

УДК 641:664

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПРОДУКТОВ

Попов А.М., Миллер Е.С., Мамонтов А.С., Коняев А.В., Бернекер И.И.

*ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)»,
Кемерово, e-mail: office@kemtipp.ru*

В статье рассмотрены основные направления оптимизации формирования структур в дисперсных системах. Проведен сравнительный анализ физико-химических процессов (явлений), происходящих на различных технологических стадиях при получении полидисперсных продуктов заданного назначения. Выявлены важнейшие условия, необходимые для организации структуры с оптимальными характеристиками. Обоснована целесообразность использования фазового состава дисперсной системы для количественной оценки процесса структурообразования. В качестве критерия оптимальности формирования структуры выбрана объемная концентрация твердой фазы. Для наглядного представления развития процесса перестройки динамической системы предложен структурно-энергетический параметр. Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что применение закона постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет упростить методику их исследований, получать фазовые диаграммы различных технологических процессов, в частности гранулирования и таблетирования, которые незаменимы для теоретического и практического анализа технологий при получении материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: дисперсная система, структура, фазовый состав, критерий оптимальности, технология, параметр, фазовая диаграмма

FEATURES OF STRUCTURE FORMATION IN TECHNOLOGY OF PRODUCTION POLYDISPERSE PRODUCTS

Popov A.M., Miller E.S., Mamontov A.S., Konyaev A.V., Berneker I.I.

*FSBEI HE «Kemerovo Institute of Food Science and Technology (university)»,
Kemerovo, e-mail: office@kemtipp.ru*

The main optimization directions of formation of structures in disperse systems and application of the law of constancy of volume phase structure of disperse system for receiving materials with optimum structure and the set properties are considered. For a quantitative assessment of process of structurization in dynamics structural and power parameter is offered. The criterion of an optimality of formation of structure – the volume maintenance of a firm phase is chosen. Phase diagrams of a granulation and tableting technology of polydisperse product are constructed, which allow to analyse processes of formation of disperse structure and to estimate power consumption of process. The conducted researches allowed to make a conclusion that application of the law of constancy of volume phase structure of disperse systems gives the chance theoretically and practically to analyse various technologies, technological stages and operations when receiving materials with the set properties and to simplify a technique of researches of disperse systems.

Keywords: disperse system, structure, phase structure, criterion of an optimality, technology, parameter, phase chart

Известно, что технологии получения полидисперсных продуктов базируются на закономерностях физико-химической технологии – науки о наиболее экономичных методах переработки исходного сырья в целевые продукты различного назначения и изучающей процессы, ведущие к изменению свойств, строения и состава вещества в результате протекания физико-химических преобразований [1, 9, 10, 11]. Отличительной особенностью и необходимым условием осуществления многочисленных пищевых технологий является наличие исходных твердых веществ в тонкоизмельченном, дисперсном состоянии, т.е. дисперсных систем, являющихся объектом изучения коллоидной химии или физической химии поверхностных явлений и дисперсных систем [5, 12]. Поэтому протекание ряда технологических стадий пищевой техно-

логии материалов на основе дисперсных систем предопределяется в большей степени не химическими реакциями, а характером физико-химических процессов и явлений, присущих данной технологической стадии.

Не претендуя на полноту охвата технологий и сопровождающих их физико-химических процессов, технологию получения материалов на основе дисперсных систем можно представить в общем виде следующим образом (таблица).

Из таблицы следует, что основой технологии получения материалов из дисперсных систем является процесс трансформации коагуляционной, конденсационной и кристаллизационной структур, индивидуальные особенности которых предопределяются фазовым составом системы, концентрацией и свойствами составляющих фаз [4, 5, 7, 8].

