



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 55621

(13) A

(51) 7 G01N30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ АДСОРБЦІЇ ПОРИСТИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

1

2

(21) 2002010439

(22) 17 01 2002

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. №4, 2003р

(72) Захаренко Віталій Олександрович

(73) Харківська державна академія технологій та організації харчування

(57) Спосіб визначення теплоти адсорбції пористих продуктів, який передбачає визначення тангенса кута нахилу прямої (ізотери) по залежності між рівноважним тиском  $\phi$  і оберненою температурою  $1/T$ , для чого експериментально визначають ізотерму сорбції при кімнатній температурі  $T_1=293$  К, який відрізняється тим, що ізотерму для іншої температури  $T_2=313$  К розраховують, для чого представляють ізотерму при кімнатній температурі у вигляді

$$U = U_0 \exp \left( - \frac{a_{293} \ln r + b_{293}}{r} \right),$$

складають три рівняння при різних  $\phi$  і знаходять  $U_0$ ,  $a_{293}$ ,  $b_{293}$ , складають два рівняння при різних  $\phi$  і одержують  $a_{313}$ ,  $b_{313}$ , визначають мінімальний радіус пор при відносній вологості повітря  $\phi$  за формулою

$$r_0 = a_{293} \ln r_{293} + b_{293}$$

максимальний радіус капілярів, що заповнюються вологою при температурі  $T_2=313$ , за формулою

$$r_2 = \exp \frac{r_{0293} - b_{313}}{a_{313}}$$

і теплоту адсорбції при відносній вологості повітря  $\phi$  за формулою

$$Q_\phi = \frac{(T_2 r_2 - T_1 r_1) R T_1 \ln \phi}{(T_2 - T_1) r_2},$$

де  $U$  - вологовміст продукту при відносній вологості повітря  $\phi$ ,

$U_0$  - максимальне гігроскопічне значення продукту при  $\phi = 1$ ,

$a_{293}$ ,  $b_{293}$  - сталі ізотерми при  $T=293$ К,

$r$  - поточний радіус,

$r_0$  - мінімальний радіус капілярів, що заповнюються вологою при відносній вологості повітря  $\phi$  (для ізотерм  $r_{0293} = r_{0313}$ ),

$r_2$  - максимальний радіус мікрокапілярів, які заповнюються за рахунок сорбції водяної пари при відносній вологості повітря  $\phi$  і температурі  $T_2=313$ К,

$a_{313}$ ,  $b_{313}$  - сталі ізотерми при  $T=313$ К,

$r_1$  - максимальний радіус мікрокапілярів, які заповнюються за рахунок сорбції водяної пари при відносній вологості повітря  $\phi$  і температурі  $T_1=293$ К, останній знаходять за формулою Томсона (Кельвіна)

$$r_1 = \frac{2\sigma V}{RT \ln \phi},$$

де  $R$  - газова стала (8,31 Дж/моль К),

$\sigma$  - поверхневий натяг води,

$V$  - молярний об'єм водяної пари

Винахід відноситься до методів визначення теплоти сорбції або теплоти випаровування води із пористого матеріалу(продукту)

Загальні теплові витрати на вилучення вологи з продукту - повна теплота адсорбції  $Q$  - складається із питомої теплоти випаровування вільної води  $r$ , теплоти, витраченої на подолання енергії зв'язку  $L$  та теплоти, витраченої на подолання ентальпійного зв'язку ( $TdS$ )

$$Q = r + L + TdS \quad (1)$$

Теплоту адсорбції знаходять, використовуючи відоме рівняння Клапейрона-Клаузіуса, яке відносно ізотерм сорбції має вигляд [1]

$$\phi = P/P_H = \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

де  $\phi$  - рівноважний(відносний) тиск водяної пари в повітрі,

$P$  - тиск водяної пари над пористим продуктом, який має деяку вологість,

$P_H$  - тиск насиченої пари над відкритою поверхнею води при деякій температурі

(13) A

(11) 55621

(19) UA

Відповідно до цієї формули, величину ізотермічної теплоти адсорбції  $Q$  визначають за нахилом прямої лінії (ізостери), яка описує залежність між рівноважним тиском  $\phi$  та зворотною температурою  $1/T$ . Для знаходження ізостери необхідно експериментально знайти декілька ізотерм сорбції - мінімум дві - одну при кімнатній температурі ( $T = 293\text{K}$ ), а іншу при більш високій - ( $T = 313\text{K}$ ). Тоді теплота сорбції, при відносній вологості повітря  $\phi$ , визначається тангенсом кута нахилу ізостери, або за формулою [1]

$$Q_{\phi} = \frac{(T_2 r_2 - T_1 r_1) R T_1 \ln \phi}{(T_2 - T_1) r_2} \quad (3)$$

