

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНОЇ СИСТЕМИ З ФОСФОЛІПІДАМИ

Долінський А.А., академік НАНУ, д-р техн. наук, професор,
Авдєєва Л.Ю., д-р техн. наук, ст. наук. сп., Жукотський Е.К., ст. наук. сп.,
Макаренко А.А., аспірант
Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

Представлені результати досліджень впливу гідродинамічної кавітації на структурно-механічні властивості водної дисперсії з фосфоліпідами. Наведені залежності ефективної в'язкості дисперсії від параметрів кавітаційної обробки. Проведено порівняння енергоефективності різних типів обладнання. Показані переваги використання кавітаційного обладнання для обробки складних гетерогенних систем.

The results of studies of the impact of hydrodynamic cavitation on structural and mechanical properties of aqueous dispersion of phospholipids are presented. The dependences of effective viscosity dispersions on the parameters of cavitation processing are given. Comparison of different types of energy efficient equipment are made. The advantages of using cavitation equipment for the treatment of complex heterogeneous systems are shown.

Ключові слова: кавітація, реологія, фосфоліпіди, в'язкість, дискретно-імпульсне введення енергії.

Більшість процесів в харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості пов'язані з глибокою переробкою сировини з утворенням складних багатокомпонентних дисперсних систем: суспензій, емульсій, колоїдних розчинів та ін. При встановленні раціональних режимів і параметрів проведення технологічних процесів переробки сировини важливим аспектом є дослідження структурно-механічних (реологічних) показників. Структурно-механічні дослідження дозволяють за допомогою інструментальних методів аналізу якісно і кількісно охарактеризувати поведінку матеріалу під впливом зовнішніх факторів при обробці. Дослідження і контроль реологічних показників необхідні для визначення відповідності утворених систем певним заданим вимогам і забезпечення виробництва продукції стабільної якості, підбору обладнання і визначення раціональних режимів переробки, проведення розрахунків процесів з метою їх оптимізації та ін.

Зсувні структурно-механічні властивості вважаються найбільш чутливими до механічних перетворень матеріалів, що виникають в результаті дії зовнішніх факторів, вони дозволяють більш повно охарактеризувати зміни в середині досліджуваної системи. До основних зсувних показників відносяться: статичне і динамічне граничне напруження зсуву, а також ефективна і пластична в'язкість. В'язкість є основною властивістю для рідких тіл, а також для пластичних тіл, після перевищення межі текучості. Для ньютонівських рідин в'язкість - функція швидкості зсуву, тому її називають ефективною. Залежність ефективної в'язкості від напруження або швидкості зсуву вважають основною характеристикою структурно-механічних властивостей дисперсних систем. Ця характеристика описує рівноважний стан між процесами руйнування і відновлення структури в сталому потоці [1].

Фосфоліпіди – складні ефіри фосфорної кислоти і гліцерину, в якому дві гідроксильні групи заміщені залишками насичених і ненасичених жирних кислот. Харчова промисловість випускає великий асортимент фосфоліпідних комплексів різного складу і властивостей під загальною назвою лецитини. Лецитини – біологічно активні добавки (Е 322), які відносяться до групи GRAS (Generally Recognized as Safe), тобто визнані безпечними і тими, що практично не мають обмежень по застосуванню в харчових продуктах в Україні, Росії, Європейському союзі та США. Лецитини відносяться до речовин, які одночасно мають декілька важливих функцій. Окрім традиційної поживної та енергетичної цінності, вони відносяться до групи есенціальних нутрієнтів, що дає можливість для їх використання не тільки при виробництві харчових продуктів, але і при виробництві функціональних продуктів харчування спрямованої дії. Крім того, лецитини мають властивості поверхнево-активних речовин і утворюють емульсії прямого типу (жир-у-воді) в дисперсних системах, що містять до 80 % олій. Завдяки таким властивостям та природному походженню лецитини широко використовується в харчовій промисловості в якості емульгатора і стабілізатора дисперсних систем для підтримки стабільності продукту впродовж тривалого строку зберігання [2, 3].

