

УДК 66.099.2

Макаренков Д.А.¹, Назаров В.И.²

¹НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ (г. Москва)

²Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

D. Makarenkov¹, V. Nazarov²

¹Federal State Unitary Enterprise 'State Scientific-Research Institute
of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances', Moscow

²Moscow State University of Mechanical Engineering

FEATURES OF THE MECHANISM OF A GRANULATION OF FERMENTAL PREPARATIONS

Аннотация. Приведены результаты исследований процессов смешения и гранулирования методом окатывания с предварительной механоактивацией применительно к ферментным препаратам. Показана эффективность использования гранулированных ферментов по сравнению с порошкообразным материалом. Выявлены механизмы гранулирования для разных типов молокосвертывающих ферментных препаратов (МФП). Испытано различное оборудование технологических линий и даны рекомендации по их режимным параметрам. Разработана технологическая схема получения гранулированных ферментов.

Ключевые слова: Роторные и вибрационные смесители, барабанные аппараты, аппараты с наклонной поверхностью, ферменты, механоактивация, активность продукта.

Abstract. We report the results of studies of the processes of mixing and granulation by an integration method with preliminary mechanical activation in relation to enzyme preparations. The efficiency of granulated enzymes in comparison with a powdered material is shown. Granulation mechanisms are discussed for different types of enzyme preparations capable of coagulating milk. Different types of the equipment for the production lines are tested and recommendations are given. The technological scheme of production of granulated enzymes is developed.

Key words: rotor and vibration mixers, drum devices, devices with an inclined surface, enzymes, mechanical activation, product activity.

Ферментные препараты являются широко распространенным продуктом, применяемым в различных отраслях. В животноводстве и птицеводстве для увеличения питательной ценности кормов в рацион животных и птицы вводятся комплексные ферментные препараты, в пищевой промышленности, в частности сыроделии, используются молокосвертывающие ферментные препараты (МФП) [2]. В основном они выпускаются в порошкообразном виде. Их высокая дисперсность ухудшает условия труда и является причиной потерь порошка на различных стадиях его производства и транспортировки. Кроме того, такие ферментные препараты гигроскопичны, расслаиваются на компоненты со временем, что приводит к снижению их активности, которая характеризует скорость ферментативных процессов. Переход на гранулированные МФП позволит интенсифицировать технологический процесс, улучшить санитарные условия труда и увеличить выход товарной фракции продукта [4; 5].

В настоящее время распространены МФП как растительного происхождения, так и получаемые методом микробиологического синтеза. В сычужный фермент входят два ферментных компонента – химозин и говяжий пепсин. Качество сычужного фермента определяет-

ся соотношением химозина к пепсину. Чем оно выше, тем более качествен сычужный фермент. При этом активность сычужного порошка зависит от общего содержания в нём химозина и пепсина [6]. В связи с этим были проведены комплексные исследования процесса гранулирования порошкообразных сычужных ферментов марок СГ-50 (сычужно-говяжий) и КГ-50 (курино-говяжий), включающие стадии смешения, окатывания и сушки.

На первой стадии перемешивания исходные компоненты – фермент (активный компонент) и NaCl (наполнитель), подаются в предгранулятор-смеситель с установленными на валу лопатками, где в процессе окатывания при вводе связующего вещества происходит образование первичных влажных гранул (рис.1). В качестве связующих добавок использовали растворы на основе производных крахмала, поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП).

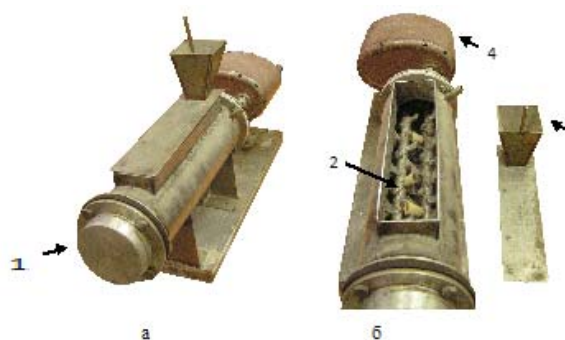


Рис. 1. Общий вид предгранулятора-смесителя – а; основные элементы аппарата – б; 1 – корпус, 2 – вал с лопатками, 3 – щтуцер подачи связующего, 4 – электродвигатель

После перевода продукта в гранулированное состояние полученные влажные гранулы сушат в лиофильном режиме, а затем перегружают в аппарат с движущейся поверхностью (барaban, вибросмеситель) или в смеситель с движущимися активными органами для увеличения прочности гранул (рис. 2).

