Національна академія наук України
Інститут технічної теплофізики

На правах рукопису

ДМИТРЕНКО НАТАЛІЯ ВІТАЛІЇВНА

УДК 536.6 : 664.8.047

ВПЛИВ СТАНУ ВОДИ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОЦЕС СУШІННЯ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
Михайлик Вячеслав Аврамович
кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2016

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, одиниць і скорочень 5
Вступ 7
Розділ 1. Сучасні уявлення щодо стану води в рослинній сировини і його впливу на теплофізичні властивості та процес сушіння сировини 14
1.1. Сучасні уявлення щодо видів та механізмів зв'язування води в рослинних тканинах 14
1.2. Сучасні уявлення щодо стану води в рослинних матеріалах та його зміни під час сушіння 23
1.3. Сучасні уявлення щодо впливу води на теплофізичні властивості рослинних матеріалів 34
Невирішені проблеми та завдання дослідження 42
Розділ 2. Експериментальні установки і методики проведення досліджень 44
2.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення стану води в рослинних тканинах та його похибка 44
2.1.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення стану води в рослинних тканинах 44
2.1.2. Похибка визначення стану води в рослинних тканинах за допомогою приладу і методу диференціальної сканувальної калориметрії 49
2.2 Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин та його похибка 54
2.2.1. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин 54
2.2.2. Похибка визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин за допомогою приладу і методу синхронного теплового аналізу 61
2.3. Прилади і методи калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин та їх похибка 65
2.3.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин та його похибка 65

2.3.1.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин 65
2.3.1.2. Похибка визначення теплоємності рослинних тканин за допомогою приладу і методу диференціальної сканувальної калориметрії 68
2.3.2. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоємності рослинних тканин та його похибка 71
2.3.2.1. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоємності рослинних тканин 71
2.3.2.2. Похибка визначення теплоємності рослинних тканин за допомогою приладу і методу синхронного теплового аналізу 74
Висновки до розділу 2 77
Розділ 3. Дослідження стану води в рослинних тканинах і його впливу на теплоту випаровування води та теплоємність рослинних тканин 78
3.1. Дослідження змін в стані води в рослинних тканинах при сушінні 78
3.2. Дослідження впливу стану води в рослинних тканинах на теплоту її випаровування 90
3.3. Дослідження впливу стану води на теплоємність рослинних тканин..... 101
Висновки до розділу 3 110
Розділ 4. Теоретичний аналіз результатів визначення стану води в рослинних тканинах та їх теплофізичних властивостей 112
4.1. Аналіз результатів визначення стану води в рослинних тканинах 112
4.2. Аналіз результатів визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин 119
4.3. Аналіз результатів визначення теплоємності рослинних тканин 126
Висновки до розділу 4 135
Розділ 5. Використання отриманих результатів при аналізі та теплових розрахунках процесу сушіння 137
5.1. Впливу хімічного складу рослинних тканин на стан води в них, теплоту її випаровування та питому теплоємність рослинних тканин 137
5.2. Вплив стану води в рослинних тканинах на кінетику їх сушіння 143

5.3. Визначення критерію Ребіндера теплової ефективності сушіння рослинних тканин 152
Висновки до розділу 5 161
Загальні висновки 163
Список використаних джерел 166
Додаток А 184

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

b - температурний коефіцієнт сушіння, К;

c – питома теплоємність, кДж/(кг·К);

d – вологовміст повітря, г/кг сух.;

E – енергія, кДж;

ΔH – ентальпія плавлення, кДж/кг;

h – товщина, м;

g – коефіцієнт при законі розподілу похибок;

k – безрозмірний коефіцієнт;

$\tilde{M}$ – математичне очікування отриманої величини, %;

m – маса, кг;

p – тиск, мм рт. ст.;

p/p_s – відносний тиск;

Q – кількість теплоти, кДж;

q – питомі витрати теплоти, кДж/кг;

n – частина сухої речовини в матеріалі;

R – радіус капілярів, м;

Rb – критерий Ребіндера;

r – питома теплота випаровування, кДж/кг;

s – площа під піком плавлення на ДСК-кривій, мВ·с;

T – температура, К;

t – температура, °С;

U – напруга, мВ;

u – вологовміст матеріалу, кг/кг сухого матеріалу;

V – об’єм, м^3;

v – швидкість, м/с;

W^C – абсолютна вологість матеріалу, %;

W – відносна вологість матеріалу, %;

X_{H_2O} – мольна частка води у розчині;

Y – відхилення сигналу ДСК, мВ.

