

УДК 536.2

Измерение теплофизических характеристик веществ и материалов в области агрегатных, химических и структурных превращений

Канд. техн. наук И. В. БАРАНОВ, канд. техн. наук С. С. ПРОШКИН

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

A technique and equipment based on it are described for complex measurement of thermophysical characteristics of substances in the field of aggregate and chemical transformations. The equipment is designed for measurements both under the conditions of monotonous heating and cooling in the temperature range from -30 to 70 °C.

Фазовые превращения в тонкодисперсных влагосодержащих материалах происходят не только при фиксированной температуре, но и в значительном температурном диапазоне, поскольку влага присутствует в связанном состоянии. Тепловые эффекты фазовых превращений связанной воды являются в основном функциями температуры и практически не зависят от скорости ее изменения. Это дает основания при выборе метода измерений использовать такие тепловые режимы, в которых реализуется управляемый процесс внешнего монотонного нагрева или охлаждения исследуемой пробы материала, органично включающий всю температурную область фазовых превращений.

Проблема измерения теплофизических характеристик (ТФХ) пищевых продуктов по-прежнему остается актуальной. Сложность задачи определяется тем, что пищевые продукты представляют собой сложные тонкодисперсные смеси, в состав которых входят многие компоненты. Значительное содержание воды в них (иногда до 80 %) приводит к тому, что при проведении холодильных процессов ТФХ продуктов значительно изменяются. Это связано с фазовыми переходами, которые в продуктах протекают сложнее, чем в чистой воде.

При измерении равновесных характеристик наибольшее распространение получили методы: смешения, импульсного и непрерывного адиабатного нагрева. Широко известные в пищевой технологии методы регулярного и монотонного режима, разрабатываемые школой Г.М. Кондратьева, при измерениях в температурной области фазовых превращений практически не использовались, так как нуждались в дополнительном теоретическом обобщении. Хотя именно эти методы позволяют получать весь комплекс ТФХ с достаточной степенью точности.

На основе метода регулярного монотонного режима, обобщенного на случай сугубо нелинейных ТФХ мате-

риалов, на кафедре физики СПбГУНиПТ был разработан метод и на его основе создана аппаратура для комплексного измерения равновесных ТФХ веществ в области агрегатных, структурных и химических превращений. В состав установки входят: микрокалориметр свободного нагрева (охлаждения) для исследования кинетики фазовых превращений, энталпии $h(t)$, эффективной $c_{\text{эф}}(t)$ и истинной $c(t)$ теплоемкостей; специальное электронно-вычислительное устройство (контроллер), с помощью которого автоматизирована процедура проведения опыта; морозильная камера, которая обеспечивает терmostатирование в диапазоне от температуры окружающей среды до -30°C с точностью до 1°C . Аппаратура рассчитана на измерения как в условиях монотонного нагрева, так и охлаждения в диапазоне температур от -30 до $+70^{\circ}\text{C}$.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта администрации Санкт-Петербурга.

Физические основы способа измерений. В условиях принудительного охлаждения и нагрева влагосодержащих веществ, когда захватывается область температур кристаллизации, проявляются интенсивные обратимые тепловые эффекты фазовых превращений связанной влаги. Они действуют внутри образцов как объемные тепловые источники или стоки, интенсивность которых в нестационарных условиях оказывается сложной функцией температуры. Внешне они проявляются как увеличение теплоемкости основных компонентов продукта. Эти внутренние тепловые источники и стоки непосредственно влияют на энталпию, температурное поле и, как следствие, на тепловой режим обработки продукта на всех этапах его охлаждения и нагрева.

