

УДК 665.3

Моделирование структурно-реологических свойств мисцелл подсолнечного маслаД-р техн. наук **А.В. Федоров**, afedorov@corp.ifmo.ruд-р техн. наук **А.Г. Новосёлов**, dekrsh@mail.ru**А.А. Федоров**, alex2829735@yandex.ru, **И.С. Ковальский***Университет ИТМО**191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*Канд. хим. наук **Волков С.М.**, volkovsm@vniig.org*Всероссийский научно-исследовательский институт жиров**191119, Россия, Санкт-Петербург, ул. Черныховского, 10*

Рассматривали подходы к оценке реологических свойств пищевых растительных масел (ПРМ) и полученных на их основе мисцелл с позиций количественного и качественного состава. Объектом исследований выбрано подсолнечное масло и полученные на его основе мисцеллы, в которых весовые концентрации подсолнечного масла имели значения 96,4; 80,7 и 63,0%. Для приготовления исследуемых образцов мисцелл использовался n-гексан марки ХЧ с температурой кипения 68,4°C и нерафинированное подсолнечное масло. Данные по жирнокислотному составу исследуемых образцов нерафинированного подсолнечного масла были получены в соответствии с ГОСТ 31663-2012, ГОСТ Р 51486-99 и ГОСТ Р 51483-99 на газожидкостном хроматографе Bruker-Scion 436 GS. Измерения реодинамических свойств образцов чистых подсолнечных масел и их мисцелл, приготовленных на основе n-гексана проводились при помощи вискозиметра модели Rheotest RH 4.1 в комплекте с термостатом и компьютером для управления процессом проведения исследований и обработки полученных результатов. Приведены результаты исследований в виде графических функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$, полученные при температурах 35 и 75°C и при градиентах скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне $2\text{c}^{-1} \div 600\text{c}^{-1}$. Установлено, что численные значения коэффициента динамической вязкости μ при $\dot{\gamma}_8 = 100\text{c}^{-1}$ и $\dot{\gamma}_{11} = 600\text{c}^{-1}$ существенно не отличались. Показано, что с целью большей информативности, целесообразно обрабатывать реологические данные в виде функции $\mu = f(\tau)$. Полученные реологические данные для мисцелл предложено аппроксимировать, моделью псевдопластичной жидкости, функциональная зависимость $\mu = f(\dot{\gamma})$, для которой может быть представлена в виде суммы отдельных функций. Кроме того, предложено уравнение для аппроксимации температурной зависимости коэффициентов динамической вязкости подсолнечных масел и их мисцелл.

Ключевые слова: пищевые растительные масла; мисцеллы; структурно-реологические свойства; коэффициент динамической вязкости; градиент скорости сдвига; касательные напряжения.

DOI: 10.17586/2310-1164-2018-11-2-12-26

Modeling of structural-rheological properties of sunflower oil miscellaD. Sc. **Alexander V. Fedorov**, afedorov@corp.ifmo.ruD. Sc. **Alexander G. Novoselov**, dekrsh@mail.ru**Alexey A. Fedorov**, alex2829735@yandex.ru, **Ilya S. Kovalskiy***ITMO University**9, Lomonosov str., St. Petersburg, 191002, Russia*Ph. D. **Sergey M. Volkov**, volkovsm@vniig.org*All-Russian Research Institute of Fats**10, Chernyakhovskij str., St. Petersburg, 191119, Russia*

In the article the approaches to the evaluation of the rheological properties of edible vegetable oils (EVO) and miscella obtained on their basis are considered in terms of the quantitative and qualitative composition of EVO. The object of research was sunflower oil and miscella obtained on its basis, in which weight concentrations of sunflower oil were 96.4; 80.7, and 63.0%. To prepare the test samples of micelles n-hexane with the boiling point of 68.4°C and unrefined sunflower oil was used. The data on the fatty acid composition of the samples of unrefined sunflower oil were obtained in accordance

with GOST 31663-2012, GOST R 51486-99, and GOST R 51483-99 on the Bruker-Scion 436 GS gas-liquid chromatograph. Evaluation of the rheodynamic properties of samples of pure sunflower oils and their miscella, prepared on the basis of n-hexane, were carried out using a Rheotest RH 4.1 viscometer with thermostat and computer to control the research and process the results. The results of studies in the form of graphical functions $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$, obtained at the temperatures of 35 and 75°C, and gradients of the shear rate $\dot{\gamma}$ in the range of $2\text{c}^{-1} \div 600\text{c}^{-1}$ are presented. It has been established that the numerical values of the coefficient of dynamic viscosity μ did not differ significantly at $\dot{\gamma}_8 = 100\text{c}^{-1}$ and $\dot{\gamma}_{11} = 600\text{c}^{-1}$. In the article it is shown that it is expedient to process rheological data in the form of function $\mu = f(\tau)$, in order to be more informative. The rheological data obtained for the micelles are suggested to be approximated by a pseudoplastic fluid model, the functional dependence $\mu = f(\dot{\gamma})$ for which can be represented as the sum of the individual functions expressed. An equation to approximate the dependence of the coefficients of dynamic viscosity of sunflower oils and their miscella is suggested.

Keywords: edible vegetable oils; miscella; structural and rheological properties; dynamic viscosity coefficient; gradient of shear rate; tangential stresses.

Введение

Растворы пищевых растительных масел (ПРМ) в органических растворителях – масляные мисцеллы – появляются в технологической цепочке производства масел на стадии экстракции твердого маслосодержащего жмыха, образующегося после прессования масличного сырья, жидкими экстрагентами, например, бензином марки «Нефрас», основной фракцией которого является н-гексан. После проведения процесса экстракции масляные мисцеллы ПРМ нагреваются в многоступенчатой дистилляционной установке для удаления растворителя и выделения фракции растительного масла [1]. Далее фракция растительного масла рафинируется, то есть обрабатывается химическими реагентами, затем дезодорируется, быстро нагревается и подвергается охлаждению до состояния, соответствующего нормируемым показателям качества пищевого растительного масла [1, 2].

Успешное моделирование тепло- и массообменных процессов в дистилляционной установке зависит от достоверности данных о физических свойствах масляных мисцелл. Так, например, динамическая вязкость μ влияет на численное значение коэффициента теплоотдачи α , поэтому сведения о реодинамических характеристиках масляных мисцелл имеют большое значение для расчета тепло- и массообменного оборудования (ТР ТС 024/2011. Технический регламент таможенного союза).

Известны методы измерения динамической вязкости жидкостей при помощи вискозиметра Энглера и вискозиметра Гепплера, подробно описанные в [3]. Для определения величин коэффициентов динамической вязкости μ масляных мисцелл и ПРМ в основном использовался вискозиметр с падающим шариком (вискозиметр Гепплера). Его конструкция состоит из вертикально расположенной стеклянной трубки, которая заполнена исследуемой жидкостью, плотность ρ_1 которой известна. Стеклянная трубка градуирована двумя отметками, верхней и нижней, определяющими длину пути L . В жидкость помещается шарик, изготовленный из твердого материала известной плотности ρ_2 . В процессе эксперимента измеряется время t , за которое шарик пройдет путь L . По времени падения шарика в исследуемой жидкости определяется коэффициент динамической вязкости μ исследуемой жидкости при данной температуре, который может быть найден при помощи уравнения

$$\mu = K(\rho_2 - \rho_1)t,$$

где: μ – коэффициент динамической вязкости исследуемой жидкости при температуре опыта (сПз);

K – константа шарика (прилагается к прибору в виде таблицы);

ρ_2 – плотность шарика, кг/м³;

ρ_1 – плотность испытуемой жидкости, кг/м³;

t – время движения шарика от верхней отметки до нижней, с.

