

Maciej KABZIŃSKI¹, Krzysztof NEUPAUER², Paweł PTASZEK¹

e-mail: maciej.kabzinski@urk.edu.pl

¹Katedra Inżynierii i Aparatury Przemysłu Spożywczego, Wydział Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy, Kraków²Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Badanie właściwości reologicznych wodnych roztworów karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz gumy guar przy zastosowaniu mieszadła ślimakowego w dyfuzorze

Wstęp

Przemysłowe procesy technologiczne wymagają niejednokrotnie prowadzenia operacji mieszania płynów charakteryzujących się dużą lepkością. W tym celu zastosowanie znalazły mieszadła o różnorodnej, opracowanej dla określonych zadań, konstrukcji. Jednym z mieszadeł zalecanych do mieszania cieczy nienewtonowskich, w tym reologicznie niestabilnych, i past jest mieszadło ślimakowe [Stręk, 1971, Rieger, 1997; Rieger, 2002]. Charakterystycznymi cechami tego mieszadła, przemawiającymi za jego stosowaniem, są: mniejsze zużycie mocy potrzebnej do wywołania cyrkulacji ośrodka w mieszalniku od mieszadeł śmigłowych [Stręk, 1971], zadowalająca praca przy mieszaniu płynów o dużych lepkościach, dochodzących nawet do 100 Pa·s [Kunczewicz, 2012] oraz możliwość prowadzenia operacji przy niskich wartościach liczby Reynoldsa [Wichterle i Riha, 1974]. Ponadto, mieszadła ślimakowe zaopatruje się najczęściej w dyfuzor, czyli rurę cyrkulacyjną, uzyskując tym samym korzystną, osiową cyrkulację w zbiorniku [Stręk, 1971]. Należy nadmienić, iż wspomniane wcześniej płyny wysokolepkie niejednokrotnie charakteryzują się właściwościami reologicznymi zależnymi nie tylko od szybkości ścinania, ale także od czasu prowadzenia operacji. Do tej grupy układów należą wodne roztwory hydrokolooidów, na przykład: karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz gumy guar, stosowane w przemyśle chemicznym i spożywczym w charakterze środków zagęszczających oraz stabilizujących strukturę [Imeson 2010]. Wymienione związki chemiczne w roztworach wodnych są rozrzedzane ścinaniem, ponadto w stężeniach wynoszących 0,5% i wyższych obserwowane jest zjawisko tiksotropii [Xuewu i in., 1996; Torgul i Arslan, 2003; Imeson, 2010; Torres i in., 2014].

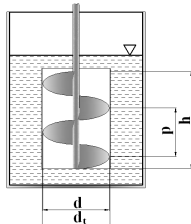
Celem pracy było zbadanie właściwości reologicznych wodnych roztworów karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz gumy guar mieszanych przy zastosowaniu mieszadła ślimakowego w dyfuzorze w odniesieniu do czasu prowadzenia operacji mieszania oraz wartości obrotów mieszadła.

Badania doświadczalne

Materiały. Do przeprowadzenia eksperymentu posłużyły 1,5% roztwory hydrokolooidów: karboksymetylocelulozy (CMC, $\rho = 1006,45 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), gumy guar (GG, $\rho = 1004,41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) oraz gumy ksantanowej (XG, $\rho = 1003,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Regis Food Technology, Polska).

Aparatura. Roztwory przygotowywano za pomocą miarki planetarnej FCM (Stalgast, Polska) wyposażonej w mieszadło trzepakowe. Tak przygotowane układy przetrzymywano przez okres 24 godzin w celu ich odgazowania. Materiał do badań poddawano operacji mieszania trwającej 3 godziny, w warunkach skokowego wzrostu i spadku obrotów mieszadła, co odpowiada stosowanemu w reologii testowi skoku szybkości ścinania [Dziubiński i in., 2014]. Narzucano wartości prędkości obrotowej mieszadła w zakresie od $9,7 \text{ min}^{-1}$ do $44,6 \text{ min}^{-1}$. Zmiana częstości obrotów mieszadła następowała co 12 minut.