С учетом сказанного нестационарное уравнение теплопроводности для пищевых продуктов в области кристаллизации связанной воды приобретает сугубо нелинейный вид [1]

$$\operatorname{div}[\lambda(t) \operatorname{grad} t] = [c(t) + w(t)] \rho \frac{\partial t}{\partial \tau}, \quad (1)$$

где $t = t(x, y, z, \tau)$ – температурное поле образца;

$\lambda(t)$ – коэффициент теплопроводности;

$c(t)$ – удельная теплоемкость однофазных компонентов продукта;

$w(t) = dh_{\text{фп}}(t)/dt$ – температурная производная удельной энталпии $h_{\text{фп}}(t)$ фазовых превращений в продукте.

Она характеризует плотность температурного распределения интегральной удельной теплоты плавления $q_{\text{пл}}$, находящейся в продукте воды и функционально связана с $q_{\text{пл}}$ соотношением

$$q_{\text{пл}} = \int w(t) dt, \quad (2)$$

если интегрирование осуществляется по всей температурной области кристаллизации связанной воды. Заметим, что в работе [2] величина $w(t)$ названа теплотой фазового перехода, хотя имеет размерность удельной теплоемкости. В связи с этим, чтобы избежать в дальнейшем терминологических недоразумений, условимся называть ее дифференциальной теплотой плавления, чтобы не путать с интегральной теплотой плавления и удельной теплоемкостью.

Проинтегрируем уравнение (1) по всему объему V исследуемого образца. После интегрирования левая часть уравнения в соответствии с известной теоремой Гаусса – Остроградского определяет полный тепловой поток $Q(\tau)$, который поступает к образцу извне через наружную поверхность. Следовательно, вместо уравнения (1) появляется возможность записать уравнение теплового баланса образца с внешним тепловым источником

$$Q(\tau) = \int_V (c + w) \rho \frac{\partial t}{\partial \tau} dV, \quad (3)$$

где ρ – плотность образца.

Уравнение (3) существенно упрощается, если образец однороден, а опыт проводится в условиях, при которых температурное поле образца сохраняется равномерным во всем его объеме. В этом случае подынтегральная функция, становясь однозначной функцией температуры, перестает зависеть от координат (объема) и уравнение (3) приобретает вид

$$Q(\tau) = [c(t) + w(t)] \rho V \frac{\partial t}{\partial \tau}. \quad (4)$$

Это уравнение служит теоретической основой предлагаемого способа исследования тепловых и влажностных характеристик пищевых продуктов в широкой области температур, включая область кристаллизации связанной влаги.

Предварительный анализ показал, что при различных режимах замораживания или оттаивания продуктов допустимая неравномерность температурного поля не должна превышать нескольких долей Кельвина. Практически это означает, что измерения должны производиться на образцах малых размеров, так как только в этом случае удается значительно интенсифицировать внешние тепловые воздействия на образец и снижать длительность опыта до 20...30 мин, сохранив достаточно равномерное температурное поле внутри образца. Исследования пищевых продуктов (мясо, молоко, картофель и др.) [3] показали, что при такой длительности опыта влиянием тепловых эффектов, обусловленных химическими и структурными превращениями в образце, можно пренебречь, а определяющими становятся тепловые эффекты фазовых превращений связанной воды, являющиеся однозначными функциями температуры. Благодаря этому для характеристики тепловых свойств пищевых продуктов в области кристаллизации часто ограничиваются понятием эффективной теплоемкости $c_{\text{эфф}}(t) = c(t) + w(t)$. Однако наряду с ней в предлагаемом способе рассмотрена возможность выделения из $c_{\text{эфф}}(t)$ обеих ее составляющих: истинной удельной теплоемкости исходных компонентов продукта $c(t)$ и дифференциальной теплоты плавления связанной воды $w(t)$. Это позволило существенно расширить круг измеряемых в опыте характеристик продукта.