Харчові лецитини представляють собою електронейтральні комплекси, до складу яких входять фракції фосфоліпідів у різному співвідношенні в залежності від природи сировини і технології виробництва.

Здебільшого використовуються лецитини рослинного походження, одержані при рафінації олій (соєвої, соняшникової, ріпакової). Властивості лецитинів представляють усереднені властивості компонентів суміші [2, 3].

При утворенні стабільних емульсій емульгатор повинен сприяти протіканню двох різних процесів: утворенню нової фази, з частинками меншого діаметру і запобіганню їх повторної коалесценції. У процесі гомогенізації утворюються нові поверхні розділу, а водорозчинні речовини, що знаходяться в жировій фазі, дифундують у водну фазу. Прагнення поверхневої енергії до мінімуму унаслідок рухливості рідкої межі в емульсіях призводить до мимовільного зниження поверхні розділу фаз. З цієї причини краплі розбавлених і концентрованих емульсій набувають сферичної форми. Очевидно, що зміна міжфазового поверхневого натягу при цьому відіграє основну роль. Присутність емульгаторів дозволяє знизити міжфазовий натяг в системі. У процесі емульгування виникає також інтенсивне зсувне напруження, яке обумовлює високу ймовірність повторної коалесценції. Сили відштовхування, що виникають в результаті дії емульгаторів, забезпечують статичний захист частинки, що утворюється. [3].

Гомогенізація дозволяє зменшити розміри крапель, що підвищує стійкість емульсії, в т.ч. під час зберігання. Фосфоліпіди, як колоїдні поверхнево активні речовини, під час гомогенізації утворюють колоїдні розчини і цей процес конкурує з емульгуванням жирової фази. При певній критичній концентрації міцелоутворення фосфоліпіди утворюють стабільну міцелярну дисперсію, яка характеризується новими, більш активними функціональними властивостями.

У харчовій промисловості емульсії найчастіше отримують за рахунок інтенсивного механічного перемішування інгредієнтів у змішувачах різного типу: гомогенізаторах, колоїдних млинах, ультразвукових диспергаторах. Одним з ефективних способів отримання колоїдних наноматеріалів є обробка водної дисперсії фосфоліпідів шляхом дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) в різних видах ДІВЕ-активаторів. Використання принципу ДІВЕ дозволяє створити умови раціонального використання енергії, яка вводиться в апарат, для виконання корисної роботи і максимального зниження непродуктивних втрат. При обробці методом ДІВЕ гетерогенних рідких середовищ, для прискорення міжфазового тепло-і масопереносу при виконанні корисної роботи, економія досягається за рахунок концентрації введеної енергії, навколо дисперсної частинки або безпосередньо на її поверхні. ДІВЕ-обробка дозволяє одержати високу якість диспергування і технологічну ефективність при одночасному зниженні енерговитрат і матеріаломісткості. При реалізації умови дискретного розподілу введеної в апарат енергії у формі коротких локальних імпульсів, в робочому об'ємі апарату виникають такі явища як вибухове скипання, гідродинамічна, акустична та парова кавітація, а також супутні цим явищам ефекти - високочастотні осциляції, зсувні напруження, сферичні ударні хвилі та ін. На думку багатьох учених, саме кавітаційні явища в значній мірі визначають високу ефективність механізмів ДІВЕ [4, 5, 6].