Данные по вязкости ПРМ и их мисцелл на основе подсолнечного масла с использованием данного метода приведены также в работе [4]. Более полная информация как о численных значениях коэффициентов динамической вязкости, так и структуре жидкого состояния ПРМ, а также жидких продуктов на их основе может быть получена при использовании метода ротационной вискозиметрии.

Исследование зависимости напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ гетерогенных и гомогенных жидкофазных систем на основе подсолнечного масла позволило авторам [5, 7] определить реологическую функцию $\tau = f(\dot{\gamma})$, называемую кривой течения.

Как следует из [7], кривые течения могут иметь различные формы в зависимости от реодинамических свойств исследуемых жидкостей. В обобщенном виде соответствуют уравнению

$$\tau = \tau_0 + \kappa \cdot \dot{\gamma}^n, \tag{1}$$

где τ – напряжение сдвига;

τ_0 – начальное напряжение сдвига или предел текучести;

κ – показатель консистенции жидкости;

n – показатель неньютоновского поведения жидкости;

$\dot{\gamma}$ – градиента скорости сдвига.

Принято считать [7], что при $\tau_0 > 0$ и любом положительном значении n реодинамические свойства жидкости соответствуют модели бингамовской жидкости.

При $\tau_0 = 0$ и $n = 1$ реодинамические свойства жидкости соответствуют модели ньютоновской жидкости.

При $\tau_0 = 0$ и $n > 1$ реодинамические свойства жидкости соответствуют модели дилатантной жидкости, а при $\tau_0 = 0$ и $n < 1$ – имеет место модель псевдопластичной жидкости.

В случае отсутствия начального напряжения сдвига у исследуемой жидкости, зависимость (1) приводится к виду

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n. \tag{2}$$

В этом случае коэффициент динамической вязкости жидкофазных систем при заданной скорости сдвига может быть рассчитан по уравнению

$$\mu = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}, \tag{3}$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с.

Очевидно, что для модели ньютоновской жидкости уравнение (2) принимает форму

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}. \tag{4}$$

То есть для моделей ньютоновской жидкости значения коэффициента динамической вязкости должны иметь постоянное значение при любом значении градиента скорости сдвига. При этом, при графической интерпретации уравнения (4) предполагается, что линейная зависимость функции τ от $\dot{\gamma}$ выходит из начала координат, при $\dot{\gamma} = 0$, а математическая зависимость μ от $\dot{\gamma}$ для ньютоновских жидкостей имеет следующий вид

$$\frac{d\mu}{d\dot{\gamma}} = 0. \tag{5}$$

Очевидно, что для дилатантных жидкостей справедливо неравенство

$$\frac{d\mu}{d\dot{\gamma}} > 0. \tag{6}$$

Для модели псевдопластичной жидкости на том же основании должно выполняться неравенство

$$\frac{d\mu}{d\dot{\gamma}} < 0. \tag{7}$$

Исследование ПРМ различных видов методом ротационной вискозиметрии были проведены в [8] с целью определения характера зависимости коэффициента динамической вязкости μ от температуры и жирнокислотного состава ПРМ. По экспериментальным данным, полученным при температурах от 10 до 80°C, были построены зависимости коэффициента динамической вязкости μ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в виде функций $\mu = f(\dot{\gamma})$ для ПРМ различных видов. Научная ценность данного исследования, на наш взгляд, была бы выше, если бы полученные данные были обработаны в виде функции $\mu = f(\tau)$, которые более достоверно показывают область градиентов скорости сдвига $\dot{\gamma}$, в которой коэффициент динамической вязкости μ имеет постоянные значения. Дальнейшие исследования зависимости коэффициента динамической вязкости μ от температуры проводились авторами [8] при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 68\text{c}^{-1}$. При этом была установлена прямо пропорциональная зависимость коэффициента динамической вязкости от суммарного содержания мононенасыщенных жирных кислот в триглицеридах жировой фракции образцов исследованных ПРМ. Для некоторых ПРМ были представлены [8] зависимости напряжения сдвига от градиента скорости сдвига в виде функций $\mu = f(\dot{\gamma})$, выходящих из начала координат.

Для описания жидкого состояния исследованных ПРМ в работе [8] авторы предложили модель бингамовской жидкости. Как показано в [7], характерными особенностями классической модели бингамовской жидкости является то, что при экстраполяции графика функции $\mu = f(\dot{\gamma})$ на ось ординат при $\dot{\gamma} = 0$, согласно уравнению (2), численное значение напряжения сдвига $\tau = \tau_0$, то есть должно быть больше нуля. При этом, в случае квазиньютоновского характера изменения реологических свойств, как это наблюдается в [8], коэффициент динамической вязкости μ у такой модели бингамовской жидкости должен иметь единственное постоянное значение при изменяемых значениях градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$. То есть функция $\mu = f(\tau)$ должна иметь единственное значение при изменении численных значений $\dot{\gamma}$. Однако экспериментальные данные [8] этим критериям не соответствуют.

В работе [9] методом ротационной вискозиметрии исследовали зависимость коэффициента динамической вязкости μ оливковых масел разных сортов от состава и температуры. Авторами [9] были получены зависимости напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в интервале от $\dot{\gamma} = 0\text{c}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 500\text{c}^{-1}$ при температурах $T = 283\text{K}$; $T = 293\text{K}$; $T = 303\text{K}$; $T = 313\text{K}$; $T = 323\text{K}$. На основании полученных данных авторы представили графики функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, которые по их мнению могли быть экстраполированы в начало координат и при этом имели линейный характер. Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от температуры для оливковых масел разных сортов авторами [9] была смоделирована уравнением Андраде-Аррениуса, которое справедливо для ньютоновских жидкостей

$$\mu = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \tag{8}$$

где μ – коэффициент динамической вязкости, Па·с;

A – константа, Па·с;

E_a – энергия активации вязкого течения, Дж/моль;

R – газовая постоянная, Дж/моль · К, $R = 8,314$ Дж/моль · К;

T – абсолютная температура, К.

В таком случае для модели ньютоновской жидкости должно выполняться условие согласно уравнению (5). Однако авторами [9] не были представлены данные детального поведения функции $\tau = f(\dot{\gamma})$ в интервале от $\dot{\gamma} = 0\text{с}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 100\text{с}^{-1}$, в котором течение ПРМ не соответствует ньютоновской жидкости.

Характер функции $\mu = f(\dot{\gamma})$ для оливкового масла согласно [8], которую авторы [9] цитируют, имеет нелинейный характер уменьшения коэффициента динамической вязкости при увеличении $\dot{\gamma}$ примерно до 70с^{-1} , после превышения которого наблюдается, по данным авторов [8], постоянство коэффициента динамической вязкости μ . Это значит, что изменение μ при увеличении $\dot{\gamma}$ соответствует уравнению (7), но никак не уравнению (5). Тем более авторы [9] не исследовали функцию $\mu = f(\tau)$, которая более точно позволяет установить начальную границу интервала относительного постоянства градиентов скорости сдвига.

Таким образом, гипотеза авторов [9] о модели жидкого состояния оливковых масел, как о ньютоновской жидкости, противоречит имеющимся экспериментальным данным [8]. Несмотря на это экспериментальные данные температурной зависимости в работе [9] аппроксимировали при помощи температурной модели Андраде-Аррениуса для ньютоновских жидкостей. Авторы этой статьи характеризуют такую модель как наиболее распространенную, хотя и не самую точную, однако достаточную для применения в расчетах производственных процессов. В подтверждение результатов своих исследований авторы [9] ссылаются на данные работы [10], в которой температурная зависимость коэффициента динамической вязкости выражается уравнением

$$\mu = A' \cdot \exp\left(\frac{B'}{R \cdot T}\right) + y_{FA} \exp\left(\frac{C'}{R \cdot T}\right), \quad (9)$$

где A' , B' и C' – константы, численные значения которых приведены в работе [9];

y_{FA} – содержание в исследуемом ПРМ мононенасыщенных или полиненасыщенных кислот, в массовых процентах.