Схема измерительного устройства. Схема тепловой ячейки измерительного устройства показана на рис. 1. В центральной зоне массивного металлического блока 1 имеется цилиндрическая полость с плотно вставленным в нее стаканом 2 из пенопласта. Внутрь стакана 2 непосредственно перед опытом вставляется специальная металлическая кювета 3, глухие отверстия которой заполнены исследуемым продуктом 4 и плотно прикрыты сверху металлической крышкой 5. Кювета при этом оказывается плотно надетой на тонкостенный металлический капилляр 6, внутри которого вмонтирован микротермистор. Пенопластовый стакан

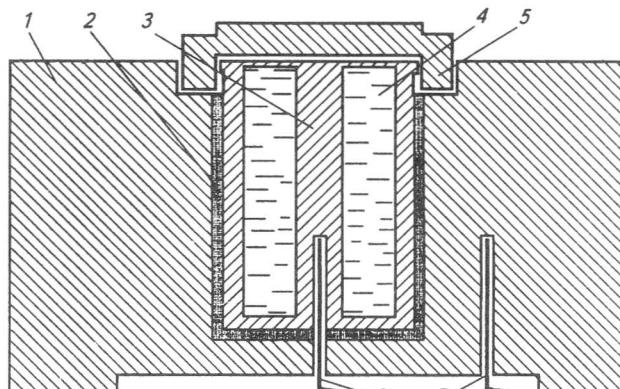


Рис. 1. Схема тепловой ячейки микрокалориметра

2, обладая малой собственной теплоемкостью, выполняет две функции: обеспечивает заданный режим теплообмена кюветы 3 с блоком 1 и одновременно служит рабочим слоем термометра, перепад температуры на котором однозначно определяет проникающий через него тепловой поток $Q(\tau)$. Стакан как термометр в опытах калибруют с помощью специальной кюветы, изготовленной из металла с хорошо изученной теплоемкостью. Микротермистор 7 измеряет температуру блока $t_6(\tau)$.

Тепловая ячейка может использоваться для измерений как в режиме оттаивания, так и замораживания образца. Если опыт ставится в режиме оттаивания образца, то блок ячейки может иметь комнатную температуру, а заполненная продуктом кювета перед опытом охлаждается любым способом (например, в морозильной камере или в жидким азоте) до заданного нижнего уровня температуры. Затем подготовленную к опыту кювету быстро надевают на капилляр 6 и она начинает разогреваться тепловым потоком $Q(\tau)$, поступающим к ней от блока через пенопластовый стакан 2.

Важной частью предлагаемого измерительного устройства является специальное электронно-вычислительное устройство (контроллер). Контроллер регистрирует с заданным временным шагом (1 ... 20 с) показания микротермисторов 6 и 7, создавая необходимый массив экспериментальных точек, отражающих температуры кюветы $t(\tau)$ и блока $t_6(\tau)$. Абсолютная погрешность измерения температур составляет 0,03 °C.

В режиме замораживания блок тепловой ячейки размещают в морозильной камере с температурой -30 °C, а кювету с образцом перед опытом выдерживают при заданной верхней температуре, например, комнатной. Как и в первом случае, контроллер создает необходимый массив экспериментальных точек, отражающих кривые изменения температур $t(\tau)$ и $t_6(\tau)$.

Экспериментальная информация о температурных

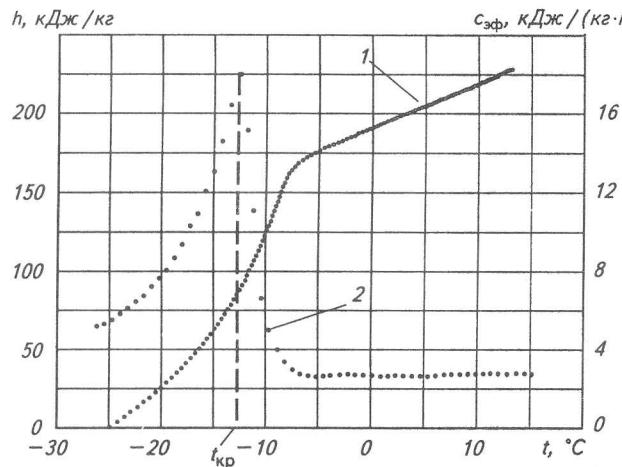


Рис. 2. Температурные зависимости удельной энталпии (1) и эффективной теплоемкости (2) раствора CaCl_2 , полученные в режиме оттаивания

кривых $t(\tau)$ и $t_6(\tau)$ в дальнейшем используется для расчета удельной энталпии изучаемого продукта $h(t)$ как функции температуры.