δ – відносна похибка отриманої величини, %;

φ – відносна вологість повітря, %;

σ – середнє квадратичне відхилення, од. виміру;

τ – час, хв.

Нижні індекси

et – еталону;

max – максимальне значення;

min – мінімальне значення;

в – води;

в.в – вільної води;

з.в – зв'язаної води;

зр – зразка;

сух – сухого матеріалу;

таб – табличне значення

Скорочення:

ГВ – граничний вологовміст вільної води;

ДКВ – диференціальна калориметрія випаровування;

ДСК – диференціальна сканувальна калориметрія;

ККПТ – колоїдне капілярно-пористе тіло.

ВСТУП

Рослинна сировина відноситься до колоїдних капілярно-пористих тіл (ККПТ). Процес видалення води з ККПТ (сушіння) супроводжується порушенням зв'язків молекул води поміж собою та з іншими речовинами ККПТ.

Сучасні наукові уявлення щодо стану води в ККПТ та механізмів їх зневоднення базуються на роботах П.О. Ребіндера, О. В. Ликова, А.С. Гінзбурга, А.В. Думанського, С.М. Ліпатова, В.М. Казанського, Р.В. Луцика, S. Brunauer, R.B. Duckworth, W.J. Scott, M. Karel й інших. Дослідження останніх років показали, що динаміка і енергетика зневоднення рослинних тканин має деякі суттєві відмінності від динаміки і енергетики зневоднення класичних ККПТ. Це і багатство хімічного складу, і наявність термолабільних речовин та речовин, які здатні змінювати свій стан під впливом технологічних факторів, і існування клітинних оболонок з вибірковою проникністю.

В теорії та практиці сушіння прийнято розрізняти воду вільну та воду зв'язану. Вільною вважають воду, яка не зв'язана з іншими речовинами ККПТ і має фізичні характеристики притаманні вільній воді, зв'язаною – воду, яка утримується компонентами ККПТ та має змінені в порівнянні з вільною водою фізичні властивості. В рослинах вільною вважають воду, яка не зв'язана з сухими речовинами, має властивості вільної води та слугує середовищем для здійснення хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесів. Зв'язаною – воду, яка утримується біомолекулами (білками, жирами і вуглеводами) за рахунок хімічних і фізичних зв'язків; не замерзає при температурі до – 40 °С; не є середовищем для здійснення хімічних, біохімічних і мікробіологічних процесів в рослинних тканинах, бо має малу молекулярну рухливість, і не може слугувати розчинником.

При розгляді можливих механізмів утримування води ККПТ, класиками теорії сушіння була створена класифікація форм зв'язку, побудована за принципом зменшення інтенсивності енергії зв'язування: хімічно, адсорбційно, ос-

мотично і капілярно зв’язана вода. Поза ґрунтовного наукового розгляду в класичних роботах залишився вплив хімічного складу ККПТ та наявність розчинних речовин на процес зв’язування вологи. Заглядаючи в майбутнє О. В. Ликов і А.С. Гінзбург зауважували, що такий розгляд залишиться на долю майбутніх поколінь дослідників.

Саме опосередкованому розгляду, через зміни в стані води, впливу хімічного складу та морфологічного типу рослинних тканин на їх теплофізичні властивості та процес сушіння присвячена дисертаційна робота.

Актуальність теми. Актуальність теми обумовлена виходом України на світові ринки, як потужного виробника сільськогосподарської продукції. Задля забезпечення високої якості та конкурентоспроможності продукції харчової та переробної промисловості виникла нагальна потреба удосконалення технології сушіння рослинної сировини.