Структура технологии получения материалов на основе дисперсных систем

№ п/п	Технологическая стадия	Физико-химические процессы или явления	Технологическая операция или процесс	Фазовый состав системы в конечном состоянии	Тип структуры в конечном состоянии	Объемная концентрация твердой фазы
1	Приготовление дисперсной системы	Диспергирование и увеличение межфазной поверхности раздела. Растворение твердой фазы в воде. Стабилизация системы. Смачивание, растекание и диффузионное перемещение жидкости. Адсорбция жидкости и газа твердой фазой	Грубое измельчение (дробление). Тонкое измельчение (помол). Дозировка, перемешивание компонентов перемещение жидкости или компонентов твердой и жидкой фаз	T + Г T + Ж T + Ж + Г	Конденсационная Коагуляционная Коагуляционная	$K_t = K_{t1}$
2	Придание формы дисперсной системе	Концентрирование твердой фазы и уплотнение системы. Реологические и структурно-механические изменения в системе Расслоение системы	Пластическое формование Прессование Литье Виброуплотнение Вспенивание	T + Ж + Г T + Г T + Ж + Г T + Ж T + Ж + Г T + Г T + Ж + Г	Коагуляционная Конденсационная Коагуляционная Коагуляционная Коагуляционная Конденсационно-кристаллизационная Коагуляционно-конденсационная	$K_{t2} > K_{t1}$
3	Формирование конденсационной структуры	Концентрирование твердой фазы системы. Усадочные явления. Перемещение влаги в форме жидкости и пара. Испарение жидкости, десорбция. Образование диссипативных структур в вяжущих системах. Химическое связывание воды и образование гидратных соединений. Увеличение энтропии системы	Различные виды сушки, удаление временной технологической связи Ранние стадии гидратации вяжущих систем	T + Г T + Ж + Г	Конденсационная Коагуляционно-конденсационная	$K_{t3} > K_{t2}$
4	Формирование кристаллизационной структуры	Десорбция твердой фазы. Сжатие или расширение системы. Спекание. Образование расплава и хим. соединений. Полиморфные превращения. Кристаллизация и рекристаллизация. Диффузионные процессы. Распад диссипативных структур в вяжущих системах. Цикл образования и перекристаллизации гидратных соединений	Обжиг Поздние стадии гидратации вяжущих систем, твердение	T + Г T T + Г	Кристаллизационная Кристаллизационная Кристаллизационная	$K_{t4} > K_{t3}$

В дисперсных системах под структурой понимают расположение и взаимосвязь составляющих элементов рассматриваемой системы в пространстве. Каждый вид структуры обладает определенным набором и уровнем структурных характеристик, к которым следует отнести: средний характерный размер частиц, среднее расстояние между частицами, число частиц в единице объема, удельную поверхность частиц единицы объема системы или дисперсность, объемную концентрацию твердой, жидкой и газообразной фаз системы.

Если структурные характеристики системы не изменяются во времени, то такие структуры и системы являются стационарными. Технологическая целесообразность предполагает перевод структур с низким уровнем организации и прочности в структуры более высокого порядка и прочности. Такой перевод возможен при единичном или комплексном воздействии следующих пяти факторов: теплового, химического, механического, электрического и изменения свободной поверхностной энергии или величины межфазной поверхности. Если в результате внешнего или внутреннего энергетического воздействия происходит изменение структурных характеристик системы, то такие структуры и системы являются динамическими [9, 11].

Исходя из этого и данных таблицы, можно утверждать, что технология материалов на основе дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структурных характеристик системы под влиянием внешнего или внутреннего энергетического воздействия, сопровождаемых протеканием определенных физико-химических процессов. Поэтому оптимальная организация технологических операций требует максимального использования возможностей физико-химических процессов, сопровождающих ту или иную технологическую стадию или операцию путем соблюдения важнейшего принципа технологического соответствия: скорость изменения структурных характеристик динамической системы или скорость формирования структур должна соответствовать скорости протекания физико-химических процессов, сопровождающих данную технологическую операцию. Принцип технологического соответствия скоростей является первым важнейшим условием успешного проведения технологической операции, при которой происходит формирование или организация структуры с оптимальными характеристиками.

Кроме того, важнейшим условием получения материалов с максимально однородной структурой является создание уже на начальных стадиях ее формирования предпосылок для бездефектного осуществления всех последующих технологических операций.