Энталпия $h(t, t_0)$. Исходная формула для расчета изменений энталпии образца в опыте имеет вид

$$h[t(\tau), t_0] = \frac{1}{M} \left\{ \int_0^{\tau} K(t, t_6)[t(\tau) - t_6(\tau)] dt - C_k(t)[t(\tau) - t_0] \right\}, \quad (5)$$

где M – масса исследуемого продукта;

$t(\tau)$ – текущая температура кюветы и образца;

$t_0 = t(0)$ – начальная температура образца в опыте;

$K(t, t_6)$ – тепловая проводимость пенопластового стакана (термометра);

$C_k(t)$ – полная теплоемкость пустой кюветы.

Эмпирические функции $K(t, t_6)$ и $C_k(t)$ являются постоянными ячейки. Для их определения используются два градуировочных опыта: один – с пустой кюветой, а второй – с дистиллированной водой в качестве образца.

На рис. 2 представлена полученная в режиме оттаивания температурная зависимость удельной энталпии раствора CaCl_2 (кривая 1).

Эффективная теплоемкость $c_{\text{эф}}(t)$. Представляет интерес при выборе оптимальных технологических режимов нагрева и охлаждения продуктов. Исходная формула для расчета эффективной теплоемкости имеет вид

$$c_{\text{эф}}(t) = \frac{d}{dt} h(t, t_0). \quad (6)$$

Полученная таким образом температурная зависимость эффективной удельной теплоемкости раствора CaCl_2 приведена на рис. 2 (кривая 2).

Криоскопическая температура $t_{\text{кр}}$ отождествляется с температурой максимума на кривой эффективной теплоемкости $c_{\text{эф}}(t)$ продукта (см. рис. 2).

Интегральная теплота плавления $q_{\text{пл}}$ и энталпия фазовых превращений связанный воды $h_{\text{Фп}}(t)$. Для большинства влагосодержащих материалов теплоемкость вне зоны фазовых превращений слабо зависит от температуры. В связи с этим предлагается аппроксимировать соответствующие участки прямыми линиями $h_1(t)$, $h_2(t)$ и экстраполировать каждую из них до криоскопической температуры $t_{\text{кр}}$ (пунктирные прямые на рис. 3). По этим прямым возможно, во-первых, вычислить интегральную удельную теплоту плавления $q_{\text{пл}}$ продукта и, во-вторых, выделить из энталпии продукта энталпию фазовых превращений $h_{\text{Фп}}(t)$, которые рассчитывают по соотношениям

$$q_{\text{пл}} = h_2(t_{\text{кр}}) - h_1(t_{\text{кр}}); \quad (7)$$

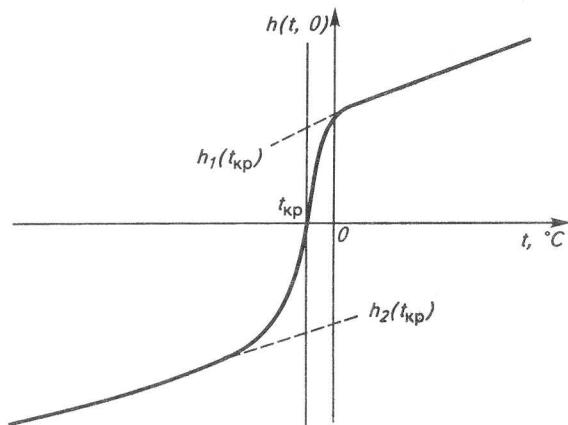


Рис. 3. Зависимость энталпии от температуры

$$\begin{aligned} h_{\phi\pi}(t < t_{kp}) &= h(t) - h_1(t); \\ h_{\phi\pi}(t > t_{kp}) &= h(t) - h_2(t) - q_{pl}. \end{aligned} \quad (8)$$