Процес сушіння рослинної сировини є одним з найбільш розповсюджених та енергоємних технологічних процесів. Так витрати енергії на сушіння рослинних матеріалів становлять 4,3…8,5 МДж на 1 кг випареної вологи при тому, що значення питомої теплоти випаровування чистої води становлять 2,4 МДж/кг при температурі сушіння 40°С або 2,3 МДж/кг при температурі сушіння 80°С. Тобто, поглиблення існуючих наукових знань щодо стану води та його впливу на теплофізичні властивості рослинних матеріалів з метою розвитку та удосконалення технологій сушіння є актуальним завданням.

Використання результатів дисертаційної роботи дозволить знайти більш раціональні варіанти підготовки рослинної сировини до сушіння, оптимізувати режими її сушіння та зберігання.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку робіт відділу нестаціонарного тепломасопереносу в процесах сушіння Інституту технічної теплофізики Національної академії наук України та виконувалась за темами: «Вивчення методами мікрокалориметрії та ізотерм сорбції-десорбції внутрішнього масопереносу в колоїдних капілярно-пористих матеріалах в процесі сушки з метою її інтенси-

фікації» (2001р., 0101U000718), «Дослідження впливу попередньої термічної обробки колоїдних капілярно-пористих матеріалів на внутрішній масоперенос та їх фізико-хімічні властивості» (2003-2004рр., 0103U005705), «Дослідження питомої теплоти випаровування різних рідин та розробка для цього диференціального мікрокалориметра» (2007-2008рр., 0107U002380), «Теплофізичні та фізико-хімічні властивості композиційних палив на основі торфу» (2009-2011 рр., 0109U001834), «Енергоефективні методи переробки рослинної сировини для отримання функціональних харчових порошків» (2011-2012рр., 0111U000453); «Теплофізичні основи переробки біомаси і торфу на паливо» (2012-2016 рр., 0112U001932)..

Автор брав особисту участь в розробці методик досліджень, проведенні експериментальних досліджень, аналізі і обробці дослідних даних, їх апробації в технологічних процесах, підготовці звітів і публікацій.

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – поглиблення і удосконалення наукових уявлень щодо динаміки та енергетики зневоднення ККПТ на прикладі зневоднення рослинних тканин різного хімічного складу, нативних та підданих попередній термообробці, – була досягнута в результаті вирішення таких *завдань*:

- відпрацювати методики експериментального дослідження стану та теплоти випаровування води з рослинних тканин і їх теплоємності;

- методом диференціальної сканувальної калориметрії дослідити зміну при зневодненні стану води в рослинних тканинах;

- прямими калориметричними вимірами дослідити зміну при зневодненні теплоти випаровування води з рослинних тканин;

- експериментально дослідити залежність від температури і вологості питомої теплоємності рослинних тканин;

- провести порівняння результатів експериментальних досліджень стану води в рослинних тканинах, теплоти її випаровування та теплоємності рослинних тканин з результатами теоретичних та напівемпіричних розрахунків;

- дослідити відповідність кінетики сушіння змінам стану води в рослинних тканинах та теплоти її випаровування, уточнити механізм та послідовність видалення води з рослинних тканин при сушінні;

- оцінити теплову ефективність сушіння рослинних тканин.

Об'єкт дослідження. В якості основних об'єктів дослідження було вибрано рослинні тканини, що суттєво відрізняються за складом своїх водоутримуючих речовин: паренхімні тканини яблук сорту «Делікатес», 66 % сухих речовин яких складають розчинні у воді вуглеводи (цукри); паренхімні тканини картоплі сорту «Дніпрянка», 73,8 % сухих речовин якої представлені нерозчинним, але здатним до гелеутворення при нагріванні у воді, крохмалем; деревовидні тканини (деревина з корою) однорічних пагонів верби Жовтошкірої (плакучої) Salix sepulcaralis, 39 % сухих речовин якої складає целюлоза і 35 % – геміцелюлоза.

В окремих випадках, було додатково досліджено рослинні тканини від 30 до 60% сухих речовин яких складають цукри: паренхіма гарбуза сорту «Мускатний», коренеплоди моркви сорту «Вітамінна» та столового буряку сорту «Бордо».