Układy mieszano w zbiorniku cylindrycznym o pojemności 12 dm^3 , o średnicy $D = 0,24 \text{ m}$ i wysokości $H = 0,32 \text{ m}$ za pomocą mieszadła ślimakowego



Rys. 1. Schemat układu stosowanego w badaniach

umieszczonego w dyfuzorze ($D/d = 2$; $d/d = 1,02$; $h/d = 1,5$; $p/d = 0,75$; $h/H = 0,56$) (Rys. 1). Wartość stałej Metznera (k_s), wynoszącą 13,5 dla zastosowanego mieszadła wyznaczono przy użyciu syropu glukozowego o lepkości newtonowskiej równej 1,5 Pas, wg procedury z pracy [Wilkinson, 1963].

Metodyka. Dane zebrane w trakcie badań (wartość chwilowa momentu obrotowego, częstość obrotów mieszadła oraz czas) posłużyły do obliczenia wartości charakteryzujących mieszanie oraz dalszych wielkości reologicznych. Wyznaczono wartości naprężenia ścinającego na podstawie zmierzonej wartości momentu obrotowego oraz znajomości geometrii mieszadła [Cullen, 2009].

$$\tau = \frac{2M_o}{\pi d^2 h} \quad (1)$$

Natomiast na podstawie częstości obrotów mieszadła oraz wartości stałej Metznera dla mieszadła ślimakowego wyznaczono wartość szybkości ścinania

$$\dot{\gamma} = k_s N \quad (2)$$

gdzie:

d – średnica mieszadła, [m]

h – wysokość mieszadła, [m]

k_s – stała Metznera, [-]

M_o – moment obrotowy, [Nm]

N – prędkość obrotowa mieszadła, [s^{-1}]

$\dot{\gamma}$ – średnia szybkość ścinania, [s^{-1}]

τ – średnie naprężenie ścinające [Pa]

Uzyskane wartości naprężenia ścinającego i szybkości ścinania posłużyły do wyznaczenia parametrów równania Ostwalda-de Waele [Wilkinson, 1963], które obliczono dla mieszania w warunkach wzrostu oraz spadku obrotów mieszadła.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

gdzie:

K – współczynnik konsystencji [$\text{Pa}\cdot\text{s}^n$]

n – wskaźnik płynięcia, [-]

Obliczono wartości zastępczej liczby Reynoldsa dla mieszania

$$Re_m = \frac{Nd^2 \rho \dot{\gamma}}{\tau} \quad (4)$$

oraz zastępczej liczby Newtona dla mieszania (zwanej inaczej liczbą mocy) [Stręk, 1971]

$$Ne_m = \frac{2\pi M_o}{N^2 d^5 \rho} \quad (5)$$

Zależność tych liczb opisana równaniem

$$Ne_m = A Re_m^B \quad (6)$$

nazywana charakterystyką mocy, wykorzystywana jest między innymi do wyznaczania obszaru (charakteru) przepływu, w którym odbywa się mieszanie [Koch i Noworyta, 2005]

gdzie:

A, B – parametry równ. (6)

Ne_m – zastępcza liczba Newtona dla mieszania (liczba mocy)

Re_m – zastępcza liczba Reynoldsa dla mieszania

ρ – gęstość, [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Wyniki badań

Warunkiem korzystania z zasad reometrii mieszadłowej jest zapewnienie prowadzenia operacji mieszania w obszarze przepływu laminarnego. Wartość parametru B (tab. 2) równ. (6), jak również otrzymane

w eksperymentach wartości liczby *Reynoldsa* niższe od 10 jednoznacznie wskazują na laminarność przepływu.

Prowadzenie mieszania wodnych roztworów rozpatrywanych hydrokolidów w przyjętych w badaniach warunkach skutkowało zmianami wartości naprężenia w zależności od szybkości ścinania (wartości obrotów mieszadła) oraz czasu prowadzenia operacji (Rys. 2). Zmiany tego parametru w funkcji szybkości ścinania były największe w przypadku układu wytworzonego na bazie karboksymetylocelulozy oraz gumy guar.

