

## Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen

Von P. Nagel und F. Mayinger\*, Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hannover

Das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen wurde anhand von Modellsubstanzen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Rezeptur, Kristallisationszustand, Alterungsprozeß und Rohrdurchmesser mit einem dazu entwickelten Rohrviskosimeter experimentell bestimmt. Es wird gezeigt, daß eine Kombination aus Potenz- und Bingham-Ansatz das Fließverhalten dieser Massen beschreibt. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse ist es möglich, Auslegungsdaten für Förder- und Dosiermaschinen zu erhalten.

### 1. Einleitung

Die ständig fortschreitende Automatisierung und Mechanisierung in der Ernährungsindustrie bringt bei der Verarbeitung pastöser, fetthaltiger Produkte wie z. B. Trüffel, Nougat, Marzipan und Bouillonmassen eine Reihe von Problemen mit sich, die sich unter anderem aus der Förder- und Dosiergenauigkeit ergeben, an die hohe Anforderungen gestellt werden müssen, um die vom Gesetzgeber neuerdings vorgeschriebenen Gewichtstoleranzen einzuhalten. Das Fließverhalten dieser nicht-Newton'schen Massen ist einer Berechnung nach herkömmlichen Ansätzen ohne experimentelle Untersuchungen nicht zugänglich. Der gegenwärtige Stand des Wissens beschränkt sich auf vereinzelt durchgeführte Experimente über das Extrusionsverhalten dieser Stoffe<sup>1,2</sup>, die zu keinen ausreichenden Ergebnissen führten. Die ungenügende Kenntnis der Fließeigenschaften dieser Massen führt z. B. in der Pralinenherstellung zu ungewöhnlich hohen Ausschußquoten und damit zu überhöhten Produktionskosten. Ziel der Untersuchung war es daher — besonders im Hinblick auf die Entwicklung von den rheologischen Eigenschaften dieser Massen besser angepaßten Verarbeitungsmaschinen — das Fließverhalten dieser Substanzen in Abhängigkeit von den beim Verarbeitungsprozeß möglichen Einflußgrößen Temperatur, Rezeptur, Druck, Alterungsprozeß, Kristallisationszustand und Rohrdurchmesser zu untersuchen.

\* Anschrift der Verfasser: Dr.-Ing. P. Nagel, Hahnenstr. 18, 3000 Hannover 1; Prof. Dr.-Ing. F. Mayinger, Lehrstuhl und Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Hannover, Callinstr. 36, 3000 Hannover 1.

<sup>1</sup> Nicht veröffentlichter Untersuchungsbericht des Instituts für Kunststofftechnik, Stuttgart 1969.

<sup>2</sup> Nicht veröffentlichter Untersuchungsbericht des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München 1968.

### Flow Properties of Pasty and Fatty Fluids

Experiments with a specially developed tube viscosimeter are reported in which flow properties of pasty and fatty fluids depending of pressure, temperature, recipe, crystallisation conditions and tube diameter were determined. It is shown, that a combination of the power law and Bingham equation describes the flow properties of such kind of fluids. With the help of the gained results it is possible to get data to lay out machines for dosing and transporting pasty and fatty fluids.

### 2. Rheologische Zustandsgleichung

Zur Beschreibung von isothermen Strömungsvorgängen werden zwei Grundgleichungen benötigt. Es sind dies die Kontinuitätsgleichung und die Bewegungsgleichung. Sie lauten für inkompressible, stationäre Rohrströmung:

$$\text{Kontinuitätsgleichung } \rho \operatorname{div} \vec{w} = 0 \quad (1)$$

$$\text{Bewegungsgleichung } \rho |\vec{w} \operatorname{grad} \vec{w}| = \rho g - \operatorname{grad} p - \operatorname{div} \tau \quad (2)$$

Diese Gleichungen reichen jedoch nicht zur vollständigen Lösung eines Problems im Rahmen der Mechanik der Continua aus. Zu diesen dynamischen Bedingungen wird noch eine stoffspezifische Beziehung benötigt, die die Reaktion des Körpers auf die Deformation beschreibt. Dieser Zusammenhang zwischen Spannungszustand und Bewegungszustand wird als rheologische Zustandsgleichung bezeichnet. Zu ihrer Bestimmung sind zunächst die Größen Schubspannung und Schergefälle über den interessierenden Bereich notwendig. Die Auftragung dieser beiden Größen ergibt die sogenannten Fließkurven, die das Fließverhalten dieser Massen hinreichend beschreiben. Zur mathematischen Formulierung dieses Zusammenhanges werden aus der Literatur bekannte rheologische Grundgleichungen<sup>3</sup>, sogenannte Schubspannungsansätze, verwendet. Von diesen erscheint auf Grund seines großen Anwendungsbereiches für Newton'sches Verhalten, Bingham-Verhalten, Strukturviskosität und Dilatanz der allgemeine Potenzansatz<sup>4</sup> geeignet, das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen wiederzugeben. Er lautet:

$$\tau = \tau_0 - K \left[ \left( \frac{dw}{dr} \right)^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \frac{dw}{dr} \quad (3)$$

<sup>3</sup> Ulbrecht, Mitschka, Nicht-Newton'sche-Flüssigkeiten, 1965.

<sup>4</sup> K. Bauchhage, Die Viskosität von Suspensionen, Chemie-Ing.-Techn. 45, 1001 [1973].

### 3. Versuchsapparatur

Da die an nicht-Newton'schen Flüssigkeiten ermittelten Ergebnisse stark vom verwendeten Gerätetyp beeinflusst werden, wurde in Anlehnung zu den in der Praxis verwendeten Walzenpressen und Extrudern das Prinzip des Rohrviskosimeters gewählt. Der Aufbau des Rohrviskosimeters geht aus der Prinzipskizze der Abb. 1 her-