де  $r_1$  - максимальний радіус капіляра, який заповнюється при  $T = 293\text{K}$ , його знаходять по формулі Томсона (Кельвіна) при відносній вологості повітря  $\phi$

$$r_1 = \frac{2 \sigma V}{R T \ln \phi} \quad (4)$$

$r_2$  - максимальний радіус капіляра, що заповнюється при температурі  $313\text{K}$  і відносній вологості повітря  $\phi$ , його визначають із діаграм двох ізотерм при температурах  $T_1$  і  $T_2$

$R$  - газова стала,  $\sigma$  - поверхневий натяг води,  $V$  - молярний об'єм водяної пари. Для експериментального визначення ізотерм сорбції використовують статичний (ексикаторний) метод, тобто зразки, висушені до сталої маси, розміщують в ексикаторах з різною відносною вологістю повітря, і, зважуванням на аналітичних терезах, визначають рівноважний вміст вологи в зразках [1]

Недоліком способу є експериментальне визначення ізотерм сорбції при більш високій температурі, що потребує використання термостатичної шафи та часу, для встановлення рівноважного вмісту вологи в зразках, який інколи сягає декілька тижнів

Метою винаходу є знаходження ізотерми сорбції при більш високій температурі ( $T = 313\text{K}$ ) розрахунковим шляхом, використовуючи експериментальну ізотерму при кімнатній температурі ( $T =$

$293\text{K}$ ). Це досягається тим, що ізотерму сорбції при  $T = 293\text{K}$  описують аналітично за допомогою формули

$$U = U_0 \exp \left( - \frac{a_{293} \ln r + b_{293}}{r} \right) \quad (5)$$

де  $U_0$  - гігроскопічність зразка,

$U$  - рівноважний вологовміст при відносній вологості повітря  $\phi$ ,

$r$  - максимальний радіус капілярів, який може бути заповнений при відносній вологості повітря  $\phi$  (його визначають по формулі Томсона),

$a_{293}$ ,  $b_{293}$  - сталі, які залежать від пористості продукту і температури

Для знаходження параметрів  $U_0$ ,  $a_{293}$ ,  $b_{293}$  складають три рівняння при різних  $\phi$  (наприклад, при  $\phi = 0,2$ ,  $\phi = 0,6$ ,  $\phi = 0,9$ ) і їхній розв'язок дає значення цих сталих

Для знаходження сталих  $a_{313}$  і  $b_{313}$  при температурі  $313\text{K}$ , виходять із того, що відношення  $U/U_0$  стала величина для різних температур. А тому складають два рівняння для різних  $\phi$  (наприклад, для  $\phi = 0,2$  і  $\phi = 0,4$ ) і визначають  $a_{293}$ ,  $b_{293}$

Для знаходження  $U_{0313}$  - гігроскопічного вологовмісту при температурі  $313\text{K}$ , використовують ті обставини, що ізостера характеризується однако-вим вологовмістом при різних температурах, а тому мінімальний радіус пор  $r_0$  має однако-ве значення при різних температурах  $r_{0293} = r_{0313}$ , так як він визначається тільки вологовмістом. Міні-мальний радіус пор визначається, як  $r_0 = a \ln r + b$ , а тому можна записати  $r_{0293} = a_{313} \ln r_2 + b$ . Звідси знаходимо

$$r_2 = \exp \frac{r_{0293} - b_{313}}{a_{313}} \quad (6)$$

Приклад 1. Досліджувалась паста, виготовлена на основі моркви. Для  $T = 293\text{K}$  ексікаторним методом були одержані результати по рівноважному вологовмісту  $U$  для різних відносних вологостей повітря  $\phi$ , дані дослідження наведені в Таблиці 1

Таблиця 1

$\phi$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$U$	0,024 (0,024)	0,031 (0,030)	0,041 (0,040)	0,055 (0,053)	0,073 (0,071)	0,101 (0,100)	0,136 (0,144)	0,213 (0,213)

Записуємо три рівняння і визначаємо  $a_{293}$ ,  $b_{293}$  і  $U_0$

$$\phi = 0,2 \quad \ln 0,024 = \ln U_0 - \frac{a_{293}(-0,401) + b_{293}}{0,669}$$

$$\phi = 0,6 \quad \ln 0,073 = \ln U_0 - \frac{a_{293}0,748 + b_{293}}{2,114}$$

$$\phi = 0,9 \quad \ln 0,213 = \ln U_0 - \frac{a_{293}2,329 + b_{293}}{10,27}$$

Розв'язок рівнянь дає  $a_{293} = 1,404$ ,  $b_{293} = 2,40$ ,  $U_0 = 0,373$ ,

Знаходимо  $a_{313}$  і  $b_{313}$ . Для цього складаємо рівняння при

$$\phi = 0,3 \quad \ln \frac{0,0305}{0,373} = - \frac{(-0,173)a_{313} + b_{313}}{0,841}$$

$$\phi = 0,5 \quad \ln \frac{0,0536}{0,373} = - \frac{0,375a_{313} + b_{313}}{1,456}$$

