

Hodnotenie reologických vlastností cukro-vápenatých zrazenín

ASSESSMENT OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PRECIPITATE OF CALCIUM SACCHARATE

Stanislav Wawro, Stanisław Brzeziński, Zbigniew Tamborski – Politechnika Łódzka, Łódź, Polsko

Reologické vlastnosti potravinárskych produktov, ako sú viskozita, pružnosť a plasticita, zohrávajú v praxi veľmi vážnu úlohu. Sú veľmi dôležité v prípade zberu a dopravy suroviny, skladovania, spracovania a udržiavania ich kvality. Podstatnú úlohu majú vo všetkých prípadoch, kde dochádza k ich spracovaniu. Poznanie reologických vlastností môže prispieť k pravidelnému stanoveniu technologických parametrov s cieľom určiť produktom požadované vlastnosti, štruktúru, formu, objem alebo racionálny výber spôsobu dopravy (2, 3, 4, 7).

Proces získavania cukru z cukrovej repy skladá sa z veľkého počtu jednotkových operácií popísaných v chemickom inžinierstve. Veľký počet jednotkových operácií, rôznorodosť roztokov a suspenzií vykazujúcich často znaky nenewtonovských kvapalin dokazujú, že úloha viskozity v cukrovarníckej technológii je vysoká (5). Napr. viskozita rozhoduje o správaní pohybu cukrovín v zmičoch, refrižerantoch, alebo počas premiešavania a odstredovania. Veľký počet výskumov pripadá taktiež na melasu (1, 6, 8, 10), ktorá okrem iných vlastností vykazuje pseudoplastické vlastnosti a taktiež vysokú lineárnu závislosť viskozity od teploty. Reológia melasy je zvlášť dôležitá v prípade kryštalizácie a odstredovania zariadených cukrovín, transportu melasy z cukrovarov a v skladovacích nádržiach. Výskumy melasy taktiež umožnili lepšie poznanie mechanizmov hnacích síl prenosu hmoty a prestupu tepla. Zmeny viskozity štiav počas čistenia zapríčinené odstraňovaním koloidných látok môžu byť využité v riadení tohto procesu (11).

V literatúre chýbajú údaje o reologických vlastnostiach cukro-vápenatých zrazenín tvoriacich sa v procese styku vápna so sacharózou. Naproti tomu existujú údaje dotykajúce sa vplyvu zloženia týchto zrazenín na kvalitu vyčistenej šťavy (12). V súvislosti s tým sa ukazuje preskúmanie reologických vlastností vápenatých zrazenín, vznikajúcich v roztokoch obsahujúcich cukor, ako racionálne.

Materiál a metódy výskumu

Výskumným materiálom bol cukro-vápenatá zrazenina. Táto zrazenina bola získaná tak, že do 20 % roztoku sacharózy sa prívádzal oxid vápenatý v práškovej forme. Roztok sacharózy bol umiestnený v kúpeli zaistujúcom udržanie teploty 3 - 4 °C. Do roztoku sa dávkovaním prívádzal oxid vápenatý za miešania. Celkový prídavok vápna bol 100 % CaO v prepočte na cukor obsiahnutý v roztoku. Po ukončení dávkovania vápna pokračovalo miešanie roztoku ešte asi 20 min. Získaná zrazenina sa oddelila z roztoku filtráciou. V uvedených experimentoch bol použitý CaO p. a., destilovaná voda a obchodný cukor o farbe 31 IU.

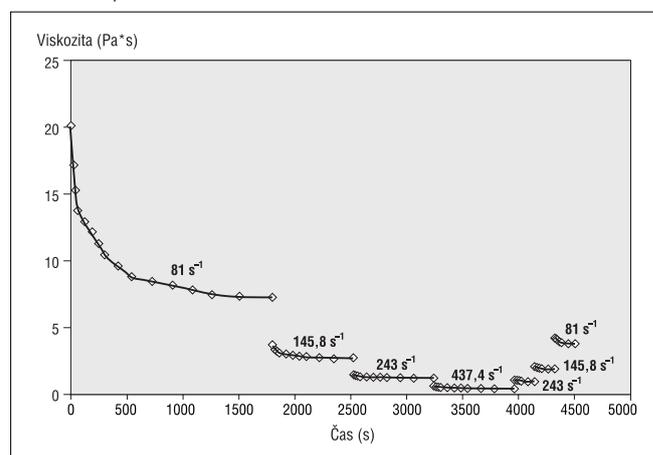
Na výskum reologických vlastností zrazeniny bol použitý rotačný viskozimeter Rheotest 2 WEB (MLW Prüfgeräte – Werk