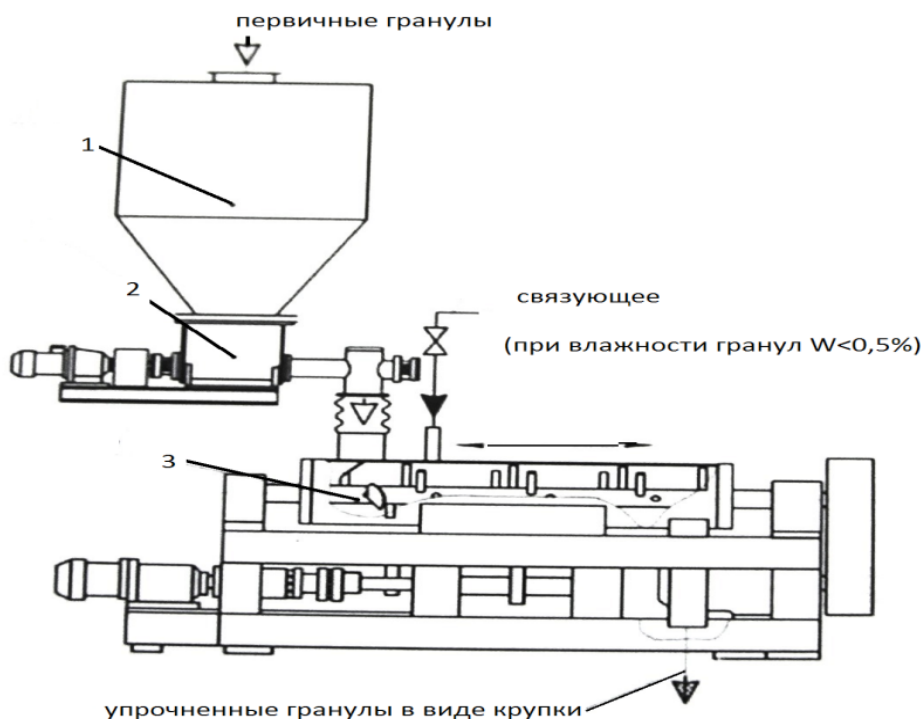


Рис. 2. Принципиальная схема роторного гранулятора (1- бункер; 2- питатель шнековый; 3- гранулятор роторный)

При этом за счёт воздействия активных органов и движения материала по спирали происходит упрочнение частиц, измельчение крупных гранул до размеров товарной фракции с образованием мелких частиц (ретура). Процесс гранулирования с обработкой компонентов смеси активными органами как на стадии подготовки, так и после получения гранул приводит к механоактивации смеси, в результате происходит увеличение удельной поверхности и изменение структуры поверхностного слоя частиц. Образующиеся структурные дефекты изменяют реакционную способность активированных частиц.

При гранулировании в аппаратах окатывания основными влияющими на кинетику гранулообразования факторами являются: количество вводимого связующего вещества и его тип, содержание и размер кристаллов NaCl в МФП, размер частиц основного продукта и интенсивность воздействия активирующих органов на движущиеся гранулы. Поскольку исходный порошок МФП, в основном из-за соли, имеет полидисперсный состав с частицами от 0,05 до 0,63 мм, то получаемые гранулы были также полидисперсными по размерам. Необходимо отметить, что одним из критериев качества ферментных препаратов является его активность, характеризующая свертываемость субстрата в процессе приготовления продукции. Активность ферментных препаратов в зависимости от концентраций соли и диаметра частиц измеряли по стандартной методике при $pH_{\text{субстрата}} = 6,5$, относительно стандартного образца [3].