Допуская для описания экспериментальных результатов уравнение (8), авторы работы [9] не обсуждают многокомпонентный состав ПРМ, в том числе и оливковых масел, поэтому более предпочтительной, с их точки зрения, является зависимость (9). Причем в статье [9] не приведены численные значения градиента скорости сдвига (или напряжения сдвига), при которых проводились исследования температурной зависимости коэффициентов динамической вязкости. Очевидно, что измеряя коэффициент динамической вязкости для различных температур при постоянном значении градиента скорости сдвига, расположенном в области $\dot{\gamma} > 100\text{с}^{-1}$, в котором согласно работе [12], наблюдается квазиньютоновское течение ПРМ, авторы статьи [9] получили хорошее соответствие своих экспериментальных данных с уравнением (8). Однако это вовсе не означает, что реологические свойства ПРМ адекватны модели ньютоновской жидкости.

Так в работе [12] нами были исследованы реодинамические свойства подсолнечного масла, высокоолеинового подсолнечного масла, а также оливкового масла по методике, предложенной российскими учеными в [5, 7].

Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы функциями $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$. При экстраполяции, полученных в ходе исследований, функций $\tau = f(\dot{\gamma})$ для всех образцов ПРМ графики этих функций выходили из точки начала координат. Анализ функций $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$ исследованных ПРМ показал, что быстрое снижение численных значений μ при увеличении $\dot{\gamma}$ (или τ) происходит примерно до $\dot{\gamma} = 100\text{с}^{-1}$ (или, соответственно, до $\tau = 5\text{Па}$), а затем

численные значения μ изменяются очень медленно. Это соответствовало согласно [7] уравнению (1), при условии $\tau_0 = 0$ и $n < 1$, а также уравнению (7). Такой характер зависимости указывает на реализацию процесса постепенной деградаци первоначальной структуры жидкофазной системы ПРМ. При этом форма перегибов на графиках $\mu = f(\dot{\gamma})$ в области от $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 30 \text{ с}^{-1}$, отмеченных так же и в работе [8], указывает на проявление у ПРМ реопектических свойств. Реопектические свойства проявляются в том, что на фоне общего снижения μ при увеличении $\dot{\gamma}$ (или τ) в некоторой области градиентов скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (или τ) имеет место относительное увеличение текущих численных значений коэффициентов динамической вязкости. Это происходит за счет формирования в потоке жидкой фазы промежуточных структур ПРМ, обладающих повышенной энергией дисперсионного взаимодействия, которые при дальнейшем увеличении значений градиента скорости сдвига образуют квазиньютоновскую структуру жидкой фазы ПРМ.

Численные характеристики функций $\mu = f(\dot{\gamma})$ в области изменения градиентов скоростей сдвига от $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 69 \text{ с}^{-1}$, полученные для подсолнечного масла в работах [8] и [12], соответствовали друг другу с допустимой погрешностью для экспериментов на различных лабораторных установках.

Авторами работы [12], полученные в ходе исследований данные о реологических свойствах ПРМ предложено аппроксимировать моделью слабоструктурированной псевдопластичной жидкости, обладающей реопектическими свойствами.

В научной литературе представлены, полученные методом ротационной вискозиметрии, данные о реодинамических свойствах жидких ПРМ и гетерофазных продуктов на их основе, например, майонезов [6], а аналогичные свойства гомогенных растворов ПРМ – мисцелл этим методом практически не изучались. Более того, моделирование жидкого состояния мисцелл ПРМ не проводилось. Получаемые методом ротационной вискозиметрии функции $\mu = f(\dot{\gamma})$ позволяют определять отличающиеся друг от друга численные значения коэффициентов динамической вязкости μ при различных скоростях потока мисцеллы. При этом становится возможной более адекватная оптимизация тепло- и массообменных процессов. Причем более объективный тип модели течения ПРМ, определяющий их структуру, позволяет установить более точные корреляции сенсорных свойств этих растворов и их концентрации.

Таким образом, исследование реодинамических свойств масляных мисцелл методом ротационной вискозиметрии в сравнении с аналогичными свойствами соответствующих ПРМ, исследованных тем же методом, являются актуальной научной задачей.

Преимуществом метода компьютерной ротационной вискозиметрии, по сравнению с методом Гепплера, является автоматизация процесса измерений и математического моделирования экспериментальных данных, позволяющих с высокой скоростью проводить измерения и получать большой объем информации о реологических функциях жидкостей, которые по методу Гепплера не могут быть получены в принципе.

В связи с тем, что наиболее распространенной масличной культурой в России является подсолнечник, а количество подсолнечного масла, производимого ежегодно масложировой отраслью промышленности РФ, почти в два раза превышает объем всех других видов ПРМ, то исследования структурно-реологических свойств мисцелл на основе подсолнечного масла являются приоритетными.

Целью настоящей работы является исследование реодинамических свойств раствора *n*-гексана и подсолнечного масла методом ротационной вискозиметрии в интервалах концентраций и температур, приближенных к условиям многоступенчатой дистилляции, а также определение по этим данным типа модели жидкого состояния мисцелл подсолнечного масла.

Экспериментальная часть

Для выполнения программы измерений реодинамических свойств мисцеллы подсолнечного масла были приготовлены образцы мисцеллы, в которых весовые концентрации подсолнечного

масла имели значения 96,4; 80,7 и 63,0%, что приблизительно соответствовало средним концентрациям мисцелл на основных ступенях процесса дистилляции.

Для приготовления исследуемых образцов мисцелл использовался н-гексан марки ХЧ с температурой кипения 68,4°C и нерафинированное подсолнечное масло.

Нерафинированное подсолнечное масло имело следующий жирнокислотный состав триглицеридной фракции, выраженный в относительных %, а именно: миристиновая кислота (C14:0) – 0,1%; пальмитиновая кислота (C16:0) – 6,2%; пальмитолеиновая кислота (C16:1) – 0,1%; стеариновая кислота (C18:0) – 3,0%; олеиновая кислота (C18:1) – 27,0%; линолевая кислота (C18:2) – 62,3%; линоленовая кислота (C18:3) – 0,1%; арахидовая кислота (C20:0) – 0,2%; гондоиновая кислота (C20:1) – 0,2%; бегеновая кислота (C22:0) – 0,6%; лигноцериновая кислота (C24:0) – 0,2%.

Данные по жирнокислотному составу нерафинированного подсолнечного масла были получены в соответствии с ГОСТ 31663-2012, ГОСТ Р 51486-99 и ГОСТ Р 51483-99 на газо-жидкостном хроматографе Bruker-Scion 436 GS. При этом использовалась капиллярная колонка BR – Swax (catal. # BR 89377) длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и активной фазой на основе полиэтиленгликоля.

Измерения реодинамических свойств образцов чистых подсолнечных масел и их мисцелл, приготовленных на основе н-гексана проводились при помощи вискозиметра модели Rheotest RH 4.1 в комплекте с термостатом. Диаметр ротора – 36 мм, диаметр неподвижного стакана – 38 мм. Для измерения реологических свойств исследуемых образцов в стакан помещали 30 мл. Регламентированная относительная ошибка данного прибора для ньютоновских жидкостей составляла $\pm 3\%$. Общая схема измерительной установки представлена на рисунке 1.

Вследствие того, что раствор н-гексана и подсолнечного масла обладает пожаро- и взрывоопасными свойствами, измерительную ячейку ротационного вискозиметра (рисунок 1) помещали в вытяжной шкаф 6.