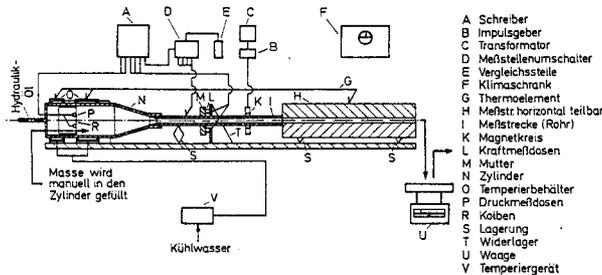


Abb. 1. Prinzipskizze des Rohrviskosimeters mit Instrumentierung

vor. In diesem Viskosimeter wird die Masse mit Hilfe eines hydraulisch angetriebenen Kolbens (R) aus einem am Ende konisch zusammenlaufenden Zylinder (N) in die Meßstrecke (I) gedrückt. An der Stirnseite des Kolbens sind zur Messung der zur Förderung der Masse in dem Zylinder aufzubringenden, treibenden Kraft zwei Druckaufnehmer (P) eingebaut. Ihre Signale werden von einem Linienschreiber (A) während der Versuche aufgezeichnet. Die Meßstrecke besteht im ersten Teil aus einem innendurchströmten Messingrohr (I) mit einem Innendurchmesser von 24 mm. Dieser Teil der Meßstrecke führt durch den Luftspalt eines Magnetkreises (K), dessen Spule von einem Transformator (C) über einen Impulsgeber (B) gespeist wird. Diese Einrichtung dient dazu, magnetische Additive in der Masse in festgelegten Zeitintervallen zu magnetisieren, um auf diese Weise die örtliche Geschwindigkeit über den Radius zu messen. Der zweite Teil der Meßstrecke (H) besteht aus einem rechteckigen Block mit einer Bohrung von ebenfalls 24 mm Durchmesser. Dieser Teil der Meßstrecke ist horizontal teilbar, um einen Axialschnitt für die Messung der magnetisierten Zonen und die optische Bewertung der Masse zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung anfertigen zu können. Die gesamte Meßstrecke ist frei beweglich auf Rhomben (S) gelagert. Auf dem ersten Teil der Meßstrecke ist ein Gewinde angebracht, auf dem sich eine scheibenförmige Mutter (M) befindet. Diese Mutter drückt gegen zwei Kraftmeßdosen (L), die an einem an der Grundplatte befestigten Widerlager (T) angebracht sind. Auf diese Weise wird die Reibkraft zwischen Masse und Rohrwand direkt auf die Kraftaufnehmer übertragen. Die Signale der Kraftmeßdosen werden während der Versuche von einem Linienschreiber aufgezeichnet. Zur Temperierung der Substanz in dem Zylinder ist dieser von einem doppelwandigen Behälter (O) ummantelt. Eine Klimaanlage (F) sorgt für Temperaturkonstanz im Raum. Die Temperaturüberwachung erfolgt durch Thermoelemente (G). Um eine Beeinflussung der in der Meßstrecke befindlichen magnetischen Dipole zu vermeiden, wurde das gesamte Rohrviskosimeter aus dem nicht-magnetischen Werkstoff Messing angefertigt.

Die Versuchsapparatur ist für einen maximalen Förderdruck von 15 kp/cm<sup>2</sup> und einen maximalen Volumen-

strom von 11 cm<sup>3</sup>/s ausgelegt. Diese Daten entsprechen ebenso wie die geometrische Dimensionierung dem für die untersuchten Substanzen technisch relevanten Bereich.

### 4. Meßprinzip und Auswertung

Die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Verwendung eines Kapillarviskosimetertyps für nicht-Newton'sche Flüssigkeiten liegen in der Messung bzw. Berechnung des zu einem gegebenen Schubspannungswert gehörenden Geschwindigkeitsgefälles. In der Literatur existieren zahlreiche Ansätze, die die Berechnung des Geschwindigkeitsgradienten mit Hilfe des Volumenstroms ermöglichen<sup>5,6</sup>. Es ist jedoch nicht sicher, daß die so ermittelte rheologische Zustandsgleichung mit der wirklichen übereinstimmt. Es wurde daher eine Meßmethode entwickelt, die es erlaubt, die Geschwindigkeitsverhältnisse direkt zu bestimmen. Der zu untersuchende Masse wird dazu Magnetitpulver, ein feinkörniger, magnetisierbarer Metallstaub beigemischt. Die Meßstrecke führt durch den Luftspalt eines Magnetkreises, in welchem die Pole des Metallstaubes während des Fließvorganges stoßweise in bestimmten Zeitintervallen magnetisiert werden. Nach Beendigung des Verschiebevorganges wird die Masse eingefroren und ein Axialschnitt angefertigt. Die magnetisierten Schichten werden dann mit Hilfe einer Hallsonde lokalisiert. Aus der axialen Entfernung zwischen zwei mit der Hallsonde gemessenen, magnetisierten Schichten und dem zeitlichen Intervall der Magnetisierungsstöße läßt sich der Geschwindigkeitsverlauf über den Querschnitt des Axialschnittes bestimmen.

Diese Meßmethode ermöglicht bei pastösen, fetthaltigen Massen wie z. B. Nougat und Trüffel mit einer Fließzonendicke kleiner als 2 mm auf Grund des begrenzten Auflösungsvermögen der Hallsonde — sie integriert die magnetische Feldstärke über einen Bereich von 2 mm — nur die Messung der keiner Scherung unterworfenen Kernzone der Rohrströmung. Außerdem gibt es Massen wie z. B. Marzipan, bei denen ein Zusatz von Magnetitpulver auf Grund der Änderung der charakteristischen Fließeigenschaften durch Anlagerung der Fettphase an den Metallteilchen nicht möglich ist.

Es wird daher, um weitere Informationen über die Geschwindigkeitsverteilung und das Schergefälle zu erhalten, die rheologische Zustandsgleichung aus den experimentellen Größen Fließschichtdicke, Massenstrom und Reibungswiderstand bestimmt. Dies erfolgt durch iterative Anpassung zwischen den Meßdaten und dem allgemeinen Potenzansatz. Die Kenntnis der Stoffparameter der rheologischen Zustandsgleichung für die untersuchten Massen ermöglicht dann die Berechnung von Geschwindigkeitsverteilung und Schergefälle.

Die Messung des Druckes nach herkömmlichen Methoden ist bei pastösen, fetthaltigen Massen nicht möglich, da die Druckausbreitung nicht wie in dünnflüssigen Stoffen oder Gasen nach allen Seiten gleichmäßig erfolgt. Es wurde daher eine Meßmethode gewählt, die es erlaubt, den Reibungswiderstand an der Rohrwand direkt zu messen. Dies erfolgt mit Hilfe von Kraftmeßdosen, die als Widerlager gegen die frei bewegliche Meßstrecke

<sup>5</sup> K. Weissenberg, R. Eisenschitz u. B. Rabinowitsch, Mitt. dtsch. Mat.-Prüf.-Anst. (1929) Sonderh. 8, S. 91.