Сложный характер влияния количества соли на активность гранулированного МФП при различном гранулометрическом составе отдельных фракций обусловлен перераспределением соли и фермента в грануле в процессе гранулирования (рис. 3). Из кривой (1) видно, что активность мелких гранулированных частиц (0,05÷1,4) мм при уменьшенном содержании соли достигает 170 тыс. усл. ед., а при повышенном – падает до 60 тыс. усл. ед. Аналогичный характер имеет зависимость активности для фракции частиц размером 2÷4,5 мм – кривая (2). При исследовании

влияния типа связующего вещества установлено, что ПВП по сравнению с крахмальным клейстером позволяет гранулировать исходный продукт в более мелкий порошок (рис. 4). Так, при исходном составе порошка с диаметром частиц 0,05-0,65 мм получают гранулы с размером 0,2÷1,0 мм (см. кривая (1)). При использовании крахмального клейстера получают укрупненные гранулы с разме-

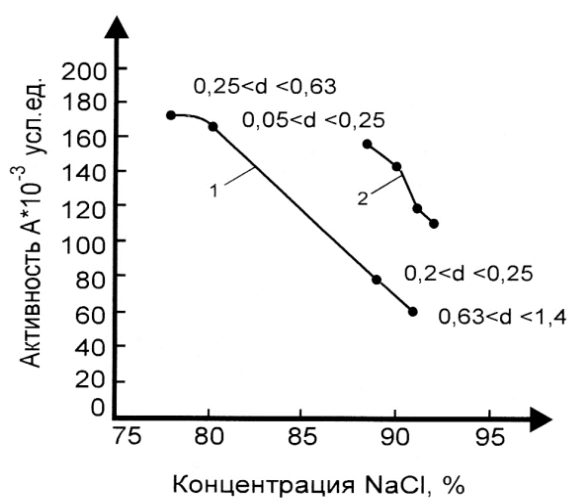


Рис. 3. Зависимость активности ($A \cdot 10^{-3}$) гранулированного ферментного препарата от содержания соли: 1- фракция частиц (0,05÷1,4) мм; 2- фракция частиц размером (2,0÷4,5) мм

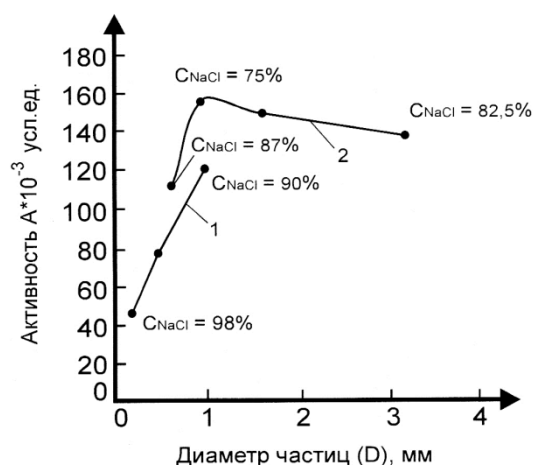


Рис. 4. Зависимость активности ($A \cdot 10^{-3}$) гранулированного ферментного препарата от размера частиц и содержания соли: 1-связующее ПВП; 2- связующее – крахмальным клейстер

ром $0,6 \div 3,2$ мм (см. кривая (2)). Увеличение концентрации соли (C_{NaCl}) в гранулированном препарате при различных типах связующего приводит к уменьшению активности.

Далее проводились исследования гранулирования МФП в аппаратах различных типов. При этом в зависимости от вида подачи связующего и используемого оборудования реализуются нижеследующие механизмы гранулообразования. Если гранулирование осуществляется в барабанном аппарате, а связующее диспергируется в виде крупных капель, то образуются полидисперсные агломераты. При таком механизме гранулообразования для предотвращения ускоренного роста гранул при их увлажнении в аппарат дополнительно загружаются помольные шары. Это приводит к механоактивации поверхности материала и измельчению крупных гранул до размеров товарной фракции.

Если связующее подается в виде раствора или тонкой дисперсной эмульсии, то гранулообразование происходит при неоднократном наслаивании тонкой пленки по поверхности частиц и сопровождается быстрым отверждением. Из-за небольшого количества частиц фермента и их малых размеров они агломерируются на поверхности крупных кристаллических частицах NaCl. На микрофотографии (рис. 5) показано распределение частиц ферментного препарата относительно кристаллов NaCl.