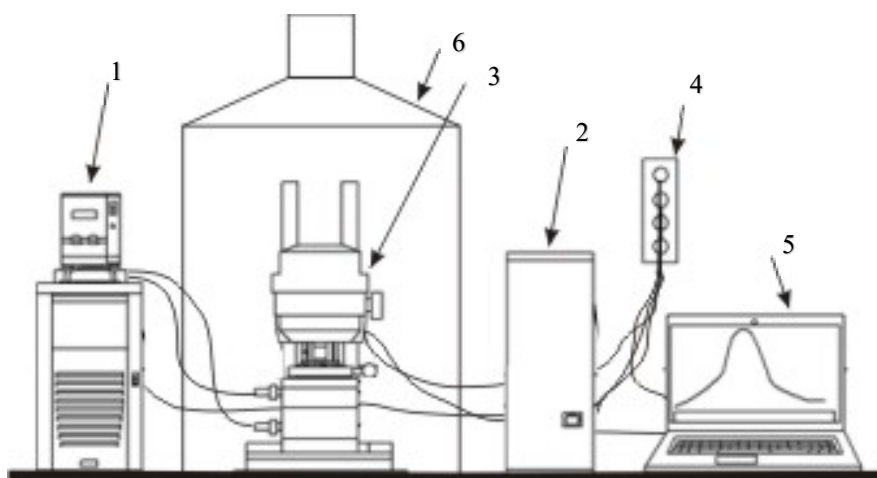


Рисунок 1 – Измерительная установка:

1 – термостат; 2 – процессор; 3 – измерительная ячейка; 4 – розетки переменного тока 220 V; 5 – ПК; 6 – вытяжной шкаф

В работе [8] была предложена методика проведения реодинамических измерений на ротационном вискозиметре RheotestRH 4.1, позволившая получить численные значения структурно-реологических свойств исследованных ПРМ в широком диапазоне численных значений градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Однако, исследуемые образцы мисцелл подсолнечного масла содержат н-гексан, обладающий низкой температурой кипения (t_k н-гексана = 68,4°C) и способный при определенных условиях эксперимента испаряться. Поэтому для определения длительности отрезка времени, в течение которого исследуемый образец мисцеллы не изменяет свой состав, из-за возможного испарения н-гексана требуются предварительные исследования устойчивости состава этих образцов при максимальной температуре, предусмотренной программой экспериментов. Измерение напряжения сдвига и коэффициента динамической вязкости мисцеллы с концентрацией масла 63,0; 80,7 и 96,4% проводили согласно [12], при численном значении градиента скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$ и температуре 75°C. Полученные данные представлены на рисунке 2.

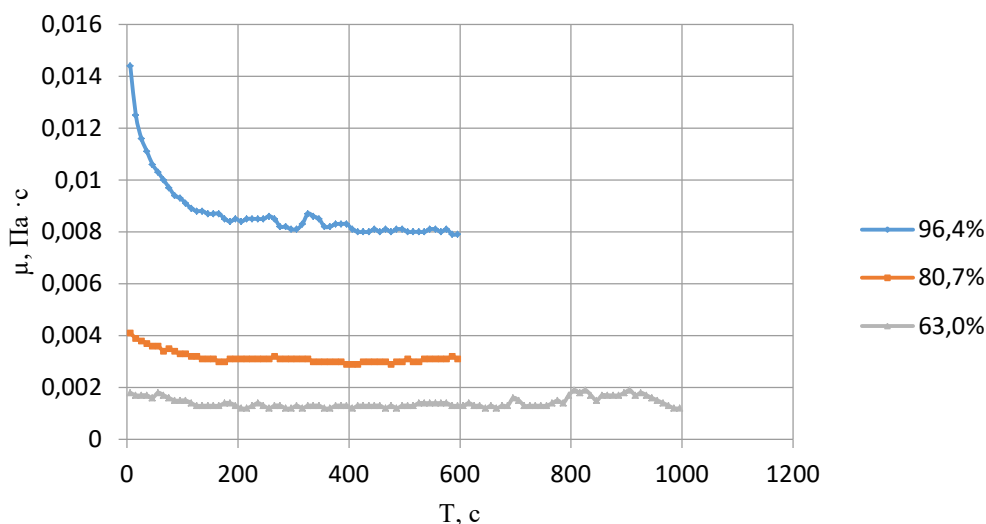


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов динамической вязкости μ мисцелл подсолнечного масла от времени T при температуре $t = 75^\circ\text{C}$

Согласно данным рисунка 2, коэффициент динамической вязкости мисцеллы подсолнечного масла, содержащей наибольшее количество н-гексана, а именно 63,0% (по маслу) при $t = 75^\circ\text{C}$ практически не изменяется в течение 600 секунд. Это указывает на то, что в данных условиях эксперимента состав мисцеллы практически не изменяется. Как следует из рисунка 2, коэффициенты динамической вязкости мисцелл подсолнечного масла с меньшей концентрацией н-гексана – 80,7 и 96,4% (по маслу) тем более не изменяются, что указывает на постоянство их состава при той же температуре $t = 75^\circ\text{C}$ в течение тех же 600 секунд. На основании этого измерения реодинамических свойств исследуемых образцов мисцелл подсолнечного масла проводились в течение 600 секунд. Относительная ошибка измерений параметра μ для концентраций мисцелл 80,7 и 96,4% не превышала паспортные данные прибора. Однако при концентрации мисцелл 63,0% относительная ошибка возросла до $\pm 5\%$.

Согласно методике [6], для проведения реодинамических исследований и построения реологических кривых исследуемых образцов, была определена последовательность численных значений градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в интервале от 2 до 600 c^{-1} с учетом ранее проведенных исследований [10]. В качестве переменных значений градиента скорости сдвига были выбраны: $\dot{\gamma}_1 = 2 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_2 = 4 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_3 = 10 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_4 = 15 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_5 = 20 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_6 = 30 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_7 = 50 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_8 = 100 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_9 = 200 \text{ c}^{-1}$; $\dot{\gamma}_{10} = 400 \text{ c}^{-1}$ и $\dot{\gamma}_{11} = 600 \text{ c}^{-1}$. Затем каждое из них, например, $\dot{\gamma}_1$ вводилось в программу процессора 2 в качестве начального параметра. При заданном градиенте скорости сдвига в течение выбранного интервала времени $t_i = 600 \text{ c}$, с частотой ν_1 (одно измерение через каждые 10 секунд) проводилось измерение величины напряжения сдвига τ_1 . Для каждого численного значения напряжения сдвига τ , измеренного с той же частотой программой компьютера вычислялись численные значения коэффициентов динамической вязкости. Численное значение напряжения сдвига τ_1 и численное значение коэффициента динамической вязкости μ_1 , соответствующее численному значению $\dot{\gamma}_1$, заданному в начале измерений, определялось как среднее арифметическое значение τ_n и μ_n конечного участка интервала времени измерения $t_i = 600 \text{ c}$. Полученные данные показали, что численные значения μ при $\dot{\gamma}_8 = 100 \text{ c}^{-1}$ и $\dot{\gamma}_{11} = 600 \text{ c}^{-1}$ существенно не отличались. Поэтому данные о численных значениях коэффициента динамической вязкости мисцелл μ при $\dot{\gamma} = 200 \div 600 \text{ c}^{-1}$ не вошли в иллюстративный материал для обеспечения большей информативности представленных рисунков.

По результатам измерений численных значений коэффициентов динамической вязкости μ были построены зависимости $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$. Полученные экспериментальные и расчетные данные представлены на рисунках 3–8.