Mechngen, SRN) s použitím meracieho valca S₂. V priebehu meraní počet obrátok vnútorného valca sa menil skokovo. Použili sa nasledovné rýchlosti šmyku: $\gamma_1 = 81 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_2 = 155,8 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_3 = 243 \text{ s}^{-1}$, $\gamma_4 = 437,4 \text{ s}^{-1}$.

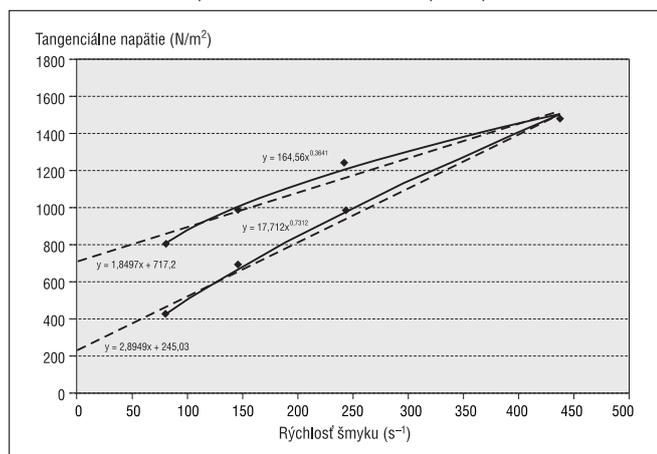
Pri konštantne určenej rýchlosti šmyku zrazeniny vykonávalo sa odčítanie ukazovateľov prístroja, ktoré umožnili výpočet tangenciálneho napätia ako funkciu času. Po každej zmene rýchlosti šmyku sa vykonali tri odpočty po 20 s, potom štyri odpočty po 60 s, dva po 120 s ako aj štyri po 180 s. Ak sa počas tejto procedúry nezískali rovnovážne hodnoty, nasledujúce odčítania sa ukončili po 300 s. Týmto postupom sa získali pokusy do momentu ustálenia ukazovateľov prístroja. Nasledovalo zvýšenie rýchlosti šmyku a opätovné ukončenie odčítania identickým spôsobom. Po ukončení meraní pri štyroch rastúcich rýchlostiach šmyku ($\gamma_1 - \gamma_4$), ukončil sa postup merania pri štyroch klesajúcich rýchlostiach šmyku ($\gamma_4 - \gamma_1$). Merania boli vykonané v rozsahu teplôt od 3 °C do 90 °C.

Podobne, ako v prípade prietoku cez kapiláry, v rotačnom reometri so koaxiálnymi meracími valčekmi môže nastat pri stenách sklz (posun), nazývaný aj prístenným efektom. Prijatie tohto efektu vo výsledkoch meraní vyžaduje vykonať korekčné úpravy. V tejto práci boli označené prístenné efekty vykonané s použitím Kiljaňského metódy (9). Táto metóda pre výpočet prístenných sklzov vyžaduje iba dve hodnoty zmeny žiarenia vonkajšieho valca na žiarenie vnútorného valca. Opravy prihliadajúce na efekt sklzu boli vypočítané v prípade každého pokusu.

Obr. 1. Závislosť zdanlivej viskozity od času deštrukcie štruktúry pri zadaných rýchlostiach šmyku – pokusy vykonané pre cukro-vápenatú zrazeninu na podklade merania S₂, pri teplote 30 °C



Obr. 2. Závislost rovnovážného tangenciálního napětí od rychlosti šmyku – pokusy vykonané pre cukro-vápenatú zrazeninu na podklade merania S2, pri teplote 30 °C