<sup>6</sup> B. Rabinowitsch, Z. phys. Chem. 145, 1 [1929].

installiert sind. Auf diese Weise wird die Reibkraft zwischen Masse und Rohrwand der Meßstrecke direkt auf die Kraftaufnehmer übertragen. Sie liefert bei Kenntnis der geometrischen Abmessungen Wandschubspannung und Druckabfall.

Der stationäre Massenstrom wird durch Wägung der am Ende der Meßstrecke austretenden Masse in festgelegten Zeitintervallen bestimmt. Die Fließschichtdicke wird auf Grund einer, durch die Scherung verursachten Farbänderung dieser Zone optisch mit einer Lupe gemessen.

### 5. Modellsubstanzen

Für die Untersuchungen wurden zwei für das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen repräsentative Modellsubstanzen

1. Trüffelmasse, dargestellt durch ein Gemisch aus Schokolade und Läuterzucker

2. Marzipan

mit den folgenden Eigenschaften zusammengestellt:

A) Auftreten eines Bereiches konstanter Konsistenz, was sowohl für die Verarbeitung als auch für reproduzierbare Messungen mit einem Rohrviskosimetertyp unbedingt erforderlich ist.

B) Ein verschiedenen Produktionsmassen ähnliches Fließverhalten.

Die größten Schwierigkeiten, die Bedingung einer zeitlich konstanten Konsistenz über einen begrenzten Zeitraum zu erfüllen, ergaben sich bei der Modellsubstanz Trüffel durch Kristallisationsvorgänge in der Fettphase. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Vor-Untersuchungen wurden mit einem HAAKE-Konsistometer<sup>7</sup> durchgeführt.

Bei der Zusammenstellung der Modellsubstanz Trüffel wird Schokolade mit einer Temperatur von 45°C in einem Rührer kontinuierlich um ca. 1 K/min. abgekühlt. Der Läuterzucker (Zucker-Wasser-Gemisch) wird während des Abkühlvorganges mit einer Temperatur von ca. 18°C zu einem bestimmten Zeitpunkt zugegeben. Es war nun zu erwarten, daß das Zeitverhalten der Massen auf Grund der unterschiedlichen Schmelztemperaturen der verschiedenen Kristallmodifikationen der Kakaobutter von der Temperatur der Schokolade, bei der die

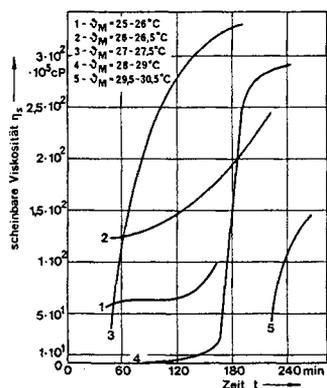


Abb. 2. Scheinbare Viskosität  $\eta_s$  als Funktion der Zeit  $t$  der Modellsubstanz Trüffel bei verschiedenen Mischtemperaturen  $\vartheta_M$  (aufgenommen mit dem HAAKE-Konsistometer bei 23°C)

<sup>7</sup> W. Heinz, Ein neues Konsistometer und ein neuartiges Elektro-Rotations-Viskosimeter, Kolloid-Z. 145, 119 [1956].

Läuterzuckerzugabe erfolgt, abhängt. Es wurde deshalb der Einfluß der Schokoladentemperatur  $\vartheta_m$  bei der Läuterzuckerzugabe auf das Zeitverhalten der Substanz untersucht. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse. Der Vergleich der zeitlichen Verläufe der scheinbaren Viskosität bei verschiedenen Einfülltemperaturen bestätigt den vermuteten Einfluß dieses Parameters auf das Zeitverhalten. Als günstigsten Zugabepunkt ergibt sich eine Schokoladentemperatur von 25° bis 26° C. Nur bei dieser Mischtemperatur wird bei einer gleichzeitig den Verarbeitungsbedingungen entsprechenden Viskosität eine zeitlich konstante Konsistenz über einen Zeitraum von ca. 40 min. erreicht, was bei einer Versuchsdauer mit der Versuchsanlage von maximal 30 min. ausreichend ist.

Der Mischpunkt von 25° bis 26° C liegt, wie die experimentelle Bestimmung der Abkühlkurve von Schokolade ergeben hat, kurz nach Einsetzen der Kristallisation. Es findet also eine Vorkristallisation der Schokolade statt, bevor die endgültige Kristallisation durch Zugabe von kaltem Läuterzucker einsetzt. Diese Vorkristallisation erzeugt bei fetthaltigen Massen eine genügend große Zahl von Kristallkeimen, so daß die endgültige Kristallisation relativ ungehemmt einsetzt. Dieser Fall trifft für die Kurven 1 und 2 zu, die nach sehr kurzer Zeit zunächst einen starken Viskositätsanstieg vorweisen. Bei höheren Mischtemperaturen findet, wie die Kurven 3 bis 5 zeigen, auf Grund der geringeren Anzahl von Kristallkeimen eine Verzögerung des Kristallisationsbeginns statt. Je höher die Mischtemperatur ist, desto größer ist die Verzögerung des Kristallisationsbeginns. Durch diese Verzögerung entstehen am Anfang der Kurven Bereiche konstanter Konsistenz. Trüffelmassen sind jedoch in diesem Zustand auf Grund des nicht kristallisierten Fettanteiles für eine Verarbeitung viel zu weich, so daß diese Bereiche nicht für die hier durchzuführenden Untersuchungen des Fließverhaltens dieser Massen geeignet sind.