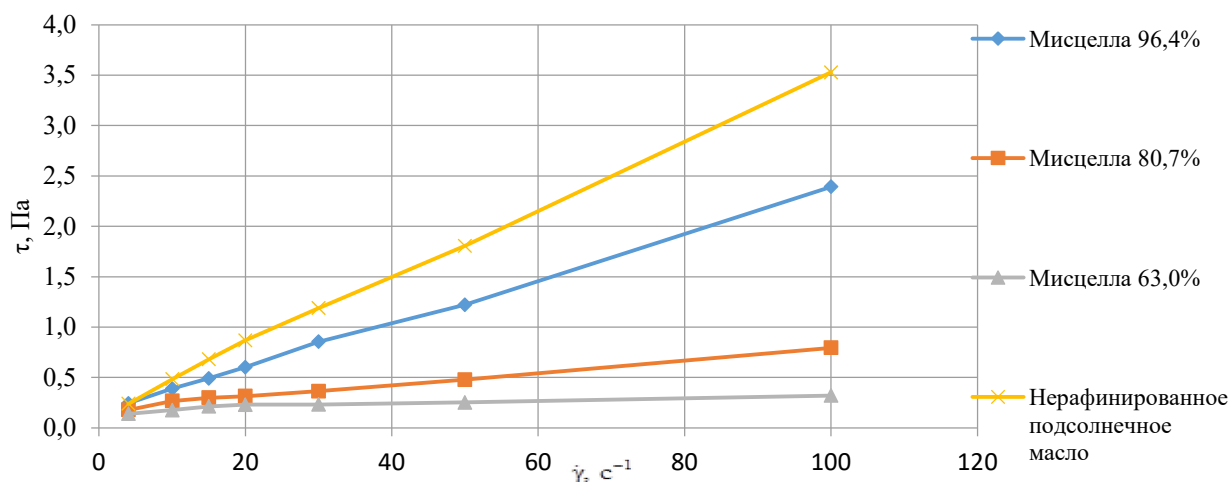


Рисунок 3 – Зависимость напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 35°C

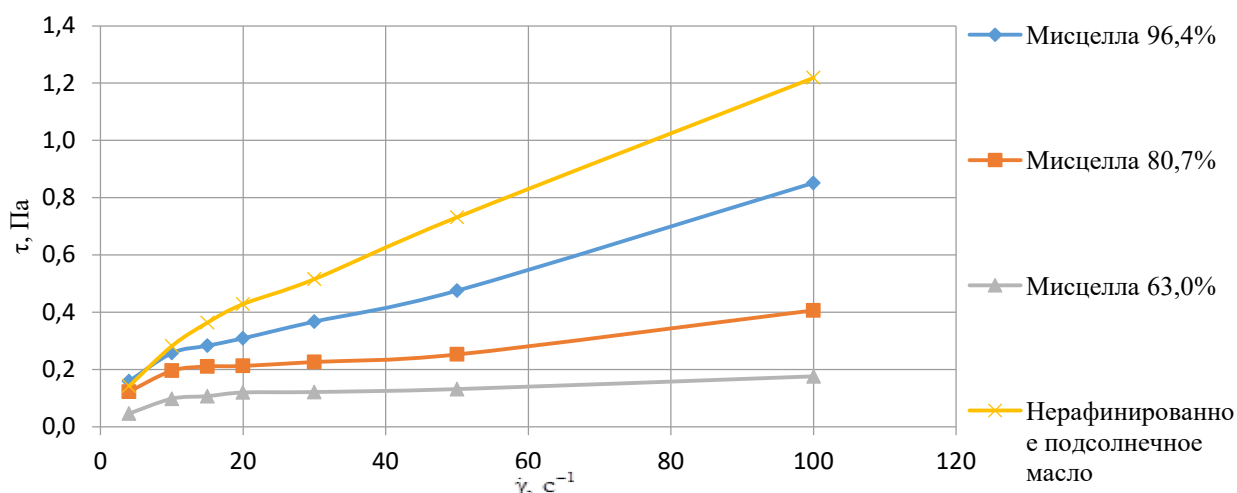


Рисунок 4 – Зависимость напряжения сдвига τ от градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 75°C

