

# Результаты исследований теплофизических свойств водных растворов сахарозы

Е. В. ТАМБУЛАТОВА, *д-р техн. наук* Е. С. ПЛАТУНОВ, *д-р техн. наук* И. В. БАРАНОВ  
Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

**Measurement data of thermal conductivity, specific heat, thermal diffusivity and enthalpy of solutions of sugar during their freezing and defrosting were presented. Experimental values of temperatures of overcooling and cryoscopic temperatures of samples are resulted. Experiments were carried out on automatic instruments ИТ-сла initially intending for measurement heat and humidity characteristics of moisture content materials. The insert of slot-hole type has been applied to elimination of convection in solutions in the device.**

**Key words:** solutions of sugar, convection, thermal conductivity, specific heat, thermal diffusivity and enthalpy.

**Ключевые слова:** растворы сахарозы, конвекция, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, энтальпия.

В настоящее время в пищевой технологии используют способы размораживания пищевой продукции в воздушной и жидкой средах. Однако размораживание плодов и ягод в воздушной среде не всегда оправдано, так как сопровождается заметным ухудшением их качества. В связи с этим в последние годы у технологов появился интерес к разработке способа размораживания в водных растворах. Дело в том, что таким образом можно устранить усушку и окисление размораживаемого продукта, а также существенно уменьшить потери его плодового сока.

Размораживание в воде и ее растворах является сугубо нестационарным тепло- и массообменным процессом. Для его оптимизации приходится решать весьма сложные задачи нестационарной теплопроводности, при переходе от которых к инженерным расчетным соотношениям необходимо знать весь комплекс теплофизических характеристик (ТФХ) водных растворов, причем в достаточно широкой области температур. С этой целью были проведены исследования теплоемкости, энтальпии, теплопроводности и температуропроводности двухкомпонентных водных растворов сахарозы (сиропов) как функций температуры в диапазоне температур от минус 20 до 25 °С в режимах их замораживания и размораживания. Образцы растворов были предоставлены кафедрой технологии мясных, рыбных продуктов и консервирования холодом СПбГУНиПТ. Концентрации сахарозы в растворе со-

ставляли 15 % (№ 1), 33 % (№ 2), 60 % (№ 3) и 75 % (№ 4).

Измерения проводились на автоматизированном приборе ИТ-сла [1], общий вид которого представлен на рис. 1. Основу работы прибора составляет динамический метод нагрева—охлаждения образцов, хорошо зарекомендовавший себя при изучении тепловых свойств влагосодержащих материалов.

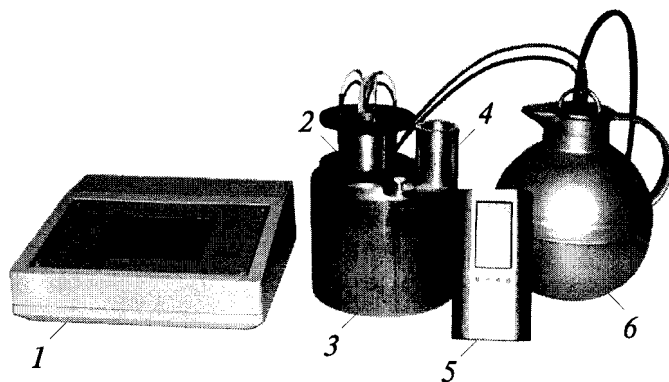


Рис. 1. Общий вид прибора

В состав прибора входят: теплофизический контроллер (ТФК) 1, теплоизмерительная ячейка (калориметр) 2, два массивных металлических блока 3 и пассивный термомостат 6 с термометром 5. При измерениях массивные блоки выполняют функции двух изотермических сред

разных температурных уровней. Один из блоков размещается на рабочем столе при комнатной температуре, а второй блок — в морозильной камере при температуре минус (50–60) °С.

Теплоизмерительная ячейка является основным функциональным звеном установки. В ней размещаются термодатчики, тепломерный узел и сменный стакан с образцом. В совокупности с массивными металлическими блоками данная ячейка обеспечивает заданные режимы замораживания и размораживания исследуемых образцов.

Для измерения температуры и образца использовались три «манганин–константановых» термодатчика для измерения температур блока  $t_1(\tau)$ , стакана  $t_2(\tau)$  и центральной зоны образца  $t_3(\tau)$ .