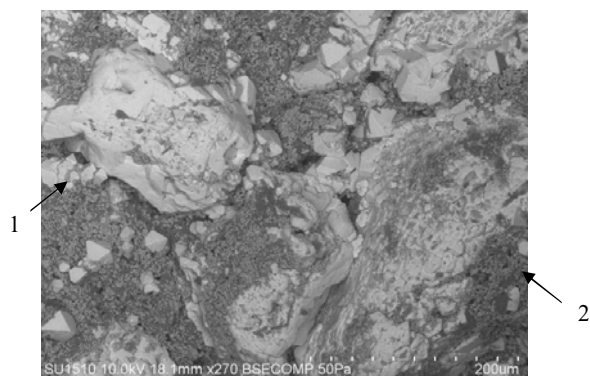


Рис. 5. Микрофотография поверхности гранулы МФП: 1- NaCl; 2- частицы фермента (использован электронно-сканирующий микроскоп Hitachi SU1510 аккредитованной лаборатории ФГУП «ИРЕА, x270).

Подобранное соотношение масс шаров и частиц продукта, загружаемых в аппарат, обеспечивает получение монодисперсного продукта при получении гранул заданных размеров. Конечный размер гранул определяется также в зависимости от времени ввода связующего и времени пребывания материала в барабане. Перспективным оборудованием является многофункциональный вибрационный смеситель-измельчитель типа СМВ с торообразной рабочей камерой (рис. 6). При соответствующем подборе параметров вибрации под действием вибрационного импульса в тороидальной камере частицы материала движутся по спиралеобразной траектории, обеспечивающей эффективное смешение и измельчение [1].

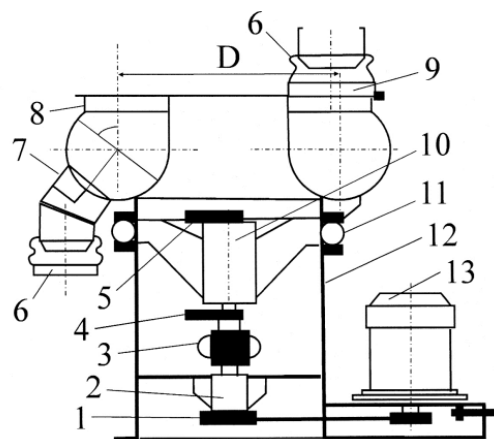


Рис. 6. Вибрационный смеситель-измельчитель типа СМВ: 1 – клиноременная передача; 2 – промежуточная опора; 3 – упругая муфта; 4,5 – нижний и верхний дебаланс; 6 – герметизатор; 7 – клапан разгрузки; 8 – камера; 9 – патрубок загрузки; 10 – вибровозбудитель; 11 – упругие элементы; 12 – рама; 13 – электродвигатель

На модельной смеси, содержащей 85% NaCl и 15% крахмала (адекватной рецептуре МФП), в смесителе СМВ-0,005 исследовали процесс смешения и измельчения. Установлено, что однородность смеси достигается в течение 30 мин. При этом эффективность смешивания определяли на основе статистической характеристики смеси. Такой характеристикой является коэффициент вариации

(неоднородности) V_c распределения «ключевого» компонента крахмала в смеси. Значение V_c составило меньше 5%, что подтверждает высокую степень смешения. При исследовании возможности использования СмВ-0,005 в качестве измельчителя в рабочую камеру загружали стальные шары. В результате виброобработки смеси шарами в течение 40 мин. удельная поверхность частиц смеси увеличилась с 54 до 623 см²/г, а эквивалентный диаметр изменился со 196 до 111 мкм. Характеристики смеси оценивались посредством лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Mastersizer» (ИРЭА, центр коллективного пользования института).

Проведенные исследования позволили определить режимные параметры процесса гранулирования. Была наработана партия гранулированного МФП с активностью около 100 тыс. усл. ед. Полученные гранулы не пылят, не адгезионны, механические характеристики (прочность, сыпучесть, неслеживаемость) достаточны для их транспортировки и дозирования. Для получения ряда МФП в гранулированном виде перспективно использование тарельчатого гранулятора. Исследования проводили на тарельчатом грануляторе диаметром 0,35 м. В основу метода был положен метод иммобилизации МФП на полимерном носителе, типа ПВС и ПВП. Был разработан технологический процесс для гранулирования МФП, включающий следующие стадии:

- помол частиц NaCl до заданных размеров или готовой партии порошкового препарата МФП до заданной степени механоактивации;
- гранулирование методом окатывания на тарельчатом грануляторе;
- сушка влажных гранул в «мягком» режиме при температуре не более 50⁰С и классификация продукта с отбором товарной фракции.