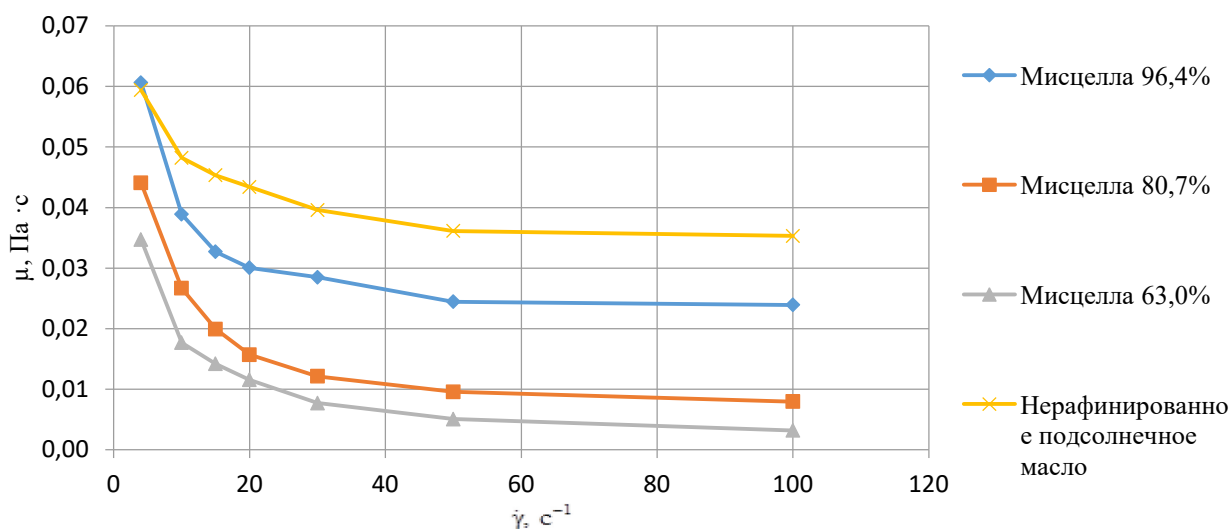


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 35°C

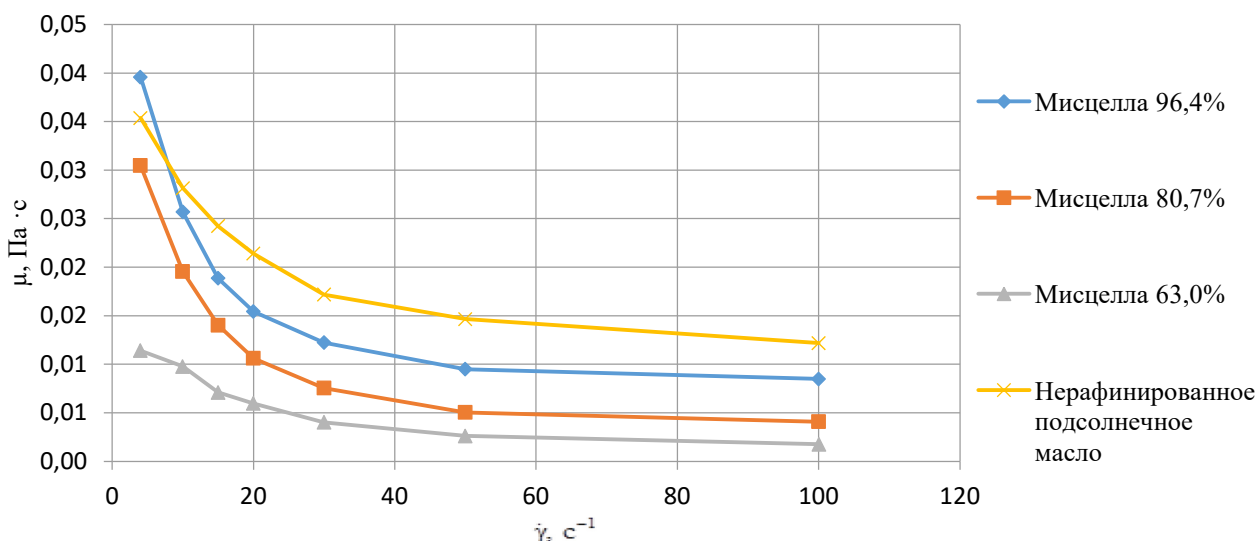


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 75°C

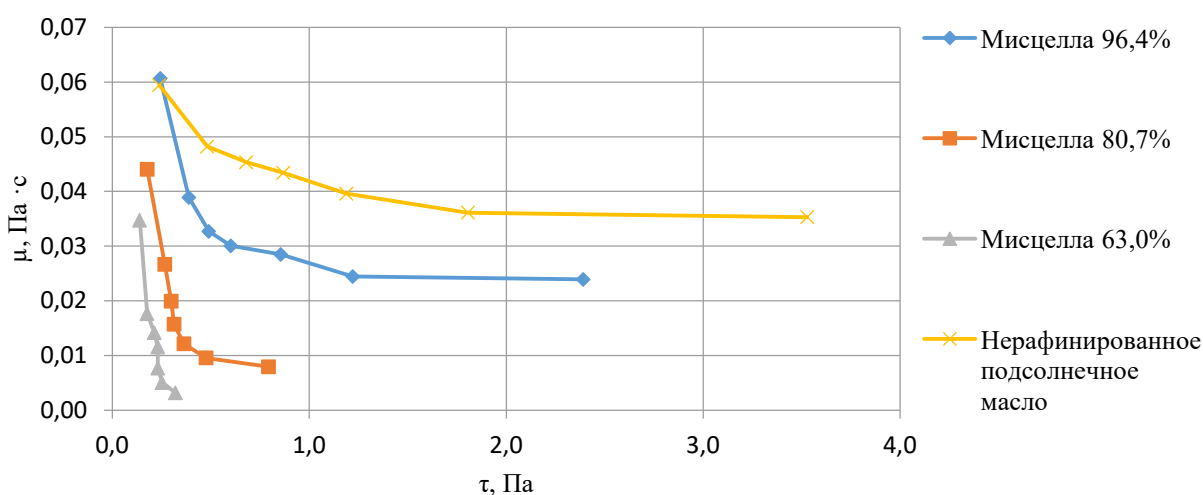


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от напряжения сдвига τ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 35°C

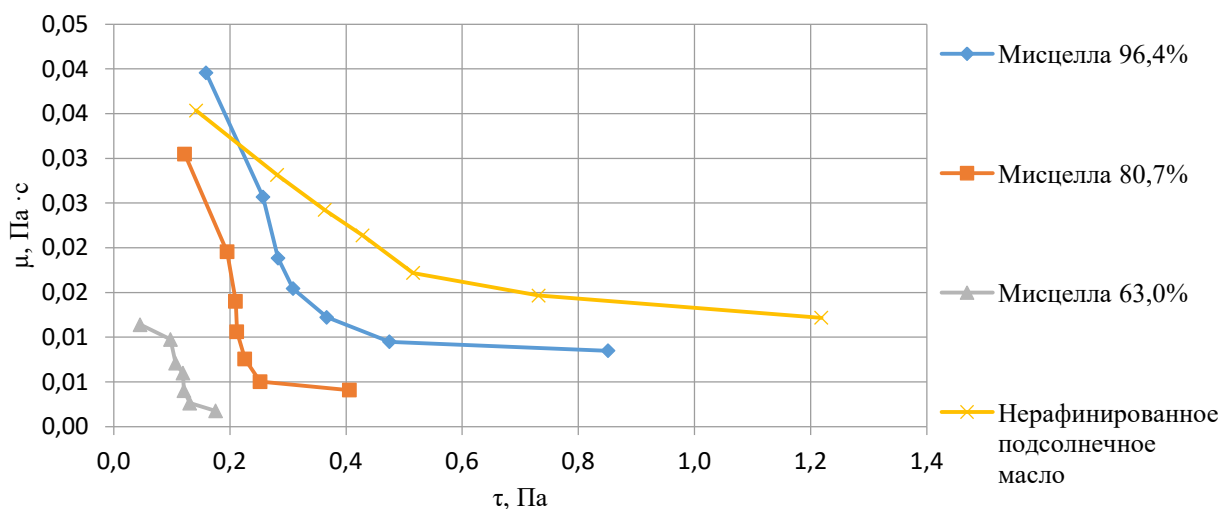


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от напряжения сдвига τ для нерафинированного подсолнечного масла и мисцелл подсолнечного масла при температуре 75°C

Зависимость $\mu = f(\tau)$ позволила определить начало значений градиента скорости сдвига, при котором коэффициент динамической вязкости имеет практически постоянное значение. На основании

полученных экспериментальных данных было установлено, что при $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$ и более коэффициент динамической вязкости не изменялся. Поэтому исследования температурной зависимости коэффициента динамической вязкости мисцелл подсолнечного масла с концентрациями 63,0; 80,7 и 96,4.% проводились в условиях структурного постоянства жидкой фазы при численном значении градиента скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$. Экспериментальные и справочные данные представлены на рисунке 9.

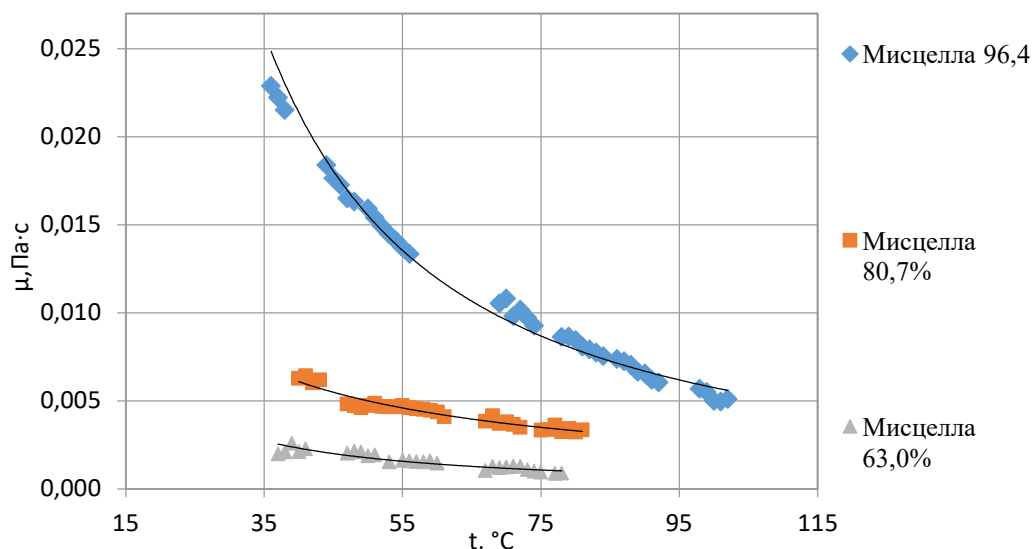


Рисунок 9 – Зависимость коэффициента динамической вязкости μ от температуры для образцов мисцелл с концентрациями 63,0; 80,7 и 96,4% при градиенте скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$

Обсуждение результатов

Как было показано в работах российских ученых [5, 7, 12], при выборе модели жидкого состояния исследуемых образцов в соответствии с [7] необходимо анализировать полный набор экспериментальных данных, представленных в виде функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$, а также учитывать характер множества численных значений $\Delta\mu / \Delta\dot{\gamma}$ каждой из исследуемых функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, то есть рассматривать характер изменения вторых производных этой функции, описываемый уравнениями (5), (6) и (7).

Только сравнительный анализ этих взаимных зависимостей реологических свойств, а именно, напряжения сдвига τ , градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и коэффициента динамической вязкости μ позволяет определить адекватную модель жидкого состояния ПРМ, а также растворов ПРМ, например, с н-гексаном, исследованных в настоящей работе на примере мисцеллы подсолнечного масла. Однако авторы [8] для описания собственных экспериментальных данных выбрали модель бингамовской жидкости, игнорируя то, что функция $\tau = f(\dot{\gamma})$ по их же данным не имеет начального значения $\tau_0 > 0$ при $\dot{\gamma} = 0 \text{ с}^{-1}$, а экстраполируется в начало координат.