Образцы растворов располагались в металлическом стакане 4 диаметром  $D = 30$  мм и высотой  $H = 50$  мм, в котором принудительно формируется радиальное температурное поле. В стенке стакана имеются глухие отверстия, в одно из них устанавливается температурный датчик № 2 ( $t_2(\tau)$ ). Стакан закрывается крышкой с центральным отверстием, через которое в образец вставляется температурный датчик № 3 ( $t_3(\tau)$ ).

К сожалению, применение динамического метода к изучению всего комплекса теплофизических характеристик водных растворов в обычных условиях затрудняется тем, что в области положительных температур данные образцы растворов обладают низкой вязкостью, поэтому внутри образца может возникать тепловая конвекция. При изучении теплопроводности и теплопроводности это недопустимо. Именно по указанной причине динамические методы ранее не удавалось применять к изучению жидкостей, в том числе растворов.

При проведении исследований водных растворов сахарозы такому обстоятельству пришлось уделить особое внимание. С этой целью была создана, изучена и применена во всех последующих опытах с растворами специальная антиконвекционная вставка щелевого типа, помещаемая в стакан, внешний вид которой представлен на рис. 2.

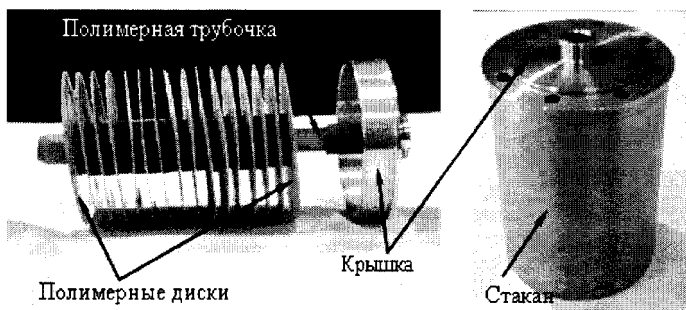


Рис. 2. Внешний вид стакана для образца и антиконвекционной вставки щелевого типа

Вставка выполнена в виде пирамидки, состоящей из набора радиальных тонких (< 0,2 мм) полимерных дисков, насаженных на полимерную трубочку с шагом ~ 2 мм.

Диски антиконвекционной вставки изготовлены из стеклотекстолита. Теплопроводность этого материала соизмерима с теплопроводностью воды, составляет  $\lambda = 0,373$  Вт/(м·К) [2], что позволяет не вводить дополнительные поправки в расчетные соотношения для учета коэффициента теплопроводности исследуемых образцов.

При проведении опытов с растворами вставка (пирамидка) помещается в съемный металлический стакан, образуя щели, заполняемые исследуемым сиропом. Тем самым затрудняются и практически исключаются условия возникновения тепловой конвекции в образце. Температурный датчик № 3 в этом случае помещается в отверстие полимерной трубочки (рис. 3).

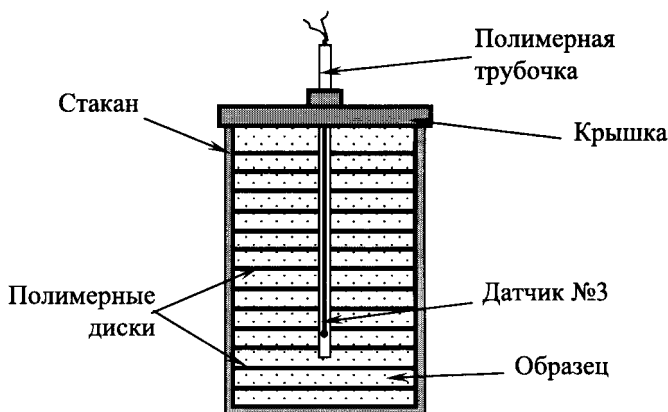


Рис. 3. Схема антиконвекционной вставки, помещенной в стакан с образцом

Коэффициент конвекции при естественной циркуляции в замкнутом пространстве определяется в виде следующей зависимости [3]:

$$\epsilon_k = f(\text{Gr Pr}),$$

где Gr — критерий Грасгофа,

$$\text{Gr} = \frac{\beta g l^3 \Delta t}{\nu^2};$$

Pr — критерий Прандтля, для воды Pr = 7,03 при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Отсутствие влияния конвекции отвечает критериальному условию

$$\text{Gr Pr} < 1000.$$

В опыте с водой без вставки ( $l = 45 \cdot 10^{-3}$  м) получаем:  $\text{Gr Pr} = 2,26 \cdot 10^6$ .