Для различных типов МФП было исследовано влияние грансостава на механизм гранулообразования. На рис. 7 приведён состав препаратов «КГ-50» и «СГ-50». Кривая (1) на этих рисунках отражает грансостав МФП, отпускаемого потребителю, а кривая (2) – состав после помола в шаровой мельнице. Из

рисунка видно, что товарный продукт имеет бимодальное распределение частиц по размерам, а после помола – одномодальное. В исходном материале кристаллы NaCl имеют размер частиц (0,1÷0,8) мм, а частицы фермента (0,01÷0,2)мм. Из кривой (1) видно, что правый пик образован исключительно крупными частицами соли, а левый – смесью фермента с более мелкой солью. При гранулировании смесей такого состава установлено, что частицы фермента и небольшое количество мелкой соли образуют агломераты, которые в дальнейшем играют роль скелета гранул, на который наслаиваются частицы фермента. Крупные частицы соли при этом практически не гранулируются либо образуют между собой крупные агломераты.

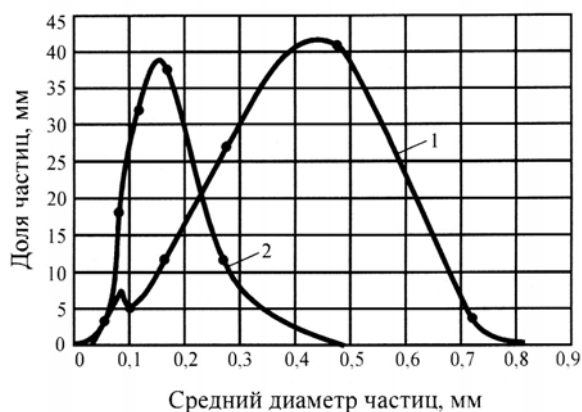


Рис. 7. Гранулометрический состав МФП (товарный продукт до и после помола в барабанной мельнице): 1 – исходный материал; 2 – после помола ($\tau_{\text{пом}}=45$ мин; $n=80$ об/мин).

Выявленный механизм гранулообразования показал, что для избежания «проскока» частиц крупных частиц соли и для получения однородных по структуре гранул необходимо домальвать соль до оптимальных размеров, соизмеримых с размером фермента. Был определён оптимальный средний эквивалентный диаметр частиц соли в смеси с ферментом ($d_s=0,2$ мм). Установлено, что помол соли до требуемого размера лучше проводить в смеси с ферментом, перед стадией гранулирования. За счёт воздействия больших динамических нагрузок происходит механоак-

тивация самого фермента и увеличение его удельной поверхности. Помол и механоактивацию проводили во вращающейся барабанной мельнице с керамическими шарами при степени заполнения продуктом и шарами $\varphi=(0,4\div 0,6)$.

Гранулирование проводили на тарельчатом грануляторе в периодическом режиме. Исходный порошкообразный препарат после помола загружается на тарель, установленную под заданным углом и вращающуюся с определенной скоростью. В периодическом режиме при помощи пневматической форсунки на слой диспергировали дозированное количество связующего. Общее количество подаваемого связующего составляло от 5 до 13% масс. Время гранулирования в опытах варьировалось от 10 до 30 минут. Частицы порошка свободно перемещаются по днущу, поднимаются на самую высокую отметку тарели, занимая наибольшую площадь окатывания. В эту зону подается мелкодиспергированное связующее под большим углом факела распыла. Траектории движения материала по тарели, зоны подачи порошка, агломерирова-

ния, роста и уплотнения гранул представлены на рис. 8.

Для широкого класса МФП был установлен механизм гранулообразования в непрерывном режиме. Поступающий в зону А порошок представляет собой полидисперсную бесструктурную в динамических условиях сыпучую систему. При попадании порошка в зону орошения В и точках соприкосновения частиц образуются капиллярные мостики. Группы таких частиц образуют рыхлые агрегаты. При их попадании после движения по тарели снова в зону орошения С происходит укрупнение частиц за счёт адгезионного наложения мелких частиц фермента по поверхности образованных агломератов. При этом внутри гранул заканчивается формирование коагуляционной структуры. В процессе увлажнения порошковая смесь МФП и поваренная соль приобретают определенную пластическую прочность P_m , при которой в зоне Д происходит окатывание агрегатов до сферической формы. При этом лишняя жидкость за счёт механоактивированной поверхности поглощается имеющимися неров-