Es stellt sich nun die Frage, wie es zu dem weiteren Verlauf der Kurven und besonders zu dem Bereich konstanter Konsistenz bei einer bestimmten Einfülltemperatur kommt. Wie bereits angedeutet, spielen sich die für das Zeitverhalten der Trüffelmassen verantwortlichen Kristallisationsvorgänge in der kontinuierlichen Phase, dem Fett, ab. Dieses besteht bekanntlich zu ca. 80% aus Kakaobutter, einem Gemisch verschiedener Fettsäuren und Glycerin. Kakaobutter neigt wie kein anderes Fett zur Polymorphie. Man unterscheidet 6 Kristallmodifikationen<sup>8</sup>, von denen stets die stabile  $\beta$ -Form (stabilste, unter Versuchs- bzw. Verarbeitungsbedingungen erreichbare Kristallform mit einem Klarschmelzpunkt von 34° bis 35° C)<sup>9</sup> angestrebt wird, weil sie die energieärmste ist. Da sie jedoch nur im Temperaturbereich über 27° bis 28° C allein auftritt, ist sie vorwiegend für Massen mit hohem  $\vartheta_m$  direkt erreichbar. Bei den Kurven 3 bis 5 kristallisiert der größte Teil der Kristalle direkt in die stabile  $\beta$ -Form, so daß sich die Viskosität allmählich einem Endwert nähert. Dieser Endwert ist durch nahezu völlige Kristallisation des Fettes gekennzeichnet und entspricht der Festigkeit, die bei den Produktionsmassen nach längerer Lagerung erreicht wird. Die Masse ist in diesem auskristallisierten Zustand so-

<sup>8</sup> R. L. Wille u. E. S. Lutton, Polymorphism of cacao butter, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 43, 491 [1966].

<sup>9</sup> S. V. Vaech, Die Polymorphie einiger Naturfette, RIC 6, 100 [1951].

wohl für die hier durchzuführenden Untersuchungen über das Fließverhalten von Trüffelmassen als auch für die Verarbeitung nicht geeignet. Bekanntlich müssen die Produktmassen nach längerer Lagerung erst durch einen Knetprozeß weichgemacht werden.

Bei niedrigen Einmischtemperaturen wird die stabile  $\beta$ -Form hauptsächlich auf dem Umweg über die instabilen Formen erreicht. Diese Modifikationen werden auf Grund der bereits erwähnten Vorkristallisation schnell eingenommen und es stellt sich ein vorübergehendes Gleichgewicht zwischen Fettkristallen und flüssigem Fett ein. Dieser Fall ist besonders ausgeprägt bei Kurve 1, wo sich der Gleichgewichtszustand in der bereits erwähnten Viskositätskonstanz äußert.

Bei der Modellsubstanz Marzipan wurden Produktionsmassen verwendet. Ihre Verarbeitung erfolgt ca. 1 d nach der Zusammenstellung. Der dann erreichte Festigkeitszustand wird bei der Modellsubstanz Marzipan durch luftdichte Verpackung der Masse in Aluminiumfolie erhalten. Durch diese Maßnahme werden die für die anschließende Aushärtung der Masse verantwortlichen Wasserverluste durch Verdunstung vermieden und die für reproduzierbare Messungen erforderliche, konstante Konsistenz für die Dauer von 25 Tagen erreicht.

## 6. Versuchsergebnisse

Nachdem geeignete Modellfluide zur Verfügung standen, konnte das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Rezeptur und Rohrdurchmesser mit dem Rohrviskosimeter untersucht werden.

Die Versuchstemperaturen wurden bei den verschiedenen Modellsubstanzen so gewählt, wie sie bei Massen entsprechender Zusammensetzung unter Verarbeitungsbedingungen auftreten. Die Rezepturbereiche ergaben sich aus der Zusammensetzung der entsprechenden Produktionsmassen.

Der Einfluß der Temperatur auf das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen hängt entscheidend davon ab, ob die Fettkomponente des Gemisches verschiedene Aggregatzustände in dem interessierenden Temperaturbereich einnimmt.

Bei Massen ohne Phasenumwandlung wie z. B. Marzipan übt die Temperatur nur einen geringen Einfluß auf das Fließverhalten aus. Als Beispiel zeigt Abb. 3 den Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Temperatur der Modellsubstanz Marzipan. Eine Temperaturerniedrigung um  $3^{\circ}\text{C}$  erfordert nur eine ca. 9%ige Erhöhung des Förderdruckes.

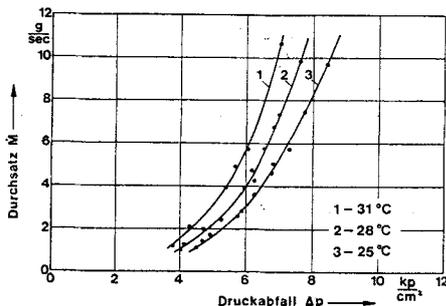


Abb. 3. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Temperatur der Modellsubstanz Marzipan (25,28 % Fett; 17,12 % Wasser)

Im Gegensatz dazu ist das Fließverhalten bei Massen mit Phasenumwandlung wie z. B. Trüffel und Nougat durch Kristallisation von Kakaobutter stark temperaturabhängig. Als Beispiel zeigt Abb. 4 den Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Temperatur der Modellsubstanz Trüffel. Eine Temperaturerniedrigung um  $2^{\circ}\text{C}$  erfordert eine ca. 100%ige Erhöhung des Förderdruckes. Die Ursache für diese starke Abnahme der Viskosität bei zunehmender Temperatur ist auf das Aufschmelzen zusätzlicher Fettkristalle und den dadurch verminderten Feststoffanteil zurückzuführen.

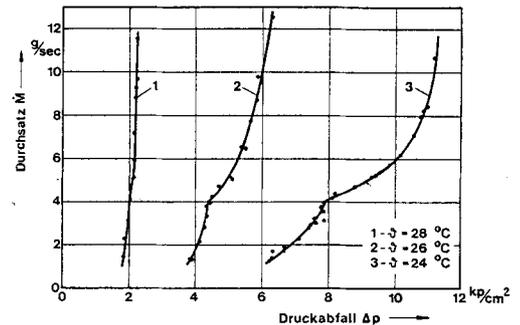


Abb. 4. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Temperatur der Modellsubstanz Trüffel (20,22 % Fett; 10,91 % Wasser)

Den dargestellten Meßergebnissen ist außerdem zu entnehmen, daß pastöse, fetthaltige Massen eine ausgeprägte Strukturviskosität, d. h. zunehmende Fließfähigkeit mit zunehmendem Schergefälle, zeigen. Diese Eigenschaft ist umso ausgeprägter, je fester die Massen sind.

Bemerkenswert ist der bei einem bestimmten, von der Temperatur unabhängigen Durchsatz auftretende Knickpunkt bei der Modellsubstanz Trüffel. Wird dieser Knickpunkt erreicht, so erhöht sich zunächst die für eine Durchsatzsteigerung notwendige Druckdifferenz, d. h. die Viskosität der Masse nimmt zu. Auf diese Eigenschaft wird im folgenden näher eingegangen.