В данном случае значение коэффициента конвекции составило  $\epsilon_k = 4,59$ , что совершенно недопустимо.

В опыте с водой со вставкой ( $l = 2,0 \cdot 10^{-3}$  м) получаем:  $Gr Pr = 1,98 \cdot 10^2$ , т. е. выполняется условие  $Gr Pr < 1000$ , поэтому можно принимать  $\epsilon_k = 1$ . Это означает, что мы можем не учитывать конвекцию и определять теплопроводность жидкости.

Для проверки предварительной оценки влияния конвекции были проведены опыты с дистиллированной водой.

В качестве примера на рис. 4 показаны результаты экспериментального определения теплопроводности воды и льда без использования вставки (кривая 1) и с ее использованием (кривая 2). На рисунке видно, что аппроксимация экспериментальных данных кривой 2 полиномом первой степени в положительной области температур дает значение теплопроводности воды  $\lambda_{эксп} = 0,602$  Вт/(м·К) при  $\lambda_{табл} = 0,597$  Вт/(м·К) [3].

$\lambda_{обр}$ , Вт/(м·К)

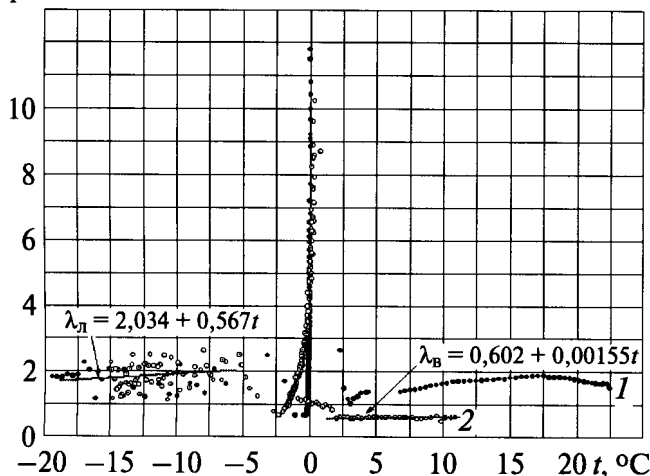


Рис. 4. Зависимость теплопроводности дистиллированной воды от температуры в режиме замораживания: 1 — без вставки; 2 — со вставкой

Таким образом, контрольные опыты с водой показали, что при использовании антиконвекционной щелевой вставки есть возможность определять теплопроводность, а соответственно и температуропроводность растворов сахарозы.

Как уже отмечалось выше, при изучении тепловых свойств образцов фиксировались показания трех датчиков, которые на первичных графиках позволяют проанализировать изменение температуры блока  $t_1(\tau)$ , ядра  $t_2(\tau)$  и центральной части исследуемого образца  $t_3(\tau)$ . С помощью таких графиков в режиме замораживания образца есть возможность оценить температуру его переохлаждения по кривой  $t_3(\tau)$ . Для этого достаточно на кривой  $t_3(\tau)$  определить температуру минимума на участке переохлаждения образца (рис. 5).

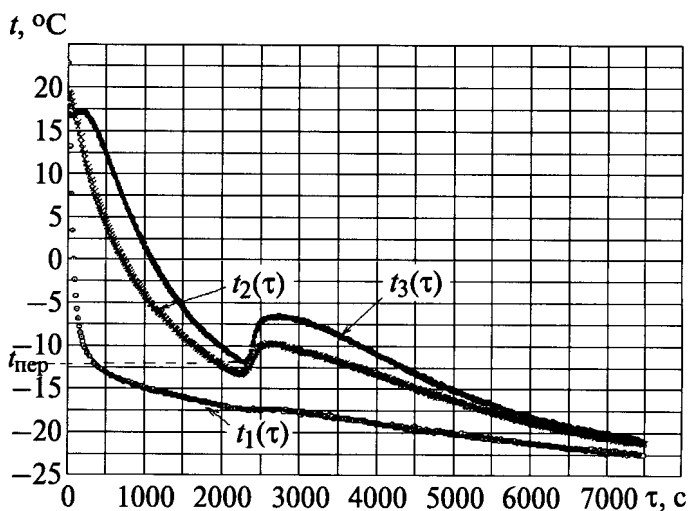


Рис. 5. Изменение температур блока, ядра и центральной зоны образца во времени в опыте с раствором № 4 в режиме замораживания

В качестве примера на рис. 5 и 6 представлены экспериментальные температурные кривые образца раствора № 4 в режимах замораживания и размораживания, соответственно.

