачности раствора глюкозы в период зародышеобразования при температуре 40 °С и коэффициенте пересыщения 1,25;
— чистый раствор глюкозы;
с добавкой по массе раствора: — — пропанола, 1%;
- - - кристаллов глюкозы, 0,01%;
- - - пропанола 1% + кристаллов глюкозы, 0,01%.

тре КФК-2. Результаты опытов на примере использования в качестве ПАВ пропанола представлены на рис. 2.

Кривая прозрачности чистого раствора глюкозы оставалась неизменной на протяжении 210 мин, что соответствует индукционному периоду. Затем, по мере возникновения зародышей, их роста и появления новых, прозрачность раствора стала снижаться и особенно резко через 300 мин, а через 600 мин от начала опыта при значениях прозрачности 6% показания фотокolorиметра стали неизменными. Кривая прозрачности раствора глюкозы с добавкой пропанола показывает отрезок времени индукции около 120 мин, то есть на 90 мин меньше, что указывает на ускорение процесса образования зародышей в присутствии этого ПАВ. Кривая прозрачности раствора с добавкой 0,01% затравочных кристаллов глюкозы демонстрирует уменьшение индукционного периода до 15-20 мин, а кривая для раствора с добавкой затравочных кристаллов и пропа-

нола – самую интенсивную нуклеацию без индукционного периода. Результаты опытов свидетельствуют об ускоряющем влиянии пропанола на процесс нуклеации. Ускорение кристаллизации глюкозы в присутствии ПАВ происходило и на стадии роста кристаллов, которое выражалось в более глубоком истощении (на 0,5% сухого вещества) межкристалльного раствора и повышении выхода глюкозы на 1,1%.

Выбор рациональных затравочных кристаллов. Испытывали различные виды затравок с целью выбора наиболее эффективных. В качестве затравочных исследовали крупные (> 200 мкм) и мелкие (<60 мкм) кристаллы товарной гидратной и ангидридной глюкозы и такие же кристаллы, смоченные в спирте. Дозировка затравки в опытах составляла 0,15% по массе сиропа, избыточная концентрация соответствовала метастабильной зоне пересыщений. Процесс нуклеации контролировали по изменению прозрачности растворов с течением времени. Полученные данные представлены на рис. 3.

Верхняя кривая с наибольшей прозрачностью растворов характеризует нуклеацию глюкозы с затравкой из крупных кристаллов гидратной глюкозы

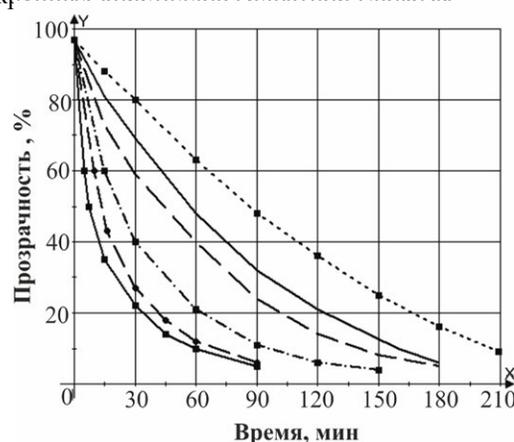


Рис. 3. Прозрачность растворов в зависимости от вида затравочных кристаллов при температуре 60 °С и избыточной концентрации $\Delta C = 60$ г/100 г воды (сверху вниз):
- - - затравка из крупных (>200 мкм) товарных кристаллов гидратной глюкозы;
— затравка из мелких (<60 мкм) товарных кристаллов ангидридной глюкозы;
- - - затравка из мелких (<60 мкм) кристаллов ангидридной глюкозы с пропанолом;
- · - затравка из мелких (<60 мкм) товарных кристаллов гидратной глюкозы;
— затравка из крупных (>200 мкм) кристаллов гидратной глюкозы с пропанолом;
— затравка из мелких (<60 мкм) кристаллов гидратной глюкозы с пропанолом.