Pastöse, fetthaltige Massen zeigen Pfropfenströmung mit einer fluidisierten Randschicht, deren Dicke auf Grund einer Farbänderung dieser Zone experimentell bestimmt werden konnte. Die Messungen haben gezeigt, daß die Fließschichtdicke nur eine geringe Funktion von Druckabfall, Temperatur und Rezeptur ist. Als Beispiele zeigen die Abb. 5 und 6 die Meßergebnisse an je einem Gemisch der Modellsubstanzen Marzipan und Trüffel als Funktion der Temperatur. Daraus ist zu ersehen, daß der Zusammenhang zwischen Fließschichtdicke und Druckabfall bei pastösen, fetthaltigen Massen linear ist. Berücksichtigt man die relativ geringe Änderung der Fließschichtdicke in dem untersuchten Durchsatzbereich, so erkennt man, daß die Fließgrenze, die eine direkte Funktion des Produktes von Druckabfall und Radius der scherungsfreien Kernzone ist, nicht konstant ist. Sie ist eine Funktion des Schergefalles. Diese Eigenschaften lassen außer der bereits erwähnten Strukturviskosität auf thixotropes und Bingham-Verhalten pastöser, fetthaltiger Massen schließen.

Die im Vergleich zu der Modellsubstanz Marzipan wesentlich schmalere Fließschicht bedeutet, daß der Anteil der Fließgrenze an der gemessenen Wandschubspannung bei der Modellsubstanz Trüffel wesentlich höher ist. Er liegt in dem untersuchten Durchsatzbereich bei ca.

88 bis 96 %, gegenüber 45 bis 75 % bei der Modellschubstanz Marzipan. Die hohen Werte der Fließgrenze bei kakaobutterhaltigen Massen sind, wie eigene mikroskopische Untersuchungen ergeben haben, auf eine Vernetzung der Kakaobutterkristalle in der Masse zurückzuführen, die einer einsetzenden Scherbeanspruchung einen großen Widerstand entgegensetzt.

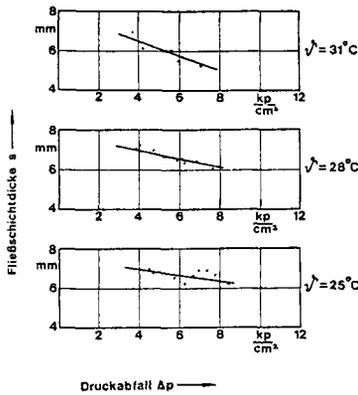


Abb. 5. Fließschichtdicke als Funktion von Druckabfall und Temperatur der Modellschubstanz Marzipan (25,5 % Fett; 17,12 % Wasser)

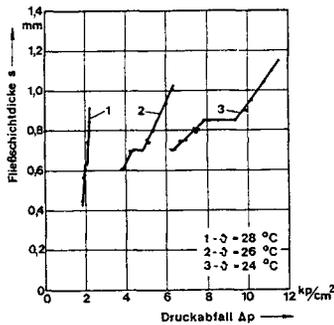


Abb. 6. Fließschichtdicke als Funktion von Druckabfall und Temperatur der Modellschubstanz Trüffel (20,22 % Fett; 10,91 % Wasser)

Bei kakaobutterhaltigen Massen tritt ein Bereich konstanter Fließschichtdicke auf, dessen Anfangspunkt mit den Knickpunkten in Abb. 6 identisch ist, wie ein Vergleich der Druckwerte zeigt. Die Konstanz der Dicke der Fließschicht bedeutet auf Grund des erläuterten Zusammenhangs zwischen Fließgrenze und Radius der scherungsfreien Kernzone eine starke Zunahme der Fließgrenze in diesem Bereich.

Der Einfluß der Rezeptur auf das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen hängt entscheidend davon ab, welche der Komponenten die kontinuierliche Phase bildet und in welchem Aggregatzustand sie sich befindet.

Eine Zunahme der kontinuierlichen Phase führt unter der Voraussetzung, daß sie in flüssigem Zustand vorliegt und keiner Phasenumwandlung z. B. durch Kristallisation unterworfen ist, zu einer Senkung der Viskosität der betreffenden Substanz. Als Beispiel zeigt Abb. 7 den Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Wassergehalt der Modellschubstanz Marzipan. Den Kurven ist zu entnehmen, daß eine Zunahme des Wassergehaltes von nur 0,8 % den zur Förderung der Masse notwendigen Druck um ca. 20 % senkt. Der Grund dafür, daß bei Marzipan trotz des hohen Fettanteiles von 25,5 % Wasser die kontinuierliche Phase bildet, ist darin zu suchen,

daß ein großer Teil des Mandelöls im Mandelkernbruch gebunden ist bzw. in Tröpfchen verschiedener Größe in der Masse vorliegt und daher nicht als Dispersionsmittel zur Verfügung steht<sup>10</sup>.

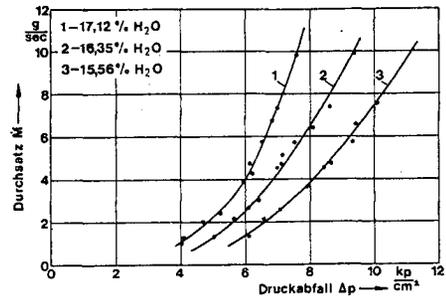


Abb. 7. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Wassergehalt der Modellschubstanz Marzipan (25,5 % Fett) bei 28° C

Liegt die kontinuierliche Phase der Masse jedoch durch Phasenumwandlung wie z. B. Kristallisation ganz oder teilweise in Form von Feststoffteilchen vor, so kann, wie Abb. 8 am Beispiel der Modellschubstanz Trüffel bei variablem Fettgehalt zeigt, eine Zunahme der kontinuierlichen Phase zu einem Viskositätsanstieg führen. Berücksichtigt man bei dem Vergleich der Kurven die durch die gleichzeitige Abnahme des Wassergehaltes entstehende Viskositätsabnahme, so erkennt man, daß bereits