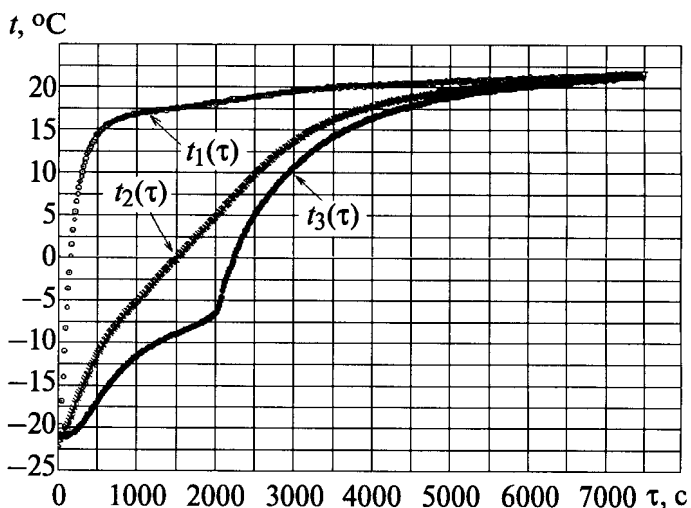


Рис. 6. Изменение температур блока, ядра и центральной зоны образца во времени в опыте с раствором № 4 в режиме размораживания

Ввиду большого объема информации исходные первичные графики для других растворов не приводятся. На рис. 7 и 8 представлены только временные зависимости температур в центре исследуемого раствора в режимах замораживания и размораживания, соответственно, так как именно эти кривые отражают общий характер их замораживания и размораживания.

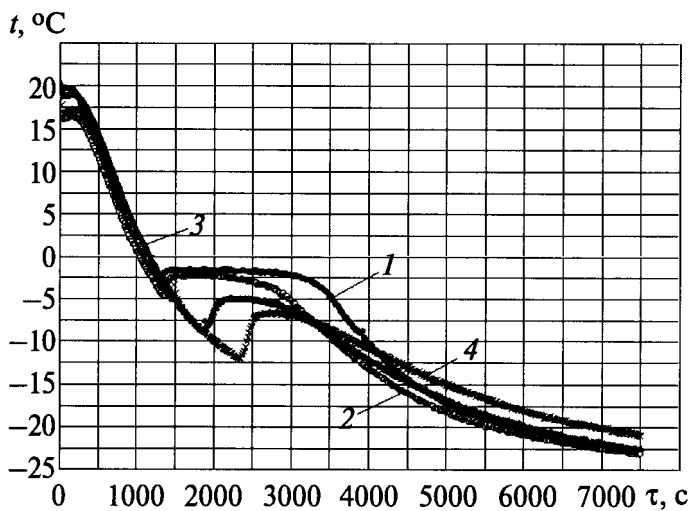


Рис. 7. Временные зависимости температур в центре образца в режиме замораживания:  
 1 — раствор сахарозы с  $N = 15\%$ ;  
 2 — раствор сахарозы с  $N = 33\%$ ;  
 3 — раствор сахарозы с  $N = 60\%$ ;  
 4 — раствор сахарозы с  $N = 75\%$