Warto ponadto zwrócić uwagę na zmiany naprężenia ścinającego w funkcji czasu. W przypadku karboksymetylocelulozy dobrze widoczne są spadki naprężenia ścinającego, spowodowane intensywnym niszczeniem struktury układu przed obracające się mieszadło, które zanikają w dalszych etapach mieszania. Dla roztworu gumy ksantanowej można zaobserwować podobne zachowanie, jednakże z mniejszą intensywnością. Odmiennie natomiast kształtuje się zależność naprężenia ścinającego od czasu dla roztworów gumy guar. W tym wypadku w początkowych okresach ścinania obserwuje się wzrost wartości naprężenia ścinającego, co sugeruje tworzenie struktury przez układ podczas mieszania. Podobnie do roztworu karboksymetylocelulozy zmiany te stają się mniej wyraźne w miarę postępów prowadzenia operacji.

Przytoczone obserwacje dobrze ilustrują przebiegi krzywych płynięcia oraz wartości parametrów równania *Ostwalda-de Waele* podane dla mieszania w warunkach wzrostu i spadku wartości prędkości obrotowej mieszadła (Rys. 3, Tab. 3). Prezentowane wartości *K* i *n* wyznaczono dla średnich wartości naprężenia ścinającego w danej szybkości ścinania. Wartości wskaźnika płynięcia dla ośrodków sporządzonych na bazie karboksymetylocelulozy, gumy ksantanowej oraz gumy guar potwierdzają silnie rozrzedzany ścinaniem charakter reologiczny tych hydrokolidów. Inaczej natomiast kształtują się wartości tego parametru w odniesieniu dla obszarów wzrostu i spadku obrotów mieszadła - zaobserwowano, dla roztworów karboksymetylocelulozy i gumy ksantanowej, znaczny wzrost wartości wskaźnika płynięcia, sugerujący dążenie tych układów w kierunku zmniejszenia odchylenia charakteru reologicznego od prawa Newtona. Z kolei dla roztworu gumy guar zaobserwowano przeciwne, choć nie tak wyraźne, zachowania.

Na uwagę zasługuje również kształtowanie się wartości współczynnika konsystencji, które można odnieść do zależnych od czasu zmian strukturalnych w obrębie mieszanych płynów. Dla układów zawierających karboksymetylocelulozę i gumę ksantanową widoczne jest zmniejszenie wartości tego parametru, związane z rozpadem struktury w miarę upływu czasu - charakterystyczne dla płynów tiksotropowych. Dla roztworów gumy guar wartość współczynnika konsystencji rośnie, co sugeruje budowę struktury właściwą płynom reopeptycznym (anty-tiksotropowym).

Wnioski

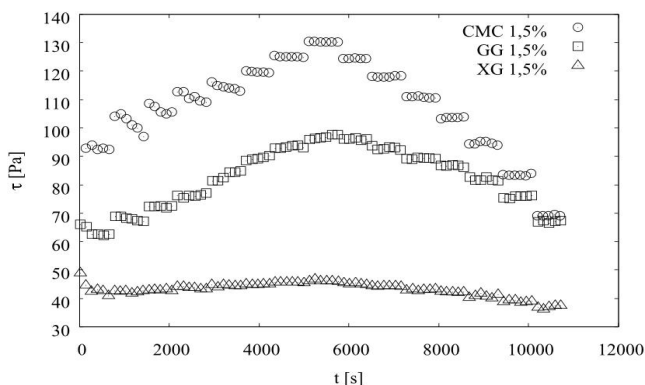
Przeprowadzone przy użyciu mieszalnika wyposażonego w mieszadło ślimakowe w dyfuzorze badania ujawniły odmienny charakter reologiczny wodnych roztworów badanych hydrokolidów. W badanych warunkach układy zawierające karboksymetylocelulozę i gumę ksantanową wykazywały charakter właściwy płynom rozrzedzanym ścinaniem i tiksotropowym, natomiast układ wytworzony na bazie gumy guar można zidentyfikować jako rozrzedzany ścinaniem i reopeptyczny.