Разработка способов получения материалов с заданными свойствами и методов управления протекающими процессами привела к необходимости моделирования реальных пористых систем, как на стадии формирования этой системы, так и для конечного продукта. Наиболее распространенными являются два метода моделирования [4, 5, 7, 11]: физический или геометрический и математический, базирующиеся на геометрии правильных опорных упаковок частиц, либо на случайном распределении, приводящем к одному из вероятностных законов распределения частиц по размерам. Эти модели удобно использовать для характеристики стационарных дисперсных систем, если система является динамической, то для создания модели такой системы необходима информация о структурных характеристиках первоначального состояния системы и последующих структур, образующихся при воздействии технологических и физико-химических факторов. Задача эта является довольно проблематичной, и решение ее значительно упрощается при использовании объемных фазовых характеристик системы, находящейся в тесной взаимосвязи с остальными структурными характеристиками.

Широкое распространение для оценки количественного соотношения между фазами получил также и весовой способ по относительному массовому содержанию жидкой или твердой фазы [6, 11, 12]. Для этих же целей используются и удельные характеристики – истинная, кажущаяся и насыпная плотности, удельные объемы.

Использование относительных массовых и удельных характеристик не дает четкого представления о количественном содержании газовой фазы, являющейся равноправным партнером в двухфазной (Т + Г) или в трехфазной (Т + Ж + Г) системах. Поэтому для характеристики количественного состава дисперсных систем целесообразно использовать объемное содержание фаз, учитывающее присутствие всех фаз в равной степени, причем независимо от вида технологического воздействия на систему справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава:

$$K_{т1} + K_{ж1} + K_{г1} = K_{т2} + K_{ж2} + K_{г2} = \dots = K_{тn} + K_{жn} + K_{гn} = 1, \quad (1)$$

где K_r , $K_{ж}$, K_g – объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

Соблюдение закона постоянства фазового состава является вторым важнейшим условием при получении материалов с оптимальной структурой и свойствами. Закон постоянства объемного состава дисперсной системы и специфика свойств твердой фазы, обуславливающих ее присутствие на протяжении всей технологической схемы, дают возможность использования объемной концентрации твердой фазы в качестве критерия оптимальности формирования структуры и обозначение траектории достижения поставленной цели на всех стадиях технологического процесса. Если ставится задача получения плотных материалов, то K_r необходимо увеличивать на всех технологических стадиях. Если же целью технологии является получение пористых материалов, то объемная концентрация твердой фазы должна непрерывно уменьшаться или изменяться по экстремальной зависимости. Использование K_r в качестве критерия оптимальности формирования структуры и обозначения траектории формирования структуры весьма удобно, так как изменение K_r нормировано в пределах (0–1).

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем позволяет предложить параметр, обладающий достаточно высокой информативностью о развитии процессов структурообразования в динамичных системах и показывающий относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства при переходе дисперсной системы или структуры из одного состояния в другое при самопроизвольно протекающем процессе или под влиянием внешнего энергетического воздействия [2, 4, 12]. Этот параметр назван структурно-энергетическим, так как функционально связан не только со структурными и внутренними энергетическими характеристиками системы (дисперсность, свободная энергия межфазной поверхности и химическая энергия), но и с величиной внешнего энергетического воздействия, зависящей от вида этого воздействия – механического или теплового. Величину структурно-энергетического параметра можно определить из целого ряда соотношений структурных характеристик начального и конечного состояний системы:

$$n = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} = \frac{K_{r2}}{K_{r1}} \quad (2)$$

Возможность разнообразной графической интерпретации величин, входящих в формулы для определения параметра n ($K_{r2} = f(K_{r1})$, $\Pi_2 = f(\Pi_1)$, $K_{r2}/\Pi_2 = f(K_{r1}/\Pi_1)$), позволяет наглядно представить развитие процесса перестройки структуры как на отдельных технологических стадиях или операциях, так и всей технологии в целом.