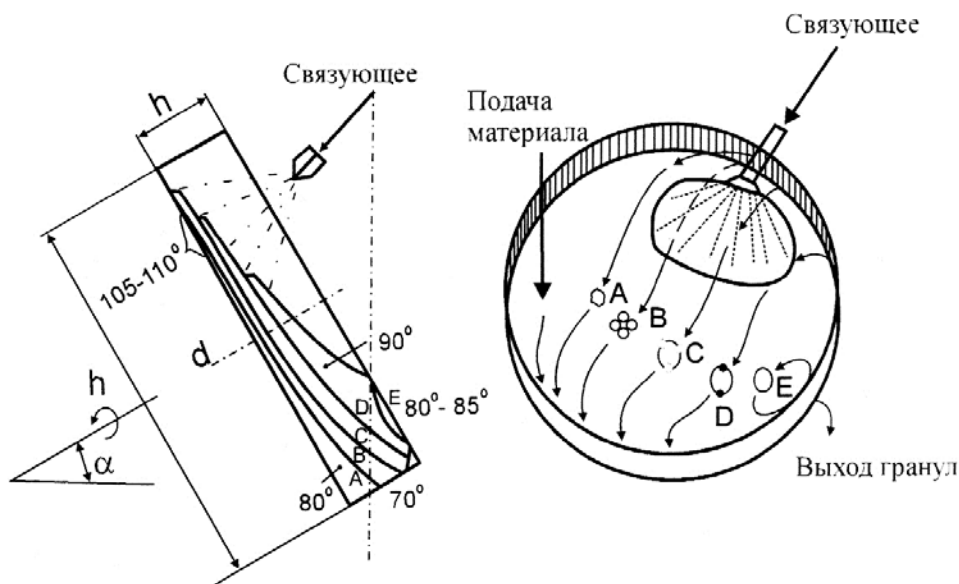


Рис. 8. Схема траекторий движения материала по тарели – зон подачи связующего и распределения зон гранулообразования: А – зона подготовки к зародышеобразованию – порошок; В и С – зоны зародышеобразования и роста – порошок и агрегаты; Д- зоны окатывания и упрочнения; Е – зона выгрузки.

ностями, дефектами структуры и поровым пространством. За счёт находящегося в связующем ПВС или ПВП происходит его отверждение и упрочнение гранул.

Необходимо заметить, что МФП гранулировался из концентрированного порошка с активностью $A=106000$ усл. ед. и молотой поваренной соли. Анализ зависимости активности гранул СГ-50 и КГ-50 от диаметра гранул показал, что в товарных фракциях обоих препаратов уменьшение активности практически не происходит (рис. 9).

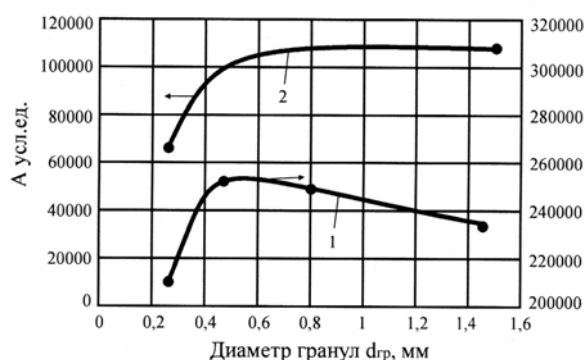


Рис. 9. Зависимость активности ($A_{усл.ед.}$) гранулированных МФП от диаметра гранул: 1 – «КГ-50» ($A_{исх.} = 248000$ усл. ед.) 2 – «СГ-50» ($A_{исх.} = 107000$ усл. ед.; домолотый препарат, $d_{экв.} = 0,13$ мм).

Установлено, что главным технологическим фактором, влияющим на интенсивность процесса гранулирования на тарели, является наличие в продукте центров гранулообразования. При неравномерной подаче материала скорость их образования минимальна. В связи с этим, для стабилизации процесса была «введена» дополнительная стадия предгранулирования с механоактивацией и частичным увлажнением в смесителе рамочного типа. По этой схеме в смесителе сначала проводят механоактивацию смеси при частоте вращения роторов 400 об/мин, а затем при подаче связующего (7%-й раствор ПВП) в количестве до 10% масс. Происходит образование центров гранулообразования. После этого смесь перегружается в гранулятор, где при увлажнении до конечной влажности (12÷13)% осуществляется процесс окатывания. Получаемые гранулы имеют сферическую форму, а выход фракции (0,8÷3,0) мм составил около 85%.