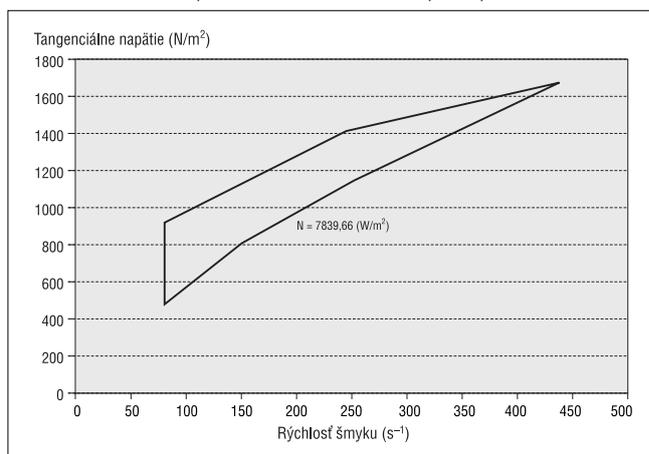


Výsledky a diskusia

Získané výsledky umožňujú potvrdiť, že preskúmané vzorky cukro-vápenatých zrazenín vykazujú vlastnosti tixotropného charakteru. Znamená to, že v podmienkach izotermického šmyku skúmanej tekutiny (zrazeniny) predchádzajúce tangenciálne napätie a taktiež i zdanlivá viskozita nachádzajú sa v klude pri konštantnej rýchlosti šmyku sa s časom znižujú až do získania stavu dynamickej rovnováhy.

Získané výsledky viskozity skúmaných zrazenín od času šmyku aj od teploty majú podobný priebeh. Z tohto pohľadu na obr. 1. sú uvedené výsledky dosiahnuté pri teplote 30 °C. Pri

Obr. 3. Závislost rovnovážného tangenciálního napětí od rychlosti šmyku – pokusy vykonané pre cukro-vápenatú zrazeninu na podklade merania S2, pri teplote 30 °C



najmenšej použitej rýchlosti šmyku γ_1 zdanlivá viskozita skúmaných zrazenín veľmi rýchlo klesala s časom šmyku. Po uplynutí asi 5 - 6 min zmeny zdanlivej viskozity boli hodnoty čoraz menšie a asi po 20 min sa dosiahli hodnoty o rovnakej zdanlivej viskozite. Svedčilo to o výsledku dosiahnutia rovnovážnej zdanlivej viskozity, charakteristickej pre danú rýchlosť šmyku γ_1 . Po skokovom zväčšení rýchlosti šmyku na hodnotu γ_2 nastupovalo opätovne, rýchle počiatkové klesanie hodnôt zdanlivej viskozity, ktorá mala tendenciu dostať sa do rovnovážnej hodnoty. Pri po sebe idúcich skokových zmenách zadanej hodnoty rýchlosti šmyku efekt deštrukcie štruktúry bol čoraz menší. Potvrďujú to aj krivky zdanlivej viskozity ako funkcie času, ktoré majú čoraz viac sploštený tvar.

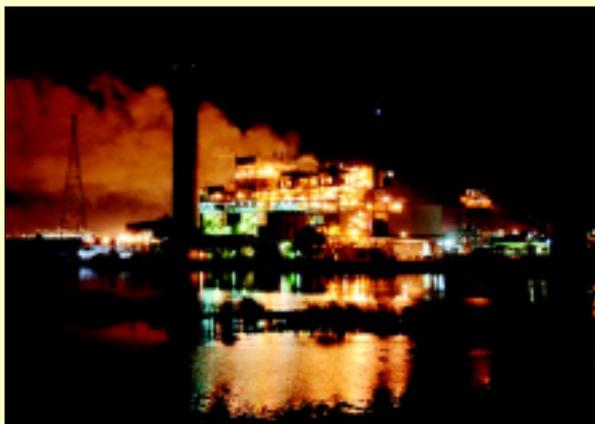
Po získaní najmenšej rovnovážnej zdanlivej viskozite nastupovalo zníženie rýchlosti šmyku skokom. Vtedy opäť vystúpilo zvýšenie zdanlivej viskozity. Hodnota rovnovážnej viskozity charakteristickej pre danú rýchlosť šmyku je menšia pri skokovo sa znižujúcich rýchlostiach šmyku ako pri skokovo rýchlo rastúcich rýchlostiach šmyku. Svedčí to o trvalej deštrukcii skúmanej zrazeniny vplyvom šmyku.