Необхідність дослідження тканин яблука, гарбуза, моркви, столового буряку та картоплі обумовлено широким використанням їх для виробництва сушених харчових продуктів (сухофруктів, чипсів, харчових порошків) і потребою удосконалення технології їх сушіння. А верба є перспективною породою для вирощування в енергетичних цілях на плантаціях України, її сушіння є одним з етапів промислового виробництва паливних брикетів чи пелетів.

Предмет дослідження – стан води в рослинних тканинах, теплофізичні властивості рослинних тканин, оптимізаційний критерій їх сушіння.

Методи дослідження – метод диференціальної сканувальної калориметрії, застосований для визначення стану води в рослинних тканинах; метод диференціальної калориметрії, застосований для визначення питомої теплоємності рослинних тканин; метод сумісного термічного аналізу (диференціальної калориметрії і термогравіметрії), застосований для визначення питомої теплоти

випаровування води з рослинних тканин; розрахунок критерію Ребіндера, використаний як метод визначення теплової ефективності процесу сушіння.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше встановлено характер і ступінь впливу складу сухих речовин на стан води в рослинних тканинах та його зміну в процесі сушіння;

- вперше прямими калориметричними вимірами при сушінні отримано залежності зміни теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу, нативних та підданих попередній термообробці, від їх поточної вологості;

- встановлено, що перевищення питомої теплоти випаровування води з досліджених рослинних тканин над теплотою випаровування чистої води з вільної поверхні починається на ранніх етапах сушіння та до моменту видалення гігроскопічної вологи може сягати 10%;

- вперше, в широких інтервалах температури і відносної вологості, отримано аналітичну залежність питомої теплоємності паренхімних тканин яблука та деревовидних тканин пагонів верби від двох змінних (температури та вологості), розширено та уточнено експериментальні дані щодо питомої теплоємності паренхімних тканин картоплі;

- вперше, при дослідженні термічно не оброблених тканин картоплі, виявлено зміщення температури початку клейстеризації крохмалю в область більш високих температур при зменшенні вологості тканин з 81 до 52 % відн.;

- експериментально доведено порушення правила адитивності теплоємності вологих рослинних тканин через синергетичний ефект, обумовлений специфікою взаємодії води с компонентами сухих речовин рослин;

- уточнено механізм та послідовність видалення води з рослинних тканин при сушінні.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблена та відпрацьована методика виміру теплоти випаровування води з рослинних тканин за допомогою створеного в ІТТФ НАН України диференціального мікрокалориметра випаровування може бути використана при до-

слідженнях інших вологих матеріалів тваринного та неорганічного походження;

- підтвердження зменшення питомого вмісту зв'язаної води в ККПТ рослинного походження під час видалення вільної води в процесі сушіння, здійснене шляхом експериментального визначення стану води в рослинних тканинах та прямого вимірювання теплоти її випаровування, становить вагомий внесок в подальший розвиток теорії сушіння ККПТ;

- дані про склування (фазовий перехід 2 роду) в позитивній області температур в рослинних матеріалах з низькою вологістю та дані про температуру клейстеризації крохмалю в тканинах картоплі можуть бути використані в технологіях підготовки та сушіння рослинної сировини, диспергування та сепарації висушеної продукції;

- отримані експериментальні залежності теплофізичних (енергетичних) властивостей рослинних тканин від їх температури і вологості дозволять уточнити методики розрахунків процесів та апаратів харчової та переробної промисловості.

Практичне значення дисертаційної роботи підтверджується включенням отриманих результатів в наукові звіти відділу нестаціонарного тепломасопереносу в процесах сушіння ІТТФ НАН України та тим, що опубліковані в наукових виданнях результати дисертаційної роботи, вже використовуються в наукових дослідженнях та навчальних програмах Національного університету харчових технологій.

Особистий внесок здобувача полягає в пошуку і аналізі літературних даних з означеного напрямку досліджень; відпрацюванні та апробації методик досліджень; проведенні експериментальних і теоретичних досліджень; аналізі й узагальненні результатів; оформленні висновків і рекомендацій; підготовці матеріалів до друку.

Матеріали інших авторів, використані у дисертації, мають посилання на літературні джерела.