Точно так же авторы работы [9] для жидкого состояния оливковых масел на основании функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, которые экстраполировались в начало координат, а также на основании соответствия своих данных уравнению Андраде–Аррениуса, предложили модель ньютоновской жидкости, не проведя детального анализа характера всего набора реологических функций в интервале значений от $\dot{\gamma} = 0 \text{ с}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$.

В работе [12] нами были проанализированы экспериментальные данные о реодинамических свойствах различных ПРМ, в том числе оливковых масел. Полученные реологические данные адекватно соответствовали критериям модели псевдопластичной жидкости, поскольку функции $\tau = f(\dot{\gamma})$ выходили из начала координат и хорошо соответствовали уравнению (2).

При этом дифференцирование функции (2) в соответствии уравнением (3) позволяет правильно описать характер изменения численных значений коэффициента динамической вязкости, полученных экспериментальным путем. Более того экспериментальные данные хорошо соответствовали так же и уравнению (7).

Таким образом, математические функции моделей бингамовской жидкости или ньютоновской жидкости, которые предлагались для прогнозирования значений μ жидких ПРМ в работах [8, 10], согласно работе [7], принципиально не соответствуют характеру изменений функций полного набора реологических свойств, построенных по экспериментальным данным работ [8, 10]. В связи с этим справедливо говорить о квазиньютоновском характере реологических свойств исследованных ПРМ в работах [8, 10] в интервале значений градиентов скорости от $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$ и более. При том, что во всем интервале значений градиента скорости сдвига от $\dot{\gamma} \sim 0 \text{ c}^{-1}$ и более, реологические свойства ПРМ адекватно соответствуют только модели псевдопластичной жидкости, предложенной в работе [10].

Реологические свойства подсолнечного масла линолевого типа, использованного в данной работе для приготовления мисцелл с данной концентрацией, сопоставлены с реологическими свойствами мисцелл, представленных на рисунках 3–8.

Графики функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, представленные на рисунках 3 и 4, для базового подсолнечного масла и мисцелл, приготовленных на его основе, экстраполируются в начало координат. Как следует из рисунков 5–8, численные значения коэффициента динамической вязкости μ при увеличении градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}$ существенно уменьшаются до $\dot{\gamma} = 100 \text{ c}^{-1}$. Это значит, что производная $d\mu/d\dot{\gamma}$ функции $\mu = f(\dot{\gamma})$, а также производная $d\mu/d\tau$ функции $\mu = f(\tau)$ действительно меньше нуля, что так же, согласно уравнению 8, является неоспоримым доказательством адекватности модели псевдопластичной жидкости для исследованных в данной работе подсолнечного масла и мисцелл. При этом характер зависимостей, представленных на рисунках 3–8, существенно зависит от концентрации исследованных мисцелл.

При моделировании экспериментальных данных нами было установлено, что более адекватная аппроксимация характерных отрезков функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$ для подсолнечного масла и его мисцелл возможна функцией

$$\tau = \sum k_m \cdot \dot{\gamma}^{n_m}, \tag{10}$$

где k_m – постоянный коэффициент;

m – порядковый номер, $m = 1, 2$;

n_m – показатель степени, $n_m < 1$.

Функция (10) представляет собой сумму функций (2) с различными постоянными коэффициентами k и различными показателями степеней n . При этом одной из функций, входящих в уравнение (10), является функция, в которой численное значение показателя степени n_m приближается к единице, оставаясь меньше 1. Это и обуславливает квазиньютоновский характер реологических свойств исследованных ПРМ и мисцелл при значениях градиентов скорости сдвига $\dot{\gamma} > 100 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, функция (10) в полной мере соответствует модели псевдопластичной жидкости.

Аппроксимация функций $\tau = f(\dot{\gamma})$ различных ПРМ в виде уравнения (10) позволяет учесть вклад различных компонентов ПРМ в их реологические свойства при различных значениях градиента скорости сдвига. Более того, она позволяет объяснить само наличие локальных перегибов в интервале приблизительно от $\dot{\gamma} = 5 \text{ c}^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 25 \text{ c}^{-1}$. По нашему мнению появление перегибов связано с наличием в составе подсолнечного масла компонентов, изменяющих свою пространственную форму при увеличении градиента скорости сдвига.

Экспериментальные данные зависимости коэффициентов динамической вязкости мисцелл от температуры, представленные на рисунке 9, с учетом результатов, полученных в работах [9, 11] также могут быть аппроксимированы экспоненциальной функцией (11)

$$\mu = \sum A_m \cdot \exp(B_m / T), \tag{11}$$

где A_m и B_m – постоянные величины, m – порядковый номер.

Функция (11) аналогична по форме функции, предложенной авторами работы [10], но ее содержание, учитывающее влияние различных компонентов ПРМ и их мисцелл, требует дополнительных исследований.

Представленные на рисунке 9 данные для мисцелл с высокой концентрацией подсолнечного масла хорошо согласуются с известными литературными данными [1], полученными по методу Геплера. Однако, по мере снижения концентрации подсолнечного масла в мисцеллах до 63%, расхождения между данными, приведенными в работе [1] и результатами наших измерений носило систематический характер, превышающие относительную ошибку прибора, но не превышающую общепринятую допустимую погрешность при термодинамических расчетах. Это может быть обусловлено в том числе и принципиальными различиями гидродинамических условий в измерительных ячейках обоих приборов и требует постановки «чистых» экспериментов. При этом, расчетные зависимости коэффициентов динамической вязкости от концентраций при одинаковых температурах в обоих случаях соответствовали друг другу.

Так как полученные в работе [10] данные при одинаковых условиях соответствовали данным в работах [8, 9], а результаты исследований реологических свойств мисцелл на основе подсолнечного масла в данной работе получены по методикам, описанным в работах [8, 10, 11], то выявленные отношения этих реологических свойств мисцелл с большой вероятностью адекватны реальным закономерностям.

На основании данных, представленных на рисунках 3–8, были построены графики зависимости напряжений сдвига от концентраций для базового подсолнечного масла и для мисцелл при различных значениях градиентов скорости сдвига при температурах 35 и 75°C, представленные на рисунке 10.

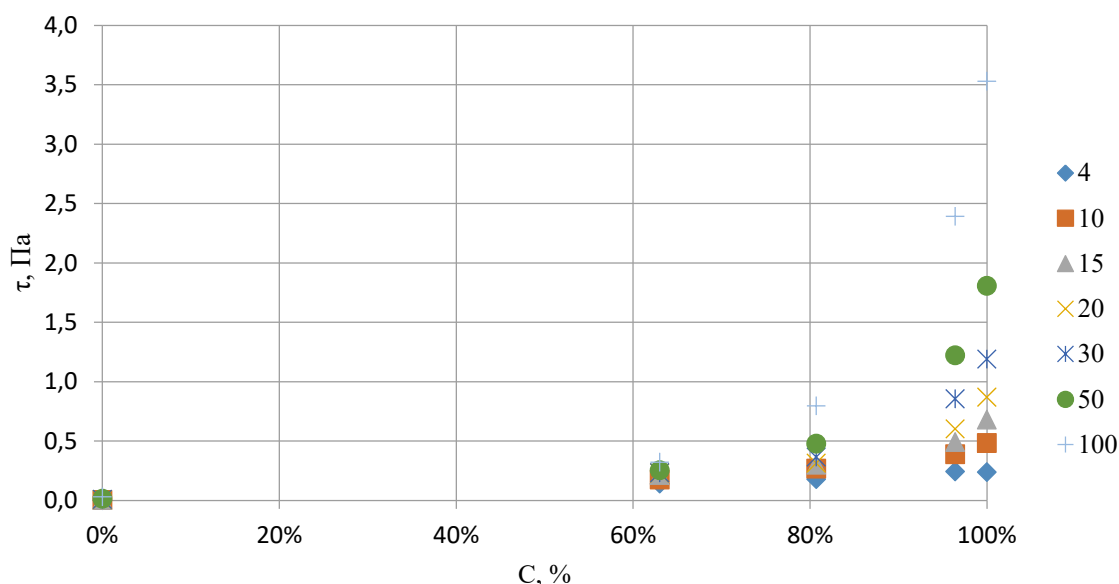


Рисунок 10 – Зависимость напряжения сдвига от концентрации мисцелл при различных градиентах скорости сдвига для $t = 35^\circ\text{C}$

Значение весовой концентрации 0% по маслу на рисунке 10 соответствует значению 100% по гексану. При этом зависимости напряжения сдвига от концентрации мисцелл $\tau = f(C)$, представленные на рисунке 10, аппроксимируются экспоненциальными функциями. Рассчитанные, по значениям напряжения сдвига, коэффициенты динамической вязкости так же зависят экспоненциально от концентрации мисцеллы подсолнечного масла при постоянной температуре.