Na základe predložených meraní závislosti zdanlivej viskozity od času šmyku, (pri skokovo sa meniacich rýchlostiach šmyku), pripravili sa diagramy „rovnovážných kriviek toku“, ktoré predstavujú závislosť rovnovážného tangenciálního napätia od rýchlosti šmyku. Na obr. 2. je uvedený príklad takejto závislosti, ktorý vychádza z meraní získaných pri teplote 30 °C. Rozdiely nameraných kontaktných napätí pri rastúcich i klesajúcich rýchlostiach šmyku boli mierou zmien štruktúry zrazenín vplyvom šmyku. Všetky skúmané zrazeniny sú charakterizované nepravidelným priebehom s prejavom hysteréznej slučky. Kontaktné napätia stanovené pri klesajúcich rýchlostiach šmyku sú menšie ako stanovené pri silne sa zvyšujúcich rýchlostiach šmyku. To svedčí, že tieto zrazeniny vykazujú vlastnosti tixotropného charakteru. Veľkosť povrchu poľa hysteréznej slučky kriviek toku môže byť mierou sily, ktorá je potrebná na prekonanie súdržných síl v objemovej jednotke (obr. 3.). Na základe analýzy veľkosti povrchu poľa hysteréznej slučky kriviek toku možno taktiež potvrdiť, že spolu so vzrastom teploty merania klesá reologická stabilita skúmaných zrazenín, čo vyplýva zo znižujúcej potreby sily potrebnej na prekonanie súdržnosti zrazeniny.

ZPRÁVY a INFORMACE

Požár cukrovaru Imperial Sugar Co. v USA

Po výbuchu propukl v noci na pátek 1. února silný požár v cukrovaru v Port Wenworth na předměstí Savannah (stát Georgia). Více než sto lidí – z dvou set, kteří zde pracovali – bylo zraněno, 40 skončilo s velmi vážnými popáleninami v nemocnici, 32 v kritickém stavu, 6 lidí se pohřešuje. Cukrovar s kapacitou 3 150 t/d bílého cukru byl zničen.



Vypočítané korekcie prihládajúce na šmykové efekty pri stene meracieho valčeka umožnili získať skorigované krivky toku, opisujúce skutočné reologické vlastnosti skúmaných zrazenín. Ak porovnáme krivky toku získané bez a s prihliadnutím na prístenné efekty, vidíme, že hodnoty získané po zohľadnení korekcie sú o 5 - 10 % menšie. Preto, v prípade použitia rotačných reometrov, prístenné efekty môžu spôsobiť podstatnú chybu merania.

Závislosti tangenciálneho napätia od rýchlosti šmyku rovnako dobre poslúžili na stanovenie „rovnovážnych reologických parametrov“ n_e a k a tiež k určeniu hranice toku $\dot{\gamma}_y$. Tieto parametre súhlasia s modelom Herschela Balkleya, ktorého rovnica má tvar:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_y + k \gamma^{n_e}$$

kde:

$\dot{\gamma}$ – tangenciálne napätie (N/m^2),

$\dot{\gamma}_y$ – hranica toku (N/m^3),

γ – rýchlosť šmyku (s^{-1}),

k – koeficient konzistencie ($N \cdot s^{n_e}/m^2$),

n_e – reologický bezrozmerný parameter.

Hodnoty $\dot{\gamma}_y$ sa získali extrapoláciou do priesečiku krivky toku s osou OY, naproti tomu k a n_e stanovené metódou najmenších štvorcov, viedli k získaniu meraných bodov vyjadrených smernicou priamky. Reologický parameter slúži k určeniu konzistencie tekutiny (čím vyššia hodnota, tým väčšia viskozita), naproti tomu parameter n_e charakterizuje stupeň nenewtonovského chovania sa tekutiny (čím sa n_e viac líši od stredných hodnôt, tým má tekutina viac nenewtonovský charakter).

Je samozrejme, že zníženie koeficientu konzistencie súvisí so vzrastom teploty. V prípade vykonaných pokusov pozoroval sa jednak neúmerný pokles parametra k vo vzťahu so vzrastom teploty. Pri teplotách v rozsahu 60 - 90 °C nasledoval najväčší pokles koeficientu k , čiže v tejto oblasti teplot viskozita klesala najviac, čo znamená, že nastupuje pokles vplyvov vystupujúcich v nižších teplotách, ktoré pôsobia medzi zložkami zrazeniny. Zvýšenie teploty merania spôsobilo vzrast reologického parametra n_e . Rovnako v tomto prípade v oblasti teplot 60 - 90 °C sa dosahoval najväčší prírastok hodnoty reologického parametra n_e .