Исследовано влияние на прочность и слеживаемость гранул МФП способа гранулирования. Из рис. 10 видно, что прочность гранул, полученных с предгрануляцией и механоактивацией – кривая (2), значительно выше и изменяется в диапазоне от 1,4 до 0,5 Мпа. Гранулы, полученные в одну стадию –

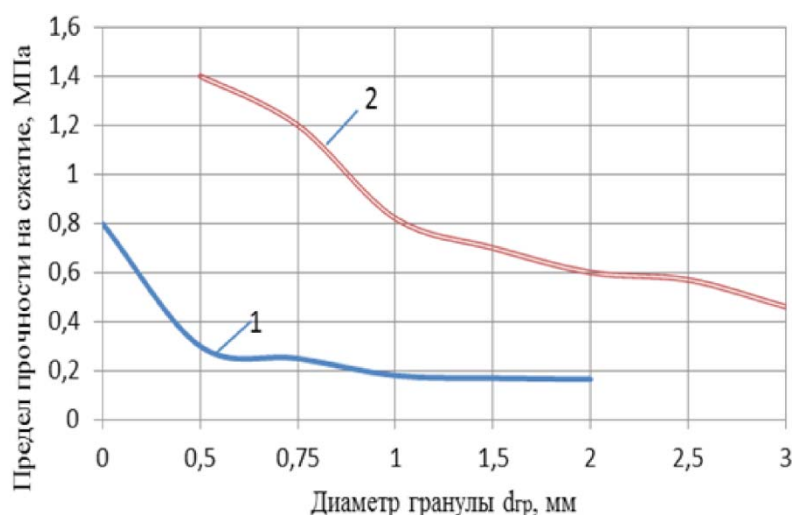


Рис. 10. Зависимость предела прочности гранул МФП на сжатие от их диаметра: 1- гранулирование в одну стадию; 2- с предгранулированием и механоактивацией.

кривая (1), соответственно, имеют прочность от 0,8 до 0,3 Мпа. Гранулы, полученные обоими способами, при этой прочности не слеживаются при хранении, а при транспортировке не разрушаются и не пылят.

На основе проведенных исследований была разработана технологическая схема гранулирования МФП, включающая стадии: помола, гранулирования методом окатывания, классификации с выделением товарной фракции (0,5÷2,0)мм и нетоварного продукта. Товарный продукт подается на упаковку, а нетоварная крупная фракция и ретур возвращаются в начало процесса. Таким образом, проведенные лабораторные исследования и промышленные испытания наработанных партий МФП позволили:

- определить механизмы гранулирования МФП методом окатывания с предварительной механоактивацией при условии сохранения и увеличения активности продукта;
- установить влияние процессов механоактивации на качество готового продукта;
- определить прочностные характеристики (прочность, сыпучесть, неслеживаемость) гранул, обеспечивающие сохранность продукта при транспортировке;

– рекомендовать технологические параметры, типы аппаратов и технологическую схему в целом для получения МФП в промышленных условиях;

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бахтюков В.М. Бипланетарные и адаптивные циклоидальные смесители. – М.: Индрик, 2000. – 56 с.
2. Белов А.Н., Ульчанинов В.В., Коваль А.Д. Молокосвертывающие препараты // Молочная промышленность. – 2003. – № 2. – С. 45-47.
3. [ГОСТ Р 52688-2006] Национальный стандарт РФ. Препараты ферментные молокосвертывающие животного происхождения сухие. Технические условия / Дата введения 01.01.2008 г.
4. Макаренков Д.А. Исследование процесса компактирования и окатывания дисперсных сред с регулируемыми реологическими характеристиками: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2000. – 260 с.
5. Назаров В.И. Особенности процесса грануляции молокосвёртывающих ферментных препаратов / В.И. Назаров, Д.А. Макаренков, Фам Ван Ау и др. // Сыроделие. – 2000. – № 1. – С. 11-13.
6. Федотова А.В. Гранулирование как способ улучшения качества молокосвертывающих ферментов / А.В. Федотова, А.Н. Штыков, Н.Д. Попова и др. // Сыроделие и маслоделие. – 2005. – № 1. – С. 11-12.