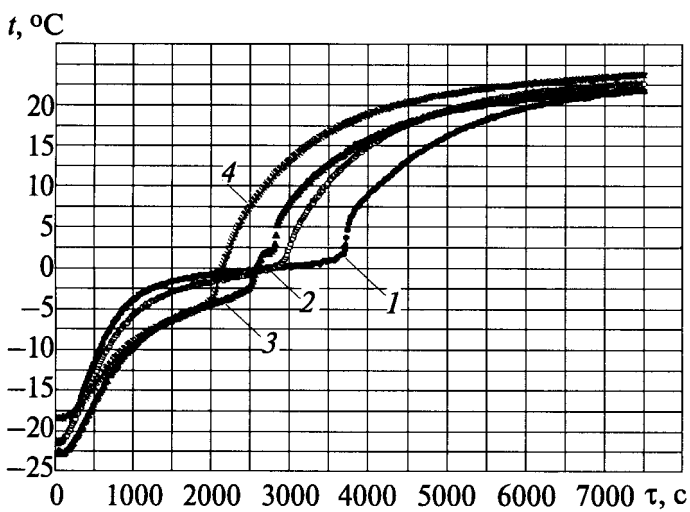


Рис. 8. Временные зависимости температур в центре образца в режиме размораживания:  
 1 — раствор сахарозы с  $N = 15\%$ ;  
 2 — раствор сахарозы с  $N = 33\%$ ;  
 3 — раствор сахарозы с  $N = 60\%$ ;  
 4 — раствор сахарозы с  $N = 75\%$

Из представленных графиков видно, что при увеличении концентрации сахарозы в сиропе их фазовые переходы «вода–лед» опускаются в область более низких отрицательных температур.

Ниже на рисунках графически представлены результаты измерений ТФХ сиропов в условиях их замораживания и размораживания. Для наглядности на некоторых графиках приведены также экспериментальные зависимости ТФХ дистиллированной воды от температуры.

На рис. 9, 10 показаны экспериментально найденные зависимости энтальпии дистиллированной воды и растворов от температуры в режимах замораживания и размораживания. По графику энтальпии в режиме замораживания также удастся определять температуру переохлаждения исследуемого образца так, как показано на рис. 9.

$h_{обр}$ , кДж/кг

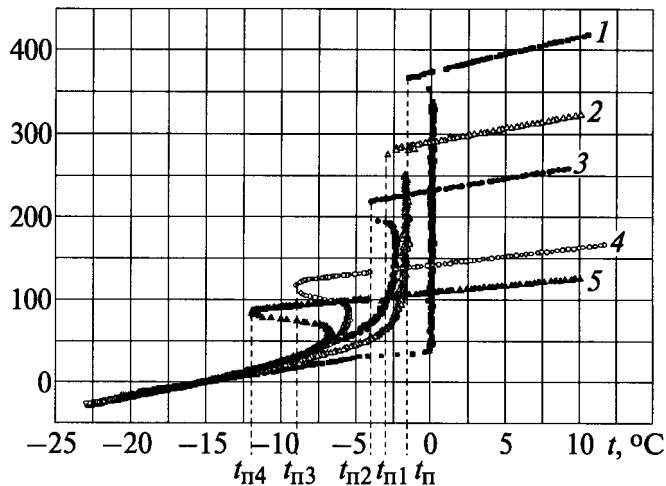


Рис. 9. Зависимость удельной энтальпии исследуемых образцов от температуры в режиме замораживания:

1 — дистиллированная вода; 2 — раствор № 1;  
 3 — раствор № 2; 4 — раствор № 3; 5 — раствор № 4

$h_{обр}$ , кДж/кг

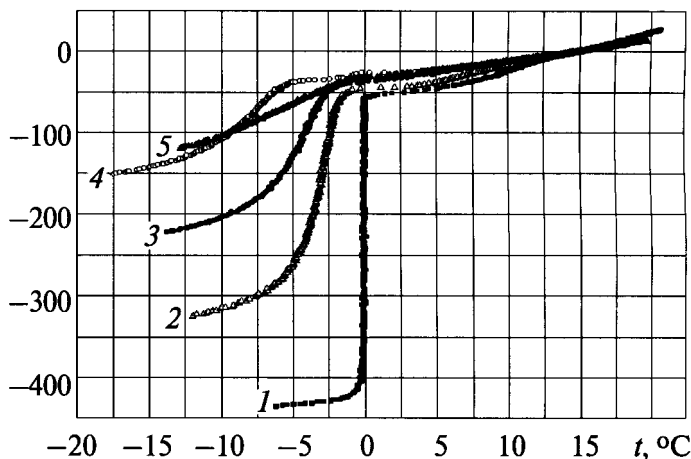


Рис. 10. Зависимость удельной энтальпии исследуемых образцов от температуры в режиме размораживания:

1 — дистиллированная вода; 2 — раствор № 1;  
 3 — раствор № 2; 4 — раствор № 3; 5 — раствор № 4

На рис. 11 представлены экспериментально найденные зависимости эффективной удельной теплоемкости  $c_{эф}(t)$  дистиллированной воды и растворов, с помощью которых удастся определять криоскопические

температуры исследуемых растворов. Криоскопическая температура  $t_{кр}$  отождествляется с температурой максимума на кривой  $c_{эф}(t)$  раствора.