Анализ возможностей параметра n при трансформации структур на основе различных дисперсных систем позволяет установить следующие закономерности:

- стационарные структуры, в которых не происходит практически никаких изменений под влиянием внешних воздействий, характеризуются значением $n = 1$;
- динамичные структуры и системы, изменения в которых сопровождаются уменьшением объема системы, характеризуются значением $n > 1$;
- динамичные структуры, изменения в которых сопровождаются увеличением объема системы, характеризуются значением $n < 1$;
- системы или структуры со сравнительно низкой начальной объемной концентрацией твердой фазы ($K_r = 0,3-0,45$) обладают большей чувствительностью к внешним воздействиям, чем высококонцентрированные структуры ($K_r > 0,7$);
- чем больше отклоняется система от стационарного состояния под влиянием внешнего воздействия, тем большее энергетическое воздействие оказывается на систему.

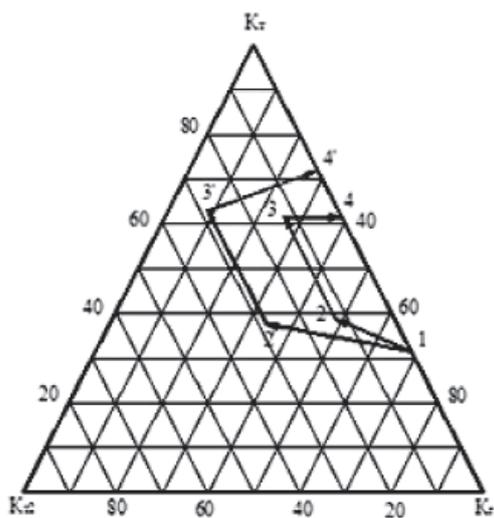
Таким образом, параметр n дает возможность количественной оценки процесса структурообразования в динамике этого процесса с учетом интенсивности внешнего или внутреннего энергетического воздействия на систему.

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсной системы дает возможность наглядного изображения процесса формирования структуры на любой технологической стадии в тройной системе координат $K_r-K_{ж}-K_g$ и получения фазовой диаграммы всего технологического процесса или, точнее, фазового портрета технологии.

На рисунке представлен портрет по двум технологиям – гранулирования 1–2–3–4 и таблетирования 1–2'–3'–4'. Фазовый состав формовочной массы изображается точкой 1. По линии 1–2 развивается процесс увлажнения массы, а точка 2 характеризует фазовый состав смеси перед гранулированием. Изменение фазового состава массы в процессе коагуляции во время гранулообразования изображается линиями 2–3 и прессования 2'–3'.

В процессе сушки ($t = 60^\circ\text{C}$), изменение фазового состава приводит к получению более плотной структуры таблетки (линия 3'–4') по сравнению с гранулой (3–4). Точки

3 и 3' характеризуют фазовый состав гранулы и таблетки перед сушкой. Из рисунка следует, что фазовая диаграмма технологии является суммой фазовых диаграмм различных технологических операций.



Фазовые диаграммы технологий гранулирования (1–2–3–4) и таблетирования (1'–2'–3'–4'):

1 – формовочная масса; 1–2 – увлажнение; 2, 2' – влажная масса; 2–3 – уплотнение гранулированием; 2'–3' – уплотнение при таблетировании; 3–4 – сушка при $t = 50^\circ\text{C}$ после гранулирования; 3'–4' – сушка при $t = 50^\circ\text{C}$ после таблетирования

Необходимо отметить, что фазовая диаграмма технологии позволяет обозначить траекторию достижения поставленной цели не только по K_T , но и с участием жидкой и газообразной фаз. С помощью фазовых диаграмм можно анализировать процессы формирования структуры в системах сахар-вода и лактоза-вода при получении вспененных материалов и для других технологий получения разнообразных пищевых продуктов, базирующихся на использовании дисперсных систем. Фазовая диаграмма процесса позволяет оценить и энергоёмкость процесса. Так, по рисунку видно, как широко расходится диаграмма таблетирования, а это повышенная влажность и больший объём сушки.