Tab. 2. Postać charakterystyki mocy i zakresy wartości liczby *Reynoldsa* dla badanych układów

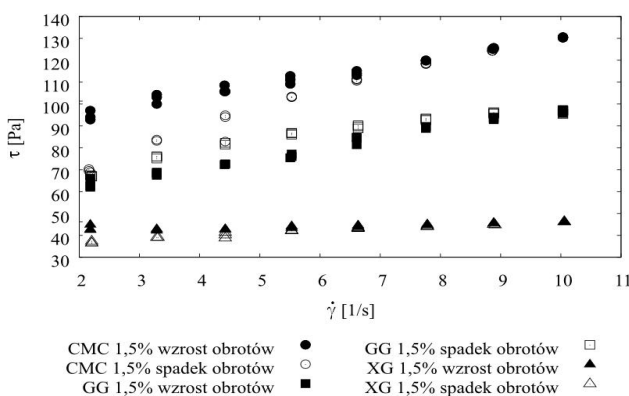
Układ	Wartości parametrów równ. (6)	Zakres wartości liczby <i>Reynoldsa</i>
CMC 1,5%	$Ne_m = 199,66 Re_m^{-1}$	0,04÷0,83
XG 1,5%		0,10÷2,35
GG 1,5%		0,07÷1,11

Tab. 3. Wartości parametrów równania *Ostwalda-de Waele*

Układ	Postać równ. (3) dla obszaru wzrostu obrotów	Postać równ. (3) dla obszaru spadku obrotów
CMC 1,5%	$\tau = 78,95 \dot{\gamma}^{0,21}$	$\tau = 51,23 \dot{\gamma}^{0,41}$
XG 1,5%	$\tau = 40,52 \dot{\gamma}^{0,05}$	$\tau = 32,92 \dot{\gamma}^{0,15}$
GG 1,5%	$\tau = 47,61 \dot{\gamma}^{0,3}$	$\tau = 56,93 \dot{\gamma}^{0,24}$



Rys. 2. Zależność naprężenia ścinającego od czasu mieszania badanych układów



Rys. 3. Krzywe płynięcia badanych układów

Zaobserwowane zmiany naprężenia ścinającego w funkcji czasu i szybkości ścinania rozpatrywanych płynów wraz z podanymi wartościami współczynników równania *Ostwalda-de Waele* mogą znaleźć zastosowanie praktyczne. Umożliwiają one predykcję zachowań reologicznych opisanych hydrokolidów podczas mieszania już na etapie projektowania procesu technologicznego w skali przemysłowej.

Jest to szczególnie ważne podczas doboru elementu mieszającego i parametrów technologicznych mieszania, ze względu na wpływ tej operacji na szeroko rozumianą jakość produktu finalnego procesu.

LITERATURA

Cullen P.J. (2009). *Food mixing: principles and applications*. Wiley-Blackwell, 1-110

Dziubiński M., Kijlański T., Sęk J. (2014). *Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź, 30-61

Imeson A. (red.) (2010). *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Wiley-Blackwell, 73-104

Koch R., Noworyta A. (2005). *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa, 306

Kunczewicz Cz. (2012). *Mieszanie cieczy wysokolepkich. Podstawy procesowe*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź, 216-245

Rieger F. (1997). Pumping characteristics of a screw agitator in a tube. *Chem. Eng. J.*, 66, 73-77. DOI: 10.1016/S1385-8947(96)03150-6

Rieger F. (2002). Pumping efficiency of screw agitators in a tube. *Chem. Eng. J.*, 89, 47-52. DOI: 10.1016/S1385-8947(96)03150-6

Stręk F. (1971). *Mieszanie i mieszalniki*. WNT, Warszawa, 17-237

Torgul H., Arslan N. (2003). Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethyl cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 54, 73-82. DOI: 10.1016/S0144-8617(03)00147-4

Torres M.D., Hallmark B., Wilson D.I., (2014). Effect of concentration on shear and extensional rheology of guar gum solutions. *Food Hydrocolloids*, 40, 85-95. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.02.011

Wichterle K., Řiha P. (1974). Optimum parameters of a screw agitator for laminar process. *Chem. Eng. J.*, 7, 105-109. DOI: 10.1016/0300-9467(74)85003-3

Wilkinson W.L. (1963). *Ciecze nienewtonowskie*. WNT, Warszawa, 137-144

Xu Wu Zh., Xin L., Dexiang G., Wei Zh., Tong X., Yonghong M. (1996): Rheological models for xanthan gum. *J. Food Eng.*, 27, 203-209. DOI:10.1016/0260-8774(94)00092-1