$c_{эф}$ , кДж/(кг·К)

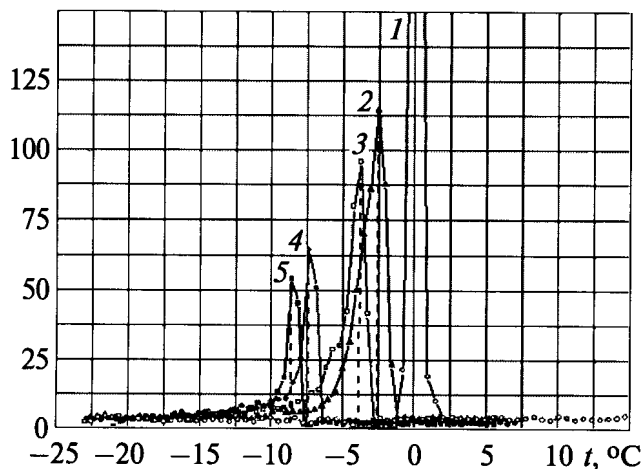


Рис. 11. Зависимость эффективной удельной теплоемкости исследуемых образцов от температуры в режиме замораживания: 1 — дистиллированная вода; 2 — раствор № 1; 3 — раствор № 2; 4 — раствор № 3; 5 — раствор № 4

Результаты анализа температурных кривых энтальпии (см. рис. 9) и эффективной удельной теплоемкости (см. рис. 11) замораживания для всех исследуемых растворов, значения криоскопических температур и температур переохлаждения этих веществ и дистиллированной воды представлены в таблице.

На рис. 12 и 13 показаны экспериментальные кривые зависимости теплопроводности и температуропроводности растворов сахарозы от температуры.

$\lambda_{обр}$ , Вт/(м·К)

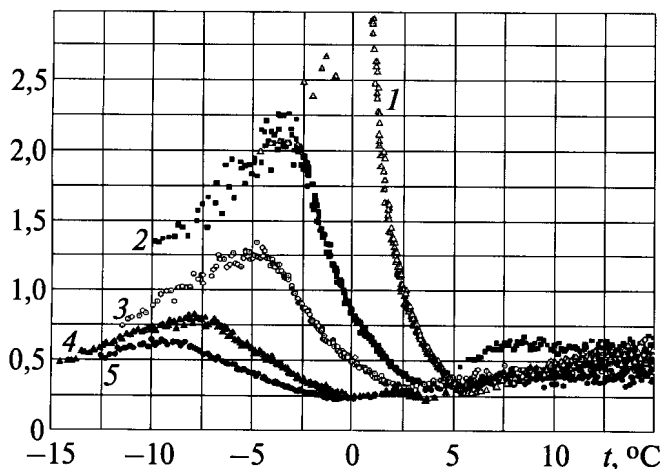


Рис. 12. Зависимость коэффициента теплопроводности исследуемых образцов от температуры в режиме размораживания: 1 — дистиллированная вода; 2 — раствор № 1; 3 — раствор № 2; 4 — раствор № 3; 5 — раствор № 4