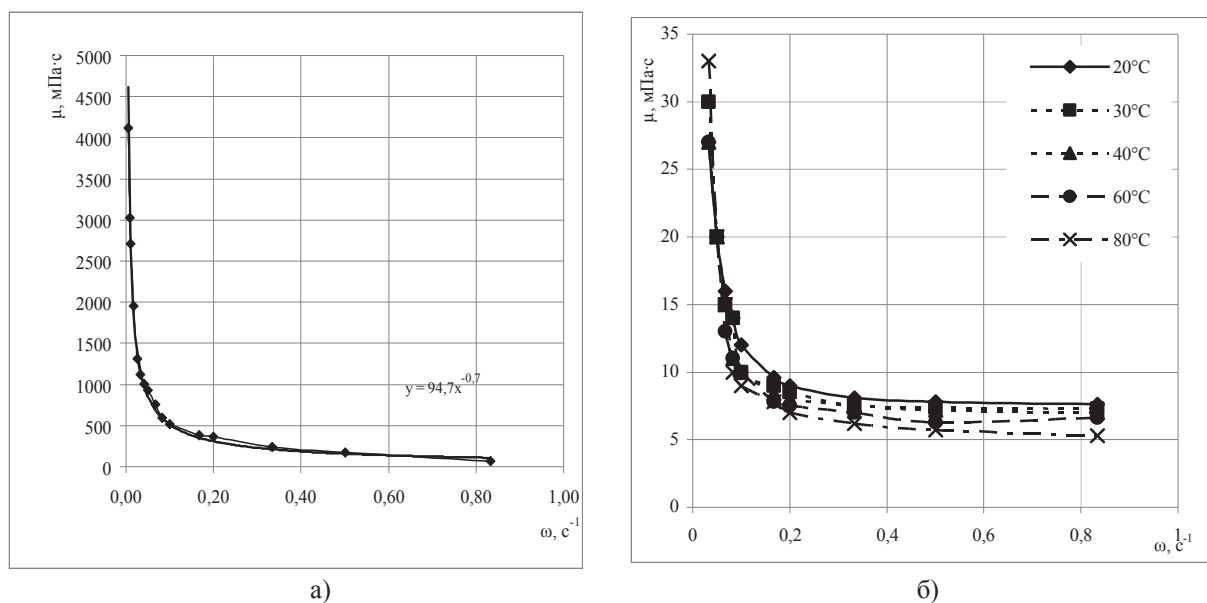
Дослідження впливу гідродинамічної кавітації на гетерогенні системи проводились на експериментальному стенді потужністю 4,4 кВт. Робота стенду здійснюється в такий спосіб: за допомогою гідравлічного насоса здійснюється циркуляція водної дисперсії через кавітаційний генератор під високим тиском (до 6 атм); витрати і швидкість потоку вимірюються за допомогою електронного ультразвукового витратоміра; тиск до кавітаційного генератора і після нього вимірюється за допомогою манометрів; температура водної дисперсії вимірюється датчиком температури. Даний стенд дозволяє змінювати конструкцію кавітаційного генератора і діаметр сопла, робочий тиск, витрати і швидкість рідини.

Кавітаційна обробка ініціює процес руйнування структурованої дисперсної системи з фосфоліпідами, сприяє підвищенню дисперсності емульсії і утворенню колоїдного розчину. Детальний механізм утворення крапель емульсії під дією кавітації не відомий, існують лише гіпотези. Відповідно до першої з них, кавітаційна бульбашка в одній з рідин поблизу розподілу двох фаз у стадії закриття захоплює і відриває крапельки від загальної маси іншої рідини, інша гіпотеза пояснює утворення емульсії розпадом на крапельки кумулятивних струменів [7, 8, 9].

Для якісної характеристики змін дисперсної системи, що відбуваються в результаті кавітаційних впливів була досліджена динамічна (ефективна) в'язкість. Залежності показників ефективної в'язкості водних дисперсій з фосфоліпідами від швидкості зсуву до і після обробки на кавітаційному стенді наведені на рис. 1. Концентрація фосфоліпідів 5 %, в якості дисперсійного середовища використовувалася дистильована вода. Величину в'язкості визначали на ротаційному цифровому віскозиметрі фірми «Brookfield» моделі LVDV-E з точністю вимірювання $\pm 1\%$.