Дифференциальная теплота плавления $w(t)$ связанный воды может быть определена дифференцированием соотношений (8) по температуре

$$w(t) = \frac{d h_{\phi\pi}(t)}{dt}. \quad (9)$$

Исходное влагосодержание продукта $u_{исх}$. Согласно определению влагосодержание продукта в общем случае вычисляется по формуле

$$u = \frac{M_b}{M - M_b}, \quad (10)$$

где M – полная масса образца;

M_b – масса воды в образце;

$M - M_b$ – масса твердых (сухих) компонентов в образце.

Полученная в опыте экспериментальная информация позволяет определять $u_{исх}$ двумя способами. В первом из них полная масса содержащейся в образце воды вычисляется по найденной в опыте удельной интегральной теплоте плавления q_{pl} , которая отнесена в (7) к полной массе M образца. Следовательно, для расчета исходного влагосодержания в образце справедливо соотношение

$$u_{исх} = \frac{q_{pl}}{q_{pl} - q_{pl}}, \quad (11)$$

где q_{pl} – удельная теплота плавления дистиллированной воды.

Во втором способе $u_{исх}$ определяют через экспериментально найденное значение удельной теплоемкости c продукта на правом участке кривой $c_{\phi\pi}(t)$, когда образец полностью разморожен (см. рис. 2, кривая 2). Расчетная формула имеет вид

$$u_{исх} = \frac{c - c_c}{c_b - c_c}, \quad (12)$$

где c_b – удельная теплоемкость дистиллированной воды вблизи комнатной температуры;
 c_c – удельная теплоемкость полностью высушенного продукта (значения ее для каждой группы продуктов обычно хорошо известны или определяют экспериментально).

Влагосодержание $u(t)$ на различных уровнях температуры в области кристаллизации связанный воды. Для его расчета можно воспользоваться найденной выше температурной зависимостью удельной энталпии фазовых превращений связанный воды $h_{\phi\pi}(t)$ по соотношению (8). Значения $h_{\phi\pi}(t)$ отнесены в (8) к полной массе образца, поэтому влагосодержание $u(t)$ можно определять с помощью соотношения

$$u(t) = \frac{h_{\phi\pi}(t)}{q_{pl} - h_{\phi\pi}(t)}. \quad (13)$$

Доля невымороженной воды $w_{hb}(t)$ на различных уровнях температуры, определяемая от общей массы продукта, может быть вычислена по формуле

$$W_{hb}(t) = \frac{h_{\phi\pi}(t)}{q_{pl}}. \quad (14)$$

Таким образом, используя небольшие количества пищевых продуктов, с помощью рассмотренного метода и устройства можно определить за 20 – 30 мин комплекс тепловых характеристик.

Следует отметить, что применяемые в настоящей работе приемы решения нелинейных задач теплопроводности позволяют разработать методы и устройства, предназначенные для определения переносных ТФХ влагосодержащих материалов.

Полученные нами теоретические и практические результаты могут быть полезными для определения удельной теплоемкости и энталпии тонкодисперсных влагосодержащих материалов в условиях их замораживания и размораживания; при проектировании аналогичных теплоизмерительных установок для изучения тепловых и влажностных свойств влагосодержащих материалов; при автоматизации теплофизических приборов и установок.

Список литературы

1. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров; Под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1986.
2. Теплофизические характеристики пищевых продуктов и материалов / Под ред. А.С. Гинзбурга. – М.: Пищевая промышленность, 1975.
3. Баранов И.В., Платунов Е.С., Самолетов В.А. К вопросу измерений кинетики фазовых превращений в пищевых продуктах // Проблемы теплофизики и теплообмена в холодильной технике: Межвуз. сб. науч. трудов. – СПб.: СПБГАХПТ, 1994.