Апробація результатів дисертації. Основні положення роботи доповідались на II, IV, V Міжнародних науково-практичних конференціях «Современные энергосберегающие тепловые технологии» (Москва, 2005, 2011, 2014 рр.); VII Міжнародній конференції «Комунальная и промышленная теплоэнергетика» (Київ, 2009 р.); Міжнародному науково-технічному семінарі «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов» (Воронеж, 2010 р.); VII, VIII, IX Міжнародних конференціях «Проблеми промислової теплотехніки» (Київ, 2011, 2013, 2015 рр.); Міжнародній науково-практичній конференції «Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості», (Київ, 2012 р.); XIV Міжнародному форумі з тепло- і масообміну (Мінськ, 2012 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Термографія і термометрія, метрологічне забезпечення вимірювань та випробувань» (Львів, 2013 р.); III Міжнародній науково-технічній конференції «Нестационарные энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование» (Москва, 2013 р.); VIII міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні» (Львів, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 25 друкованих праць: 3 статті у виданнях, які індексуються міжнародними наукометричними базами; 8 статей у наукових фахових виданнях за переліком ДАК України; 14 публікацій в матеріалах конференцій. Кількість публікацій дисертанта без співавторів – 2.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, переліку літературних джерел (165 найменувань) і 1 додатку. Загальний обсяг дисертації становить 184 сторінки, 80 рисунків, 13 таблиць та 1 додаток на 1 сторінці.

РОЗДІЛ 1
СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ЩОДО СТАНУ ВОДИ В РОСЛИННІЙ СИРОВИНИ І ЙОГО ВПЛИВУ НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ПРОЦЕС СУШІННЯ СИРОВИНИ

1.1. Сучасні уявлення щодо видів та механізмів зв'язування води в рослинних тканинах

Сушіння є одним з найбільш розповсюджених та енергоємних процесів в різних галузях промисловості України. Задля забезпечення високої якості та конкурентоспроможності української продукції необхідним є подальший розвиток та удосконалення технологій сушіння. Особливе місце в технологіях сушіння займає сушіння рослинної сировини, метою якого є одержання високоякісних продуктів зі збереженням всього необхідного комплексу речовин. Прогрес в цьому напрямку неможливий без поглиблення наукових уявлень щодо динаміки та енергетики зневоднення рослинної сировини.

Рослинна сировина традиційно відноситься до колоїдних капілярно-пористих тіл (ККПТ) [1]. Сушіння ККПТ – процес видалення води, що супроводжується порушенням зв'язків молекул води поміж собою та з іншими компонентами ККПТ. У рослинних тканинах в залежності від виду та умов вегетації міститься від 20 до 95 % води, одна частина якої виступає в ролі розчинника, утворюючи сік, інша – утримується біополімерами м'якоті.

Прийнято вважати, що в біологічних об'єктах, в тому числі і рослинних тканинах, вода перебуває в двох станах, в одному – вона має властивості, що схожі з властивостями чистої води (вільна вода), інший – виникає внаслідок гідратації – енергетично вигідної взаємодії з макромолекулами біополімерів, молекулами та іонами клітинного соку (зв'язана вода) [2, 3]. Зв'язана вода має деякі відмінності у властивостях [4, 5], які використовують при визначенні фракційного складу води в вологих матеріалах. Так, властивість зв'язаної води не перетерплювати фазовий перехід першого роду при охолодженні до температур

рідкого азоту використовується в диференціальній сканувальній калориметрії (ДСК) для оцінки її кількості в матеріалі (кількості незамерзаючої води) [6, 7].

Класична класифікація форм утримування води в ККПТ побудована за принципом змінення величини енергії її зв’язку [1, 8, 9]. У порядку зменшення енергії зв’язку ці форми розміщуються в ряд: хімічно, адсорбційно, осмотично і капілярно зв’язана вода.

Хімічно зв'язана вода – це вода, що зв'язана з речовинами в точних кількісних співвідношеннях. Сюди відноситься іонний і молекулярний зв'язок (гідратна вода). Енергія хімічного зв'язку відповідає по своїй величині теплоті хімічних реакцій (десятки кДж на моль).