$a \cdot 10^7$ , м<sup>2</sup>/с

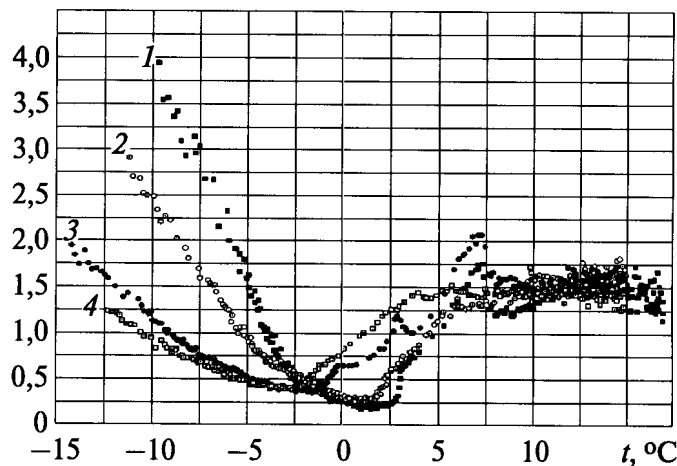


Рис. 13. Зависимость коэффициента температуропроводности исследуемых образцов от температуры в режиме размораживания: 1 — раствор № 1; 2 — раствор № 2; 3 — раствор № 3; 4 — раствор № 4

Полученные результаты были переданы сотрудникам кафедры технологии мясных, рыбных продуктов и консервирования холодом для дальнейшего использования при инженерных расчетах, когда сиропы будут применяться в качестве тепло- и хладоносителей в технологических процессах при размораживании плодов и ягод.

## Выводы

1. Из проведенных измерений следует, что температура начала кристаллизации раствора (криоскопическая температура) однозначно зависит от его концентрации (см. рис. 11, таблица).

2. Во всех растворах, как и в дистиллированной воде, при замораживании отчетливо проявляется переохлаждение (см. рис. 7, 9). На первичном графике раствора № 4 (см. рис. 5) видно, что кристаллизация начинается, когда температура стакана, а следовательно, и температура поверхности раствора опускается значительно ниже 0 °C, а затем резко (в течение нескольких секунд) поднимается на 2–5 К. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации оказывается настолько значительной, что сопровождается не только существенным повышением температуры раствора, но и стакана. Аналогичный эффект наблюдается во всех исследованных растворах.

3. Важно, что в опытах в режиме размораживания аналогичный эффект перегрева как в воде, так и во всех растворах отсутствует. Это означает, что при замораживании водных растворов возникает зона термодинамически неустойчивого состояния, а при размораживании неустойчивость не наблюдается (см. рис. 6, 8, 10).

**Экспериментальные значения температур переохлаждения  
и криоскопических температур исследуемых веществ**

Исследуемое вещество	Концентрация раствора $n, \%$	Значение температуры переохлаждения $t_{п}, ^\circ\text{C}$	Значение криоскопической температуры $t_{кр}, ^\circ\text{C}$
Дистиллированная вода	—	–1,52	0
Раствор № 1	15	–2,86	–2,58
Раствор № 2	33	–3,93	–3,76
Раствор № 3	60	–8,89	–7,41
Раствор № 4	75	–11,9	–8,56

4. Теплопроводность и температуропроводность сиропов с увеличением концентрации сахарозы заметно снижаются, причем как в области положительных, так и отрицательных температур (см. рис. 12, 13).

5. Процесс фазовых превращений в растворах в отличие от чистой воды перестает происходить при фиксированной температуре, а плавно заполняет зону отрицательных температур. Его влияние отчетливо проявляется во всей исследованной области отрицательных температур, т. е. до минус 20 °С.

6. Расширение температурной области кристаллизации воды, находящейся в растворах, очень сильно скачивается при отрицательных температурах. Так, у всех исследованных растворов эффективная удельная теплоемкость даже при температуре от минус 15 до минус 20 °С в несколько раз превышает теплоемкость полностью замороженного раствора (см. рис. 11).

Резкое увеличение эффективной теплоемкости растворов объясняется тем, что тепловой эффект от кристаллизации 1 % воды превышает аналогичный эффект от

теплоемкости воды практически в 80 раз, а льда — примерно в 160 раз [4].

Таким образом, представленные результаты исследований подтверждают, что прибор ИТ-с/ла [1], в основе которого лежит динамический метод измерений, удается применять для исследования ТФХ не только пастообразных и сыпучих влагосодержащих материалов, но и жидкостей.

### Список литературы

1. Платунов Е. С., Баранов И. В., Куслиева (Тамбулатова) Е. В. Автоматизированный прибор для измерений теплофизических характеристик влагосодержащих материалов // Вестник МАХ. 2009. № 3.
2. Кожевников И. Г., Новицкий Л. А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: Справ. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1982.
3. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. — М.: Энергия, 1973.
4. Енохович А. С. Краткий справочник по физике. — М.: Высш. шк., 1968.