Дослідження показали (рис.1), що до початку обробки водна дисперсна система з фосфоліпідами відноситься до ньютонівських псевдопластичних матеріалів, в яких при постійних температурах і тиску спостерігається непропорційна залежність між кутовою швидкістю і напруженням. В результаті в'язкість зменшується з підвищенням кутової швидкості. Фосфоліпіди виконують функцію стабілізатора, система характеризується високими значеннями найбільшої в'язкості. Під впливом напруження, по мірі збільшення градієнта швидкості, структура поступово порушується. Таким чином, криву залежності ефе-

ктивної в'язкості від кутової швидкості (рис. 1 а) можна умовно розділити на три зони: в першій - ефективна в'язкість починає стрімко зменшуватися, у другій – спостерігається уповільнення значень, а третя характеризується майже постійною величиною – в'язкістю зруйнованої структури.



а) до початку обробки ($t=30\pm 2$ °C) б) після кавітаційної обробки

Рис. 1 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії фосфоліпідів з 5% концентрацією від швидкості зсуву

В результаті кавітаційних впливів впродовж трьох циклів обробки відбулися якісні зміни матеріалу, про що свідчать зміни структурно-механічних властивостей системи (рис. 1 б). Використана обробка призводить до того, що частина зв'язків коагуляційної структури, утвореної при взаємодії води з колоїдними частинками фосфоліпідів, незворотно руйнуються. Внаслідок цього, максимальні значення ефективної в'язкості дослідного зразка після обробки (рис. 1 б) відповідають мінімальним значенням в'язкості гранично зруйнованої структури (рис. 1 а). Система з макрогетерогенного або гомогенного стану переходить в мікрогетерогенну колоїдну дисперсію, що супроводжується різкими змінами властивостей. В результаті активного утворення міцелярної дисперсії відбувається зниження поверхневої енергії через зменшення площі поверхні розділу фаз. Таким чином, криву залежності ефективної в'язкості від кутової швидкості після обробки водної дисперсії фосфоліпідів з концентрацією 5% (рис. 1 б) можна умовно розділити на дві зони: в першій – з підвищенням швидкості ефективна в'язкість починає поступово і плавно зменшуватися, а друга характеризується майже постійною величиною в'язкості зруйнованої структури. Підвищення температури обробки від 30 °C до 80 °C (рис. 1 б) не призводить до суттєвих змін показників в'язкості підготовлених зразків.

Суттєвий вплив на показники ефективної в'язкості має концентрація фосфоліпідів (рис. 2). Дослідження ефективної в'язкості проводили при $t=40\pm 2$ °C, кавітаційна обробка зразків тривала впродовж трьох циклів. Аналіз результатів показав, що значення показників ефективної в'язкості дослідних зразків лежать в області гранично зруйнованої структури необробленого зразка (рис. 1 а), при цьому збільшення концентрації призводить до збільшення значень в'язкості. Так, у зразка з 0,5 % концентрацією при кутовій швидкості $0,33$ s^{-1} значення ефективної в'язкості становить $3,4$ $mPa\cdot s$, збільшення концентрації до 10% призводить до збільшення показника в'язкості системи майже в 3 рази при цій же кутовій швидкості.

Порівняння технічних характеристик обладнання свідчить про більшу енергоефективність використання кавітаційного обладнання. Використання цього обладнання забезпечує збільшення продуктивності в 6 разів і зменшення питомих витрат електроенергії на обробку матеріалу у 4 рази у порівнянні до ДІВЕ-активатора (приклад – проточний РПА циліндричного типу).