Адсорбційна вода утримується молекулярним силовим полем поверхні розподілу тверде тіло-рідина. Поверхневі шари тіла мають вільну потенційну енергію, тому вони адсорбують газ і водяну пару. Водяна пара стискується й перетворюється в рідину. При адсорбції виділяється теплота – теплота гідратації. Припускають, що при сушінні адсорбційно зв’язана вода переміщується всередині ККПТ у вигляді пари, тобто випаровується, а потім дифундує.

Осмотична зв'язана вода – структурна вода, що поглинається складно побудованими тілами. Осмос – одностороння дифузія молекул води чи іншого розчинника крізь полупроникну мембрану Дифузія завжди направлена від більшої концентрації даної речовини до меншої, від системи, що має більше вільної енергії, до системи з меншою вільною енергією. Вільна енергія, яка віднесена до 1 молю речовини, носить назву хімічного потенціалу. Тобто, осмос крізь мембрану відбувається завдяки різниці хімічних потенціалів по різні боки мембрани [10]. Оскільки при осмотичному зв’язуванні зменшення вільної енергії відбувається завдяки збільшенню ентропії, таку воду можна вважати ентропійно зв’язаною. Енергія цього зв'язку стає помітною, коли відсутні інші, більш міцні зв'язки води.

Капілярна вода перебуває у вузьких порах – капілярах. В них рідина заповнює капіляри не тільки при безпосередньому контакті, але й шляхом сорбції з вологого повітря. Радіуси капілярів повинні бути настільки малими, щоб віль-

на поверхня рідини приймала форму, обумовлену силами поверхневого натягу й взаємодією зі стінками капілярів. Енергія капілярного зв'язку порядку 10^2 Дж/моль.

Зв’язану воду в рослинах, згідно сучасних уявлень [11 – 13], поділяють на осмотично-, колоїдно- та капілярно-зв’язану.

Рослинна клітина (рис. 1.1) представляє собою складну осмотичну систему. Плазмалема і тонопласт живої клітини мають вибіркову проникливість, легко пропускають воду і погано, або взагалі не пропускають розчинені речовини. (В мертвих клітинах ці мембрани не мають полупроникливісті і не контролюють потоки речовин). Вакуоль – найбільш багата водою частина клітини, де нагромаджуються розчинні у воді речовини (цукри, органічні кислоти, соли), які мають осмотичну активність. Тобто, в вакуолярному клітинному соку переважає осмотично-зв’язана вода. Така вода присутня, також, у цитоплазмі.

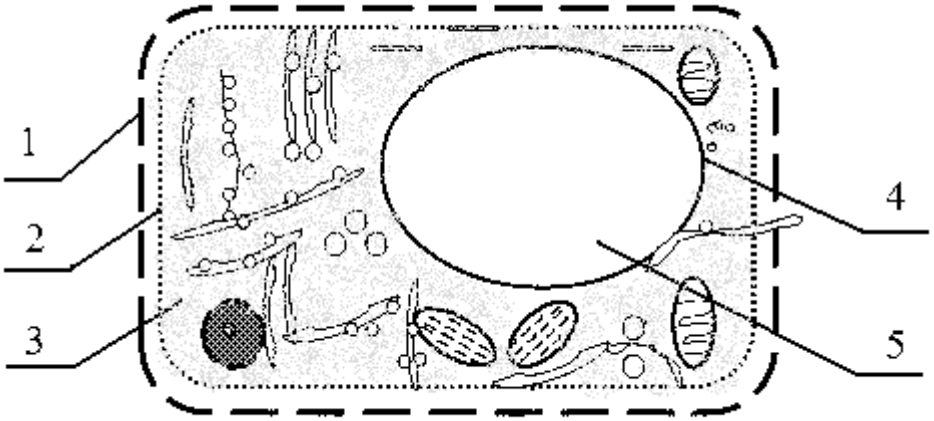


Рис. 1.1. Рослинна клітина як осмотична система [11].
1 – клітинна стінка; 2 – плазмалема; 3 – цитоплазма; 4 – тонопласт; 5 – вакуоля.

Колоїдно-зв’язана вода – включає воду, яка знаходиться всередині колоїдної системи і воду, яка знаходиться на поверхні колоїдів і між ними, а також іммобілізовану воду. Іммобілізація являє собою механічний захват води при конформаційних змінах макромолекул або їх комплексів, коли вода опиняється в замкнутому просторі макромолекул.