Розв'язок цих рівнянь дає  $a_{313} = 1,35$ ,  $b_{313} = 2,37$ . Для збільшення точності складаємо ще рівняння при других  $\phi$

$$\phi = 0,6 \quad \ln \frac{0,073}{0,373} = - \frac{0,682a_{313} + b_{313}}{1,979}$$

$$\phi = 0,8 \quad \ln \frac{0,144}{0,373} = - \frac{1,51a_{313} + b_{313}}{4,527}$$

Розв'язок цих рівнянь дає  $a_{313} = 316$ ,  $b_{313} = 2,48$ . Середнє арифметичне цих параметрів становить  $a_{0313} = 1,33$ ,  $b_{0313} = 2,42$ ,

Знаходимо мінімальний радіус пор при  $\phi = 0,6$ ,

він має однакове значення для різних температур, так як визначається вологовмістом зразка, який для ізостери є сталою величиною  $r_{0293} = a_{293} \ln r_{293} + b_{293} = 1,404 \cdot 0,748 + 2,4 = 3,45$

За формулою (5) знаходимо максимальний радіус пор  $r_2$ , який буде заповнений при  $\phi = 0,6$ ,

$$r_2 = \exp \frac{r_{0293} - b_{313}}{a_{313}} = \exp \frac{3,45 - 2,423}{1,33} = 2,17$$

За формулою (3) знаходимо теплоту сорбції  $Q$

при  $\phi = 0,6$ ,

$$Q = \frac{(313 \cdot 2,17 - 293 \cdot 2,11) \cdot 8,31 \cdot 293 \ln 0,6}{(313 - 293) \cdot 2,17} = 0,17 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 956 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$$

Аналогічно знаходяться величини теплоти сорбції і при інших значеннях  $\phi$

Приклад 2 Після зберігання пасти протягом 3-х місяців одержали такі дані для ізотерми при  $T = 293\text{K}$

Таблиця 2

$\phi$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$U$	0,0165 (0,0162)	0,030 (0,028)	0,045 (0,042)	0,062 (0,062)	0,082 (0,086)	0,107 (0,107)	0,150 (0,160)	0,218 (0,218)

Записуємо три рівняння і визначаємо  $a_{293}$ ,  $b_{293}$  і  $U_0$

$$\phi = 0,5 \quad \ln 0,062 = \ln U_0 - \frac{a_{293} 0,442 + b_{293}}{1,556}$$

$$\phi = 0,7 \quad \ln 0,107 = \ln U_0 - \frac{a_{293} 1,108 + b_{293}}{3,029}$$

$$\phi = 0,9 \quad \ln 0,218 = \ln U_0 - \frac{a_{293} 2,329 + b_{293}}{10,27}$$

Розв'язок рівнянь дає  $a_{293} = 0,647$ ,  $b_{293} = 2,24$ ,  $U_0 = 0,313$

Знаходимо  $a_{313}$  і  $b_{313}$  Для цього складаємо рівняння при

$$\phi = 0,6 \quad \ln \frac{0,086}{0,313} = - \frac{0,682 a_{313} + b_{313}}{1,979}$$

$$\phi = 0,8 \quad \ln \frac{0,16}{0,313} = - \frac{1,51 a_{313} + b_{313}}{4,527}$$

Розв'язок цих рівнянь дає  $a_{313} = 0,58$ ,  $b_{313} =$

2,16,

Знаходимо мінімальний радіус пор при  $\phi = 0,6$ ,  $r_0 = a_{293} \ln r_{293} + b_{293} = 0,647 \cdot 0,748 + 2,24 = 2,724$

За формулою (5) знаходимо максимальний радіус пор  $r_2$ , який буде заповнений при  $\phi = 0,6$

$$r_2 = \exp \frac{r_{0293} - b_{313}}{a_{313}} = \exp \frac{2,724 - 2,16}{0,58} = 2,642$$

За формулою (3) знаходимо теплоту сорбції  $Q$  при  $\phi = 0,6$ ,

$$Q = \frac{(313 \cdot 2,642 - 2,114 \cdot 2,93) \cdot 8,31 \cdot 293 \ln 0,6}{(313 - 293) \cdot 2,642} = 0,49 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 2672 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$$

Аналогічно знаходяться величини теплоти сорбції і при інших значеннях  $\phi$

Література

1 Гинзбург А. С., Савина И. М. Массовлагодобные характеристики пищевых продуктов - М. Легкая и пищевая пром-сть, 1982 - С. 32 - 37, 103 - 108