Таким образом, применение закона постоянного объёмного фазового состава дисперсных систем позволяет проводить теоретический и практический анализ различных технологий, технологических стадий и операций с целью получения материалов с заданными свойствами. Кроме того, закон дает возможность упрощения методики исследований дисперсных систем, позволяет ввести элементы стандартизации в научные исследования и повышает эффективность технологического контроля при получении материалов на основе дисперсных систем.

Список литературы

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования скатыванием с учетом свойств комкуемых дисперсий. Дисс. на соиск. уч. степени докт. техн. наук. – Томск, 1975. – 312 с.
3. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Смилга В.П. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
4. Лотов В.А. Закономерности оптимального формирования структур в технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем. – Томск, 2002. – 46 с.
5. Лотов В.А. Основы управления процессами структурообразования во влажных дисперсных системах / Лотов В.А., Гурин В.В., Попов А.М. – Кемерово-М.: Издательское объединение «Российские университеты»: Кузбассвузиздат – АСТШ, 2006. – 295 с.
6. Лыков А.В. Теория сушки. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
7. Попов А.М. Управление составом и свойствами влажных дисперсных систем / Попов А.М., Сорочкин А.М., Сарафанов А.А., Михайлова И.А., Шилова Е.И. // Техника и технология пищевых производств. – 2011. – № 3. – С. 92–96.
8. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
9. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Наука, 1966. – с. 3.
10. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
12. Popov A.M. Harnessing the Capabilities of Spray Granulation in the Food Industry for the Production of Functional Foods / Popov A.M., I.N. Tikhonova, N.V. Tikhonov, V.V. Tikhonov // Procedia Chemistry, Volume 10, Pages 419-423 (2014). XV International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century» dedicated to Professor L.P. Kulyov.

References

1. Adamson A. Fizicheskaja himija poverhnostej. Per. s angl. M.: Mir, 1979, 568 p.
2. Vitjugin V.M. Issledovanie processa granulirovanija skatyvaniem s uchetom svojstv komkuemyh dispersij. Diss. na soisk. uch. stepeni dokt. tehn. nauk. Tomsk, 1975, 312 p.
3. Derjagin B.V., Krotova N.A. Smilga V.P. Adgezija tverdih tel. M.: Nauka, 1973, 279 p.
4. Lotov V.A. Zakonomernosti optimalnogo formirovanija struktur v tehnologii materialov na osnove silikatnyh dispersnyh sistem. Tomsk, 2002, 46 p.
5. Lotov V.A., Gurin V.V., Popov A.M. Osnovy upravlenija processami strukturoobrazovanija vo vlaznyh dispersnyh sistemah, Kemerovo Moskva.: Izdatel'skoe ob'edinenie «Rossijskie universitety»: Kuzbassvuzizdat ASTSh, 2006, 295 p.
6. Lykov A.V. Teorija sushki. M.: Jenergija, 1968, 472 p.
7. Popov A.M., Sorochkin A.M., Sarafanov A.A., Mihajlova I.A., Shilova E.I., Upravlenie sostavom i svojstvami vlaznyh dispersnyh sistem, Tehnika i tehnologija pishhevyh proizvodstv, 2011, no. 3, pp. 92–96.
8. Rebinder P.A. Poverhnostnye javlenija v dispersnyh sistemah. Kolloidnaja himija. M.: Nauka, 1978, 368 p.
9. Rebinder P.A. Fiziko-himicheskaja mehanika dispersnyh struktur. M.: Nauka, 1966, 3p.
10. Ur'ev N.B. Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii dispersnyh sistem i materialov. M.: Himija, 1988, 256 p.
11. Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy. M.: Himija, 1989, 464 p.
12. Popov A.M., Tikhonova I.N., Tikhonov N.V., Tikhonov V.V. Harnessing the Capabilities of Spray Granulation in the Food Industry for the Production of Functional Foods. Procedia Chemistry, 2014, v. 10, pp. 419–423.

Рецензенты:

Шевченко Т.В., д.т.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», г. Кемерово;

Бородулин Д.М., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технологическое проектирование пищевых производств» ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», г. Кемерово.

Работа поступила в редакцию 18.03.2015.