Záver

1. Cukro-vápenaté zrazeniny sú reologicky nestabilné tekutiny vykazujúce jav tixotropie. Vykonané štúdie umožnili stanovenie rovnovážnych reologických parametrov zahrnujúcich: mieru nenewtonovského sa chovania zrazeniny, konzistencie, hranice toku.
2. Cukro-vápenaté zrazeniny sú charakterizované krivkami toku s nepravidelným priebehom. Vykazujú slučky hysterézy, ktorých pole povrchu môže byť mierou požiadavky na silu deštrukcie štruktúry zrazeniny. Potvrdil sa jav veľmi rýchlych zmien viskozity zrazenín po prekročení teploty 60 °C, čo znamená nastúpanie procesu deštrukcie väzieb vytvorených medzi vápnom a sacharózou pri nižšej teplote.
3. Vypočítané korekcie, zahrnujúce efekt sklzu zrazeniny na stenách meracieho valčeka, umožnili získanie skorigovaných kriviek toku opisujúcich skutočné reologické vlastnosti skúmaných zrazenín.

Súhrn

Vykonal sa výskum, ktoré mali za cieľ vyhodnotenie reologických vlastností cukro-vápenatej zrazeniny. Na výskum reologických vlastností bol použitý rotačný viskozimeter Rheotest 2. V práci získané výsledky potvrdili, že skúmané cukro-vápenaté zrazeniny sú reologicky nestabilné tekutiny, vykazujúce tixotropne javy. Stanovili sa taktiež reologické rovnovážne parametre zahrňujúce: mieru nenewtonovského chovania sa cukro-vápenatej zrazeniny, jej konzistenciu a hranice toku.

Preložil Alexander Dandár

Literatúra

1. BROADFOOT R., MILLER K. F.: Rheological studies of masseccutes and molasses. *Int. Sug. J.*, 92, 1990, s. 107.
2. BORUCH M., BRZEZIŃSKI S., KILJAŃSKI T.: Changes of rheological properties of semi-sweet chocolate couverture during industrial conching. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 1991 (3), s. 186.
3. FORTUNA T., GALKOWSKA D., JUSZCZAK L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 2004, 3(1), s. 21.
4. GALLEGOSU C., FRANKO J. M.: Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1999 (4), s. 288.
5. GRABKA J.: Rola lepkości w technologii cukrownictwa. *Gaz. cukrow.*, 102, 1994 (11), s. 201.
6. GRABKA J., BRZEZIŃSKI S., PALK A.: Badanie właściwości reologicznych melasu. *Gaz. cukrow.*, 108, 2000 (5), s. 82.
7. HIRASHIMA M., TAKAHASHI R., NISHINASI K.: Changes in the viscoelasticity of maize starch pastes by adding sucrose at different stages. *Food Hydrocolloids*, 19, 2005, s. 777.
8. KAUR S., KALEV R. S., AAMARPALI A.: Effect of starch on the rheology of molasses. *J. Food Eng.*, 55, 2002 (55), s. 319.
9. KILJAŃSKI T.: A method for correction of the wall-slip effect in a Couette rheometer. *Rheological Acta*, 28, 1989, s. 61.
10. TOQML H., ARSLAN N.: Mathematical model for prediction of apparent viscosity of molasses. *J. Food Eng.*, 2004 (62), s. 281.
11. RAD M. A., SENGE B.: Inline-Online Ermittlung von Vorängen bei der Saftreinigung. *Zuckerind.*, 127, 2002 (8), s. 587–599.
12. VAŠÁTKO J., DANDÁR A.: Die Bedeutung der Zugabe von Calciumcarbonat zum Rohsaft vor der Kalkung. *Zuckerind.*, 1973, s. 25.

Brzeziński S., Wawro S., Tamborski Z.: Assessment of rheological properties of precipitate of calcium saccharate

Rheological properties of precipitate of calcium saccharate were investigated using a Rheotest 2 rotary viscometer. It was found that the tested precipitate of calcium saccharate was a rheologically unstable liquid which showed thixotropic features. The equilibrium rheological parameters: non-Newtonian behavior of the precipitate of calcium saccharate, its consistency and flow limit were also determined.

Kontaktná adresa – Contact address:

Dr. Inż. Stanisław Wawro, Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Instytut Chemicznej Technologii Żywności, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Polska, e-mail: wawro@snack.p.lodz.pl