В рослинних тканинах значна кількість колоїдно-зв’язаної води знаходиться на поверхні і між фібрил клітинної стінки, а також в біоколоїдах цитоплазми і матриксі мембранних структур клітини. В оболонці рослинної клітини така вода зв’язана, головним чином, такими високополімерними сполуками як целюлоза, геміцелюлоза і пектинові речовини. В цитоплазмі така вода утримується на відстані до 1 нм від поверхні білкових молекул, де зв’язана міцно і не має правильної гексагональної структури, а, також, знаходиться в замкнутому просторі гель-утворюючих полісахаридів типа крохмалю.

Капілярно-зв’язана вода в рослинних тканинах знаходиться у вузьких міжклітинних просторах.

Як бачимо, зв’язана вода в рослинній тканині утримується різними її компонентами – солями, органічними кислотами, білками, жирами і вуглеводами. Зв’язування води відбувається в результаті енергетично вигідних взаємодій не лише з біополімерами клітинного каркасу рослини, але і з молекулами та іонами клітинного соку шляхом утворення складної системи водневих зв’язків. Таким чином, необхідність поглиблення та вдосконалення існуючих наукових уявлень щодо динаміки та енергетики зневоднення рослинних тканин обумовлена деякими їх суттєвими відмінностями від розглянутих класиками ККПТ. Традиційні уявлення про рослинну тканину як ККПТ, яке утримує воду силами осмосу, адсорбції, хімічного і капілярного зв’язування, необхідно доповнити, включив у розгляд вплив на водоутримання конкретних речовин рослинних тканин.

В молекулі води ядра атомів утворюють рівнобедрений трикутник з кутом 104,5°, в основі якого – два протона, а у вершині – ядро атому кисню (рис. 1.2). Атоми кисню та водню дуже відрізняються за ступенем електронегативності. Завдяки тому, що 2 пари електронів водню в молекулі води залишаються неподіленими, у неї є 4 полюса зарядів, розміщених в вершинах тетраедру. Надлишок електронної щільності в містах розміщення неподілених пар електронів утворює 2 негативних заряди, а нестача – 2 позитивних. Таким чином,

молекула води є електричним диполем з зарядом 1,85 Дебая і може взаємодіяти завдяки електростатичним силам.

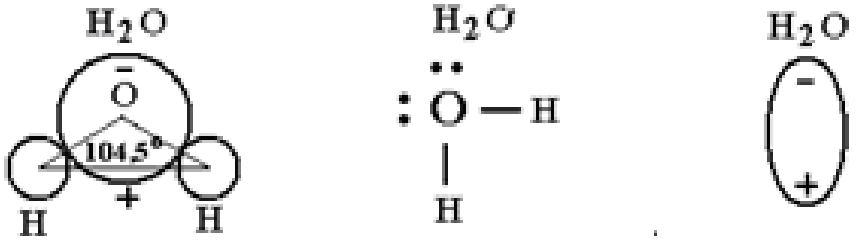


Рис.1.2. Структура молекули води в різному представленні [14].

Завдяки кулонівським силам молекули води взаємодіють з іонами, на які розпадаються прості розчинні речовини в воді. При цьому, навколо полярних іонів розчиненої речовини утворюються гідратні оболонки – до першого моношару прилягає вода, яка може утворювати декілька шарів біля гідрофільного центру (рис. 1.3). Хоча багатошарова вода зв’язана менш міцно, ніж вода моношару, вона все ж таки досить сильно зв’язана з неводними компонентами. Кількість молекул води в гідратній оболонці залежить від природи іона, температури і концентрації розчину.

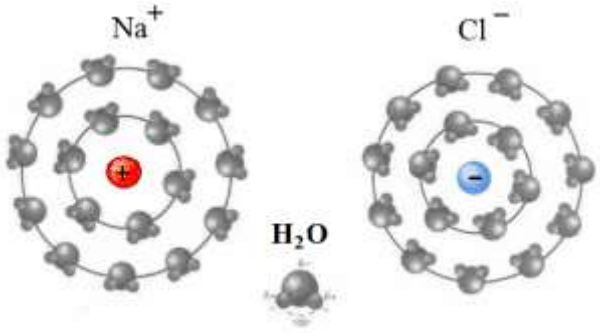


Рис.1.3. Утворення гідратних оболонок навколо полярних іонів в водному розчині [14].