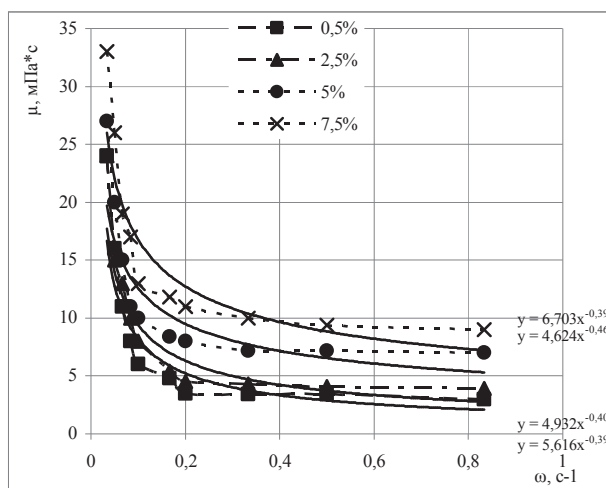


Рис. 2 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії фосфоліпідів від швидкості зсуву після кавітаційної обробки при різних концентраціях

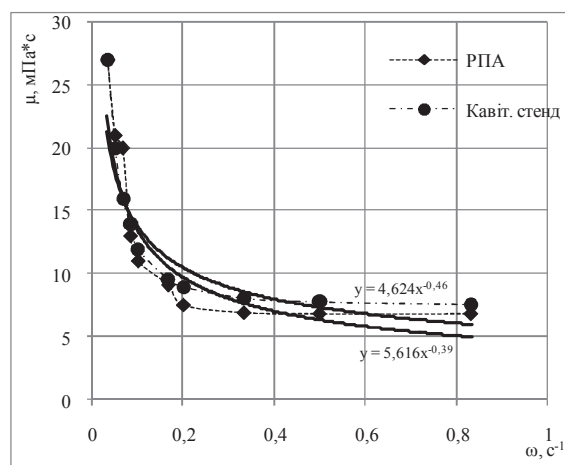


Рис. 3 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії фосфоліпідів від швидкості зсуву після відповідної обробки

Результати досліджень впливу різного виду обробки на показник ефективної в'язкості дисперсних систем з 5% концентрацією при трьох циклах обробки при $t=40\pm 2$ °C наведені на рис.3. Аналіз результатів свідчить, що внаслідок обробки на роторно-пульсаційному апараті (РПА) і кавітаційному обладнанні цей показник практично не відрізняється. В результаті чого, можна зробити висновок про високу ефективність кавітаційної обробки дисперсної системи і значну роль кавітаційних явищ серед інших механізмів ДІВЕ.

Висновки. Результати реологічних досліджень водних дисперсій з лецитином виявили структурні перетворення, що відбуваються під впливом механізмів ДІВЕ і особливості переходу системи в колоїдний стан при утворенні фосфоліпідних наноструктур. Встановлений вплив параметрів кавітаційної обробки на деякі структурно-механічні показники дисперсних систем з фосфоліпідами. Показано високу енергоефективність кавітаційного обладнання.

Література

1. Пирогов А.Н. Инженерная реология. Учебное пособие / А.Н. Пирогов, Д.В. Доня // Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. Кемерово, 2004 – 110 с.
2. Пищевые эмульгаторы и их применение / Под ред. Дж. Хезенхюттля, Р. Гартела; пер с англ. В.Д. Широкова // СПб.: Профессия, 2008 – 288 с.
3. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. — СПб.: Профессия. 2004. — 240 с.
4. Долинский А.А. Принципы разработки новых энергосберегающих технологий и оборудования на основе методов дискретно-импульсного ввода энергии / Долинский А.А., Иваницкий Г.К. // Промышленная теплотехника. -1997.-Т.19.-№4-5.-С.13-25.
5. Долинский А.А. Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий. – К.: Наукова думка, 2008. – 382 с.
6. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика / М.А. Промтов // Машиностроение, Москва, 2001. – 343 с.
7. Richardson E. The Role of Cavitation in Liposome Formation/ Eric S. Richardson, William G. Pitt, Dixon J. Woodbury – Biophysical Journal. – 2007. – №. 12(93) – P. 4100–4107.
8. Parag R. Hydrodynamic Cavitation for Food and Water / Parag R. Gogate – Food Bioprocess Technol. – 2011. – №. 4 – P. 996–1011.
9. Gogate P. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future/ P.R. Gogate, A.V. Pandit Ultrasonics Sonochemistry – 2005. - №12. – P. 21–27.