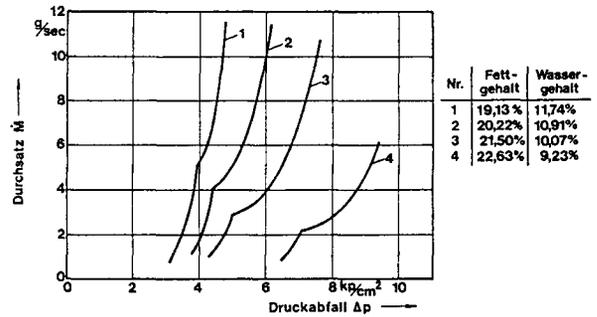


Abb. 8. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Rezeptur (Wassergehalt, Fettgehalt) der Modellschubstanz Trüffel bei 26° C

eine geringe Zunahme des Fettgehaltes zu einem beträchtlichen Viskositätsanstieg führt. Der Grund für dieses Verhalten bei zunehmendem Fettgehalt ist darin zu suchen, daß von zwei sich überlagernden Einflüssen auf das Fließverhalten der Masse

1. Abnahme der Viskosität durch Vergrößerung der kontinuierlichen Phase an flüssigem Fett
2. Zunahme der Viskosität durch erhöhten Feststoffanteil durch zusätzliche Fettkristalle

der zweite überwiegt und insgesamt zu dem beobachteten Viskositätsanstieg führt. Der Grund dafür, daß bei kakaobutterhaltigen Massen Fett die kontinuierliche Phase bildet, ist, wie eigene mikroskopische Untersuchungen übereinstimmend mit denen von E. Hanssen an Nougat und Schokolade<sup>11</sup> ergeben haben, darauf zurückzuführen, daß das Fett bei diesen Massen eine Skelett- oder Schmier-substanz ist, in die die Feststoffkörner eingebettet sind. Außerdem ist den Kurven zu entnehmen, daß der Durch-

<sup>10</sup> E. Hanssen, u. G. Otto, Mikroskopische Beobachtungen an Marzipan, Persipan, Nougat und den pflanzlichen Ausgangsprodukten, Mikroskopie 17, 1 [1962].

<sup>11</sup> E. Hanssen u. E. Dodt, Zur Technik der Mikroskopie von Kakaobutter und Schokolade, Mikroskopie 24, 357 [1954].

satz, bei dem die Knickpunkte bei der Modellschubstanz Trüffel auftreten, eine Funktion des Fettgehaltes ist. Mit zunehmendem Fettgehalt nimmt der Durchsatz, bei dem sie auftreten, ab.

Die in den hier zur Diskussion stehenden pastösen, fetthaltigen Massen enthaltenen flüssigen Komponenten sind Fett und Wasser. Fügt man diese beiden Stoffe zusammen, so bildet sich bekanntlich eine Emulsion. Wird daher der Anteil der Komponente, die nicht die kontinuierliche Phase bildet, erhöht, so führt die Bildung einer Fett-Wasser-Emulsion zu einer Viskositätssteigerung dieser Substanz. Als Beispiele zeigen Abb. 9 den Einfluß des Fettgehaltes auf das Fließverhalten der Modellschubstanz Marzipan — eine Zunahme des Fettgehaltes führt zu einer Viskositätszunahme — und Abb. 10 den des Wassergehaltes bei der Modellschubstanz Trüffel — eine Zunahme des Wassergehaltes führt hier ebenfalls zu einer Viskositätszunahme.

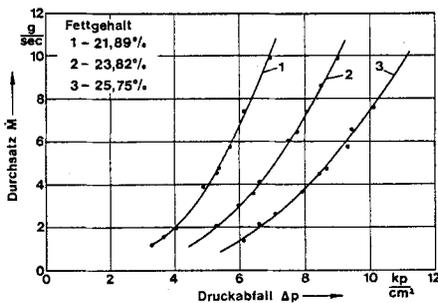


Abb. 9. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Fettgehalt der Modellschubstanz Marzipan (15,6 % Wasser) bei 28° C

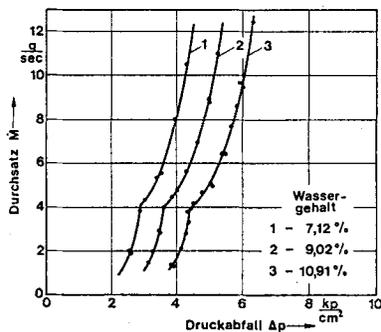


Abb. 10. Druckabfall als Funktion von Durchsatz und Wassergehalt der Modellschubstanz Trüffel (20,22 % Fett) bei 26° C

Den Kurven ist außerdem zu entnehmen, daß der Durchsatz, bei dem die Knickpunkte auftreten, im Gegensatz zum Fettgehalt, vom Wassergehalt unabhängig ist. Daraus folgt, daß die Ursache für die zu den Knickpunkten führenden Strukturänderungen in der kontinuierlichen Phase der Masse, dem Fett zu suchen ist. Es finden also bei kakaobutterhaltigen Massen Vorgänge innerhalb der Fettphase statt, die den beobachteten Viskositätsanstieg verursachen.

Der Druck übt, wie die Untersuchungen ergeben haben, in dem untersuchten Druckbereich von 1 bis 14 kp/cm<sup>2</sup>, das entspricht den Versuchs- bzw. Verarbeitungsbedingungen, keinen Einfluß auf das Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen aus.

## 7. Bestimmung der rheologischen Zustandsgleichung

Durch die Erfüllung der Bedingungen, daß die Strukturzahl ( $n$  in Gl. 3) keine Funktion der Temperatur und

die Fließkurven keine Funktion der geometrischen Verhältnisse sind, konnte bewiesen werden, daß es sich bei pastösen, fetthaltigen Massen um Potenzfluide handelt, deren Fließverhalten durch den allgemeinen Potenzansatz beschrieben werden.

Die Integration dieses Ansatzes über den Radius ergibt die Geschwindigkeitsverteilung  $w(r)$  in einer Rohrströmung

$$w(r) = \frac{n}{n+1} R \left( \frac{\tau}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \left[ \left( 1 - \frac{R_0}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} - \left( \frac{r}{R} - \frac{R_0}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} \right] \quad (4)$$

Integriert man nun über die örtliche Geschwindigkeit, so erhält man die folgende Gleichung für den Volumenstrom

$$\dot{V} = \pi R^2 w_0 \left[ 1 - 2 \left( \frac{n}{1+3n} \right) \left( 1 - \frac{R_0}{R} \right)^2 - 2 \left( \frac{n}{1+2n} \right) \left( 1 - \frac{R_0}{R} \right) \frac{R_0}{R} \right] \quad (5)$$

worin

$$w_0 = R \left( \frac{\tau}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{n+1} \left[ \left( 1 - \frac{R_0}{R} \right)^{1+\frac{1}{n}} \right] \quad (6)$$

die Maximalgeschwindigkeit der festen, keiner Scherung unterworfenen Kernzone bedeutet.