Как следует из данных, рисунка 10 и построенной по ним аппроксимирующей функции, скорость изменения напряжения сдвига в интервале исследованных концентраций снижается по мере снижения масла в мисцелле. Полученная таким образом функция может быть условно разбита на участки с приблизительно одинаковой средней скоростью изменения напряжения сдвига в приблизительном интервале концентраций. Так наибольшая средняя скорость изменения напряжения сдвига мисцелл наблюдалась в интервале 90 ÷ 100%. В интервале концентраций 70 ÷ 90% средняя скорость изменения реологических свойств снижается по сравнению с тем же показателем в интервале 90 ÷ 100%. Еще более низкая средняя скорость изменения реологических свойств мисцелл наблюдалась в интервале 50 ÷ 70%. В интервале концентраций 0 ÷ 50% средняя скорость изменения реологических свойств оказалась наименьшей по сравнению со всеми предыдущими интервалами концентраций. Уточненное определение этих интервалов концентраций может быть использовано как для выбора технологических параметров мисцелл на каждой из ступеней дистилляции с целью повышения энергоэффективности дистилляционной установки, так и для определения оптимальных условий калибровки сенсорных устройств, предназначенных для контроля качества мисцеллы и готового продукта.

Следует отметить, что более точная математическая форма модели псевдопластичной жидкости для более адекватного описания структурно-реологических свойств растительных масел и мисцелл на их основе может быть сформирована только после того, как будет исследован характер функций $\tau = f(\dot{\gamma})$, $\mu = f(\dot{\gamma})$ и $\mu = f(\tau)$ в процессе программируемого роста значений скорости сдвига с последующим их снижением.

Выводы

1. В ходе проведенных исследований структурно-реологических свойств мисцелл, приготовленных растворением подсолнечного масла линолевого типа в н-гексане, были получены экспериментальные данные функциональных зависимостей напряжения сдвига от градиента скорости, коэффициентов динамической вязкости от градиентов скорости, коэффициентов динамической вязкости от напряжения сдвига при температурах 35 и 75°C.

2. Полученные реологические данные для мисцелл предложено аппроксимировать, как и в случае подсолнечного масла, на основе которого приготовлены эти мисцеллы, моделью псевдопластичной жидкости, функциональная зависимость $\tau = f(\dot{\gamma})$ для которой, может быть представлена в виде суммы отдельных функций, выражаемой уравнением (10).

3. Рассчитанные зависимости напряжений сдвига от концентрации мисцеллы позволяют установить интервалы концентраций мисцелл, в которых реологические свойства мисцелл изменяются примерно с одинаковой скоростью. Это позволяет обосновать интервалы изменения концентраций мисцелл по ступеням дистилляции с целью повышения энергоэффективности дистилляционной установки, а также открывает новые подходы к решению задачи контроля качества мисцеллы при проведении дистилляции.

4. Полученные зависимости коэффициентов динамической вязкости от температуры для мисцелл с концентрациями 63,0; 80,7 и 96,4% хорошо согласуются с литературными данными и могут быть аппроксимированы математическими функциями (11).

Литература

1. Гавриленко И.В. Оборудование для производства растительных масел: учебник для техникумов пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1972. 312 с.
2. Брайен Р.О. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 751 с.
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 277с.
4. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. В 6 т. Т.1. Кн. 2. Общие методы исследования жиров и жиродержащих продуктов (химия и анализ) /под ред. В.П. Ржежина, А.Г. Сергеева. Ленинград, 1967. 1053 с.
5. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. 130с.
6. Шмидт А.А., Дудина З.А., Чекмарёва И.Б. Производство майонеза. М.: Пищевая промышленность, 1976. 250с.
7. Артюшков Л.С. Динамика неньютоновских жидкостей. СПб.: Изд-во Гос. морского техн. ун-та, 1997. 459 с.

8. Santos J.C.O., Santos I.M.G., Souza A.G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering*. 2005, V. 67, pp. 401–405.
9. Bonnet J- P., Devesvre L., Artaud J., Moulin P. Dynamic viscosity of olive oil as function of composition and temperature: A first approach. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, V. 113, pp. 1019–1025.
10. Волков С.М., Новосёлов А.Г. Фёдоров А.В. Фёдоров А.А. Кулишов Б.А. Моделирование структурно-реологических свойств пищевых растительных масел // Ползуновский Вестник. 2017. №3. С. 19–26.

References

1. Gavrilenko I.V. *Oborudovanie dlya proizvodstva rastitel'nykh masel* [Equipment for the production of vegetable oils]. Textbook. Moscow, Food industry Publ., 1972. 312 p.
2. Braien R.O. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeneniye* [Fats and oils. Production, composition and properties, application]. St. Petersburg, Profession Publ., 2007. 751 p.
3. Kasatkin A.G. *Osnovnyye processy i apparaty khimicheskoi tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical technology]. Moscow, Chemistry Publ., 1973. 277 p.
4. *Rukovodstvo po metodam issledovaniya, tekhnokhimicheskomu kontrolyu i uchetu proizvodstva v maslozhirovoi promyshlennosti* [Manual on methods of research, technochemical control and accounting of production in the fat and oil industry]. V. 1, Is. 2. Obshchie metody issledovaniya zhirov i zhirosoderzhashchikh produktov (khimiya i analiz) [General methods for studying fats and fat-containing products (chemistry and analysis)]. In ed. V.P. Rjehina, A.G. Sergeeva. Leningrad. 1967. 1053 p.
5. Rebinder P.A. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur* [Physico-chemical mechanics of disperse structures]. Moscow, Science Publ., 1966. 130 p.
6. Shmidt A.A., Dudina Z.A., Chekmareva I.B. *Proizvodstvo maioneza* [Mayonnaise production]. Moscow, Food industry Publ., 1976. 250 p.
7. Artyushkov L.S. *Dinamika nen'yutonovskikh zhidkosti* [Dynamics of non-Newtonian fluids]. St. Petersburg, State Maritime Technical University Publ., 1979. 459 p.
8. Santos J.C.O., Santos I.M.G., Souza A.G. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. *Journal of Food Engineering*. 2005, V. 67, pp. 401–405.
9. Bonnet J- P., Devesvre L., Artaud J., Moulin P. Dynamic viscosity of olive oil as function of composition and temperature: A first approach. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, V. 113, pp. 1019–1025.
10. Volkov S.M., Novoselov A.G., Fedorov A.V., Vedorov A.A., Kulishov B.A. Modelirovanie strukturno-reologicheskikh svoystv pishchevykh rastitel'nykh masel [Modeling of structural-rheological properties of edible vegetable oils]. *Polzunovsky Herald*. 2017, no. 3, pp. 19–26.

Статья поступила в редакцию 03.08.2018