При перемешивании их с раствором прозрачность раствора с течением времени плавно снижалась. Микроскопическим контролем установлено постепенное растворение и разрушение крупных кристаллов на обломки размером от 5 до 100 мкм, что наряду с нуклеацией также способствовало снижению прозрачности растворов. Две кривые, расположенные ниже, относятся к затравкам из мелких кристаллов ангидридной

глюкозы: сухих товарных и смоченных пропанолом. Кривая с пропанолом показывает более низкую прозрачность растворов (на 20-30%) и ускоренную нуклеацию, сухие кристаллы ангидридной глюкозы при смешивании с раствором образовывали комки, в последующем – конгломераты. Лучшие результаты получены с затравками из крупных кристаллов гидратной глюкозы, смоченных спиртом. При внесении в сироп они в течение 15 мин распадались на мелкие однородные частички размером 1-5 мкм, становились центрами кристаллизации и начинали быстро расти в виде кристаллов ангидридной глюкозы. То же самое происходило и с мелкими кристаллами гидратной глюкозы, смоченными пропанолом. Испытания показали высокий эффект количественного превращения крупных кристаллов гидратной глюкозы, смоченных пропанолом, в зародыши при нуклеации ангидридной глюкозы.

Таким образом, определено поверхностное натяжение глюкозных растворов, его повышение с увеличением концентрации сухих веществ и снижением температуры. Испытанные в качестве ПАВ алифатические спирты снижают поверхностное натяжение глюкозных растворов и индукционный период нуклеации, ускоряют рост кристаллов. Для нуклеации ангидридной глюкозы определены эффективные размеры затравочных кристаллов гидратной глюкозы, смоченных пропанолом.

Литература.

1. Gnielinski V., Mersman A., Thurner F. *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*. – Springer-Verlag, 2013. – 262 p.
2. Андреев Н.Р., Хворова Л.С. Ангидридная глюкоза: технология производства и применение. // *Фармация*. – 2012. – № 3. – С.43-45.
3. Гиббс Дж. В. *Термодинамические работы*. – М.-Л., ГИТТЛ, 1950. – 492 с.
4. Фольмер М. *Кинетика образования новой фазы*. Пер. с нем. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 208 с.
5. Булавин Л.А., Вэргун Л.Ю., Забашта Ю.Ф., Телиман Е.О. Крупномасштабные кластеры в водных растворах глюкозы. // *Коллоидный журнал*. – 2015. – Т. 77. – № 3. – С. 1-6.
6. Кульневич В.Г. *Моносахариды – современные данные о структуре и стереохимии их молекул*. // *Соровский образовательный журнал*. – 1996. – № 6. – С. 41-50.
7. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. и др. – *Химия углеводов*. – М: Химия, 1967. – 672 с.
8. Parisi M., Rivallin M., Chianese A. Prediction of dextrose nucleation kinetics by the growth rate of crystallites. // *Chem. Eng. Technol.* – 2006. – 29 (2). – P. 265-270. DOI:10.1002/ceat.200500350.
9. Волков В.А., Данюшин В.Г., Семенова Т.В. *Лабораторные работы по коллоидной химии. Учебное пособие*. – М: Изд. Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 2000. – 222 с.
10. M.L. Rasche, Jing Mo, R.D. Braatz, Effect of jet velocity on crystal size distribution from antisolvent and cooling crystallizations in a dual impinging jet mixer. // *Chem. Eng. and Proc.* – 2015. – 97. – P.242-247. DOI:10.1016/j.cep.2015.09.005.
11. Gustavo A. Teiheira, Aline M. Brito, Marcos R. Alves, Jose Roberto D.Finzer, Ricardo A. Malagoni. Study of Supersaturation, Vibration Intensity and Time of Crystallization Variables in the Vibrated Bed Lactose Monohydrate Production Process. // *Chemical Eng. Transactions*. – 2013. – 32. – P. 2191-2196. DOI:10.3303/CET 1332366.
12. Jiang M., Papageorgiou S., Waetzig G., Hardy A., Langston M., Braatz R. D. Indirect Ultrasonication in Continuous Slug-Flow Crystallization. // *Crystal. Growth Des.* – 2015. – 15(5). – P. 2486-2492. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00263.
13. Sitaraman Krishnan, Andrew Klein, El-Aasser M.S., David Sudol. Effect of Surfactant Concentration on Particle Nucleation in Emulsion Polymerization of n -Butyl Methacrylate. // *Macromolecules*. – 2003. – 36(9). – P. 3152-3159. DOI: 10.1021/ma021120p.
14. Bol'shagin E.Y., Roldughin E.Y. Kinetics of nucleation and growth of metal nanoparticles in the presence of surfactants. // *Colloid Journal*. – 2012. – V. 74. – № 6. – P.649–654. DOI: 10.1134/S1061933X12060038.
15. Лукин Н.Д., Ананских В.В., Ланидус Т.В., Хворова Л.С. Технологический контроль производства сахаристых крахмалопродуктов. *Методическое пособие*. – М.: Россельхозакадемия, 2007. – 261 с.

Поступила в редакцию 29.07.19

После доработки 03.08.19

Принята к публикации 10.08.19