Aus den Messungen und deren Auswertung sind die Größen Volumenstrom, Wandschubspannung, Radius der scherungsfreien Kernzone und die geometrischen Abmessungen bekannt. Daraus folgt, daß in der Gleichung für den Volumenstrom nur die zur Aufstellung der rheologischen Zustandsgleichung notwendigen Stoffparameter  $n$  und  $K$  unbekannt sind. Ihre Bestimmung erfolgt durch iterative Anpassung zwischen der Gleichung und den Meßwerten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Da die in den Gleichungen auftretende Größe  $R_0$  nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Wandschubspannung ist, ist daher auch eine empirische Funktion der Form

$$R_0 = a + b \tau \quad (7)$$

notwendig. Die Bestimmung der Koeffizienten erfolgt durch Berechnung aus den Meßwerten.

In den Tabellen 1 und 2 sind die berechneten Stoffparameter für die Modellschubstanz Marzipan und Trüffel als Funktion von Temperatur und Rezeptur dargestellt. Auf Grund der Unstetigkeitsstelle bei der Modellschubstanz Trüffel ist eine abschnittsweise Wiedergabe der Funktionen durch verschiedene Koeffizienten erforderlich.

Der Vergleich der Strukturzahlen zeigt, daß der fließende Anteil der Masse bei der Modellschubstanz Marzipan und bei der Modellschubstanz Trüffel im 1. Durchsatzbereich stark strukturviskos ist. Im 2. Durchsatzbereich zeigt der fließende Anteil der Modellschubstanz Trüffel unter anderem Newtonsches Verhalten, d. h.  $n = 1$ . Dabei darf natürlich nicht vergessen werden, daß die Massen in allen untersuchten Bereichen auf Grund der variablen Fließgrenze insgesamt strukturviskoses Verhalten zeigen.

Wird die Viskosität dieser Massen durch Zugabe einer emulsionsbildenden Komponente erhöht, sinkt die Strukturviskosität des fließenden Anteils der Masse, d. h.  $n$  nimmt zu, wie die Modellschubstanz Trüffel bei Wasserzusatz und die Modellschubstanz Marzipan bei Fettzusatz als Beispiele zeigen. Dagegen wird eine zunehmende Strukturviskosität des fließenden Anteils der Massen

Tabelle 1

Aufstellung der Koeffizienten des allgemeinen Potenzansatzes für die Modellsubstanz Marzipan als Funktion von Temperatur und Rezeptur

Rezeptur		Temperatur	Durchsatzbereich	n	K	
Fettgehalt Gew. %	Wassergehalt Gew. %	°C	g/s		$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} [s]^n$	
25,28	17,12	25	1-12	0,243	8093,63	
		28			7339,27	
		31			6118,39	
25,5	15,56	28	1-12	0,336	8887,43	
	16,35				0,272	7661,16
	17,12				0,243	7339,27
21,89	15,6	28	1-12	0,243	4131,16	
23,82					0,269	7810,91
25,5					0,336	8887,43

Tabelle 2

Aufstellung der Koeffizienten des allgemeinen Potenzansatzes für die Modellsubstanz Trüffel als Funktion von Temperatur und Rezeptur

Rezeptur		Temperatur	Durchsatzbereich	n	K	Durchsatzbereich	n	K		
Fettgehalt Gew. %	Wassergehalt Gew. %	°C	g/s		$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} [s]^n$	g/s		$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} [s]^n$		
20,22	10,91	24	1-4	0,5	403,96	4-12	1,0	114,95		
		26			176,79			44,29		
		28			69,64			12,99		
20,22	7,12	26	1-4	0,26	250,39	4-12	0,89	55,67		
	9,02				0,35			243,28	0,92	51,39
	10,91				0,5			176,79	1,0	44,29
20,22	10,91	26	1-3	0,5	176,79	1,0	1,0	44,29		
21,5	10,07				0,38			309,48	0,81	108,29
22,63	9,23				1-2,2			0,21	1256	2,2-6

durch Erhöhung des Feststoffanteiles und der dadurch verursachten zusätzlichen Festkörperreibung verursacht. Bei der Modellsubstanz Trüffel zum Beispiel nimmt n mit zunehmendem Fettgehalt auf Grund des vergrößerten Anteiles an Fettkristallen ab.

Die Steifigkeitsziffer K hängt außer von der Strukturziffer entsprechend dem verwendeten Ansatz auch davon ab, wie hoch die Differenz zwischen Schubspannung und Fließgrenze ist. Dabei ergeben sich bei Massen mit kleinen Differenzen gegenüber solchen mit hohen auf Grund der geringeren Reibungsverluste des fließenden Anteils der Masse kleinere Werte für die Steifigkeitsziffer. Entsprechend sind die Steifigkeitsziffern der Modellsubstanz Marzipan im Vergleich zu denen der Modellsubstanz Trüffel auf Grund der niedrigeren Fließgrenze bei gleichzeitig größenordnungsmäßig vergleichbaren Wand Schubspannungen wesentlich größer. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Steifigkeitsziffer auf Grund der konstanten Strukturziffer entsprechend der Viskosität ab. Die Koeffizienten a und b geben den bereits erläuterten linearen Zusammenhang zwischen Fließschichtdicke und Druckabfall wieder.

Mit Hilfe der rheologischen Zustandsgleichung können in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung und Bewegungsgleichung Strömungsprobleme berechnet werden. Für die Praxis bedeutet dies die Möglichkeit, Auslegungsdaten für Förder- und Dosiermaschinen zu erhalten. So kann z. B. der zur Förderung einer pastösen, fetthaltigen Masse in einer Rohrleitung notwendige Druck vorausberechnet werden.

Die Kenntnis der rheologischen Zustandsgleichung ermöglicht die Berechnung des zu einem gegebenen Schubspannungswert gehörenden Geschwindigkeitsgefälles und damit die Aufstellung der sogenannten Fließkurven. Als Beispiel zeigt Abb. 11 die Fließkurve eines Gemisches der Modellsubstanz Marzipan als Funktion der Temperatur. Der Verlauf der Kurven bestätigt die bereits erwähnte Beobachtung, daß pastöse, fetthaltige Massen eine ausgeprägte Strukturviskosität, d. h. zunehmende Fließfähigkeit mit zunehmendem Schergefälle zeigen. Die Kurven bei kakaobutterhaltigen Massen weisen, wie am Beispiel der Modellsubstanz Trüffel in Abb. 12 zu erkennen ist, äquivalent zu den Knickpunkten eine Un-

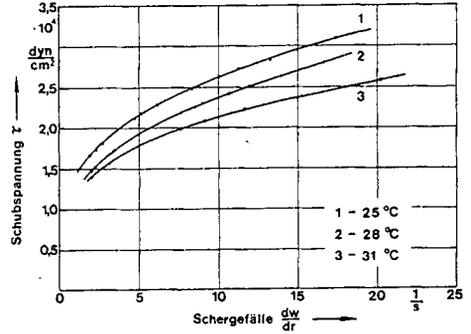


Abb. 11. Fließkurven der Modellsubstanz Marzipan (25,5% Fett; 17,12% Wasser) als Funktion der Temperatur

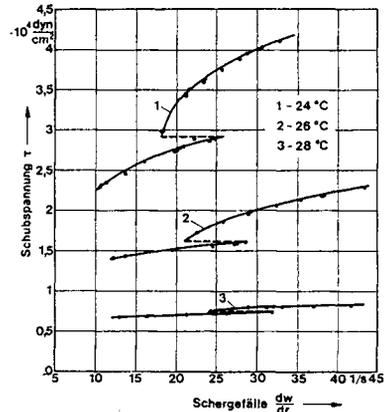


Abb. 12. Fließkurven der Modellsubstanz Trüffel (20,22% Fett; 10,91% Wasser) als Funktion der Temperatur

stetigkeitsstelle auf. Bei Erreichen einer bestimmter Schubspannung springt der Wert für das Schergefälle auf einen niedrigeren zurück. Dieses Verhalten erklärt sich aus den unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen über dem Radius auf Grund des unterschiedlicher rheologischen Verhaltens der Massen vor bzw. nach der Knickpunkten.

Die Kenntnis des rheologischen Stoffgesetzes ermöglicht auch die Berechnung der Geschwindigkeitsverhältnisse in einer laminaren Rohrströmung. Als Beispiel zeigt Abb. 13 die Geschwindigkeitsprofile je eines Gemisches der Modellsubstanzen Marzipan und Trüffel mit einer entsprechend der höheren Fließgrenze wesentlich schmalere Fließschichtdicke der Modellsubstanz Trüffel. Im Bereich der festen, keiner Scherung unterworfenen Kernzone ist die Geschwindigkeit über dem Radius konstant. Anders verhält es sich in der fluide

Randzone, in der die Geschwindigkeit einen Verlauf entsprechend der Strukturziffer zeigt.

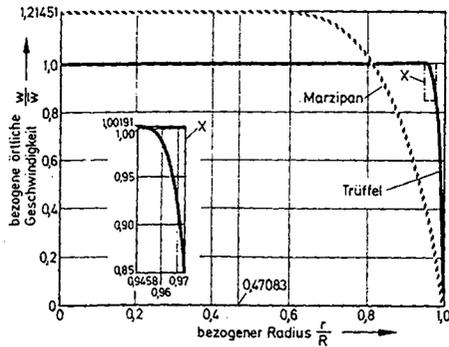


Abb. 13. Geschwindigkeitsprofile der Modellsubstanzen Marzipan (25,5 % Fett; 15,56 % Wasser) und Trüffel (20,22 % Fett; 10,91 % Wasser) bei 28 °C

Wie bereits erwähnt, nimmt die Strukturviskosität des fließenden Anteils pastöser, fetthaltiger Massen durch Zugabe einer emulsionsbildenden Komponente ab. Entsprechend zeigen die Geschwindigkeitsprofile bei der Modellsubstanz Marzipan bei Fettzusatz und der Modellsubstanz Trüffel bei Wasserzusatz einen zunehmend der Parabelform ähnlichen Verlauf in der Fließzone.

Temperaturänderungen bewirken bei pastösen, fetthaltigen Massen auf Grund der konstanten Strukturziffer keine charakteristische Änderung der Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Fließzone. Lediglich die Dicke der Fließzone wird auf Grund ihrer Temperaturabhängigkeit verändert.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse über die rheologischen Eigenschaften pastöser, fetthaltiger Massen ergibt sich eine neue Methode zur Bestimmung ihrer Stoffparameter zur Vorausberechnung von Strömungsproblemen aus wenigen Meßpunkten mit dem Rohrviskosimeter. Zur Anwendung dieser Methode sind die experimentelle Bestimmung der Größen Reibwiderstand, Massenstrom und Fließschichtdicke aus 2 bis 3 Meßpunkten notwendig. Unter Verwendung der Gleichung für den Volumenstrom können dann mit Hilfe der Meßergebnisse die Stoffparameter  $n$  und  $K$  bestimmt werden.

## 8. Ausblick

Zur Zeit werden weitere Untersuchungen zum Fließverhalten pastöser, fetthaltiger Massen mit Spritzgebäckteig als Vertreter mehlhaltiger Produkte durchgeführt. Es ist geplant, nach Abschluß dieser Untersuchungen über deren Ergebnisse in dieser Zeitschrift zu einem späteren Zeitpunkt zu berichten.

## Nomenklatur

- a Koeffizient der Gleichung für den Kernzonenradius
- b Koeffizient der Gleichung für den Kernzonenradius
- K Steifigkeitsziffer
- $\dot{M}$  Durchsatz
- n Flüssigkeitsindex
- p Druck
- $\Delta p$  Druckabfall
- r Zylinderkoordinate (senkrecht zur Strömungsrichtung)
- R Radius der Meßstrecke
- $R_0$  Radius der festen, keiner Scherung unterworfenen Kernzone
- s Fließschichtdicke
- t Zeit
- $\dot{V}$  Volumenstrom
- w Geschwindigkeit
- $w_0$  Geschwindigkeit der keiner Scherung unterworfenen Kernzone
- $\eta$  Viskosität
- $\eta_B$  Viskosität einer Bingham-Flüssigkeit
- $\eta_s$  scheinbare Viskosität
- $\vartheta$  Temperatur
- $\rho$  Dichte
- $\tau$  Schubspannung
- $\tau_0$  Fließgrenze

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen, die in Zusammenarbeit mit dem Forschungskreis der Ernährungsindustrie die Mittel für diese Arbeit zur Verfügung stellte.

Eingegangen am 21. Dezember 1977.