Завдяки тетраедричному розподілу зарядів, молекула води може приймати участь в утворенні одночасно до чотирьох водневих зв’язків, в тому числі з

іншими молекулами води, утворюючи кластерні структури в самій воді, або клатрати навколо великих розчинних молекул типу цукрів (рис. 1.4).

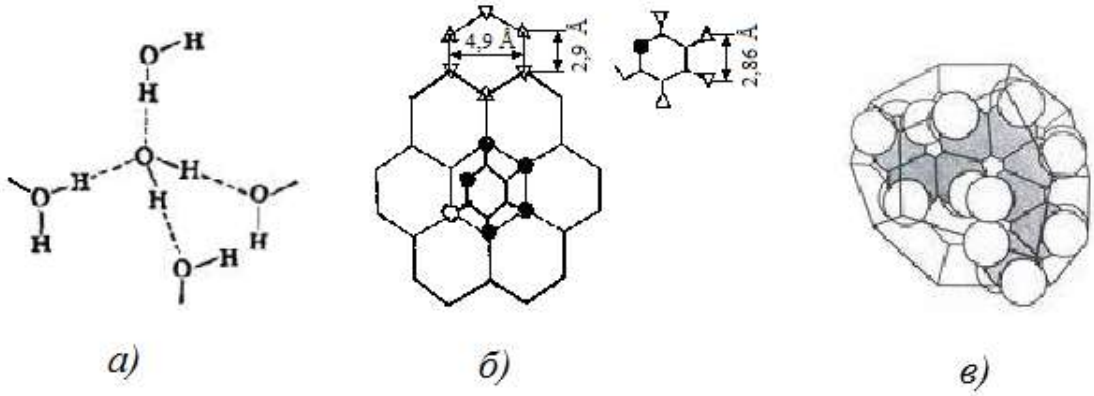


Рис.1.4. Утворення водневих зв’язків між 5 молекулами води [15] (*а*) та молекула вуглеводу у водному клатраті [16] (*б*), [15] (*в*).

Дослідження показали значну залежність водоутримання рослинних тканин від кількості розчиненої речовини (рис. 1.5).

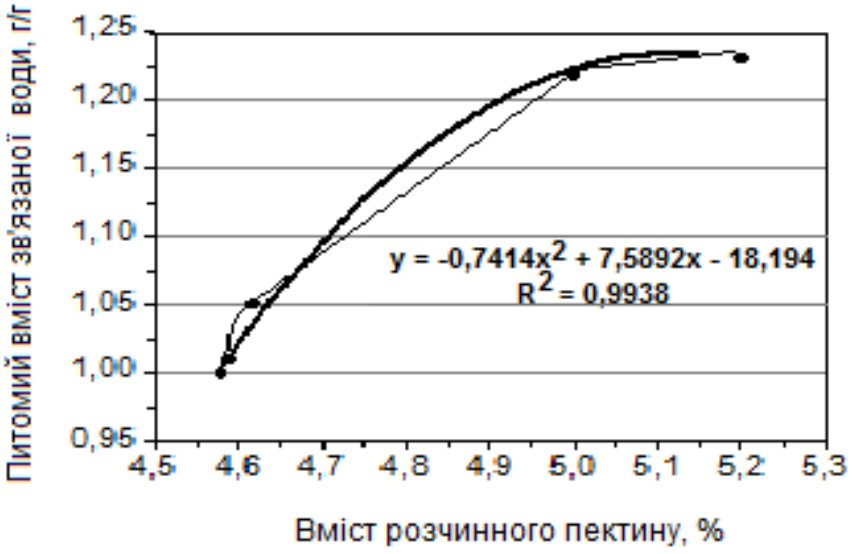


Рис. 1.5. Залежність питомого вмісту зв’язаної води від кількості пектину у системах зі свіжим гарбузом [17].

При гідратації нерозчинних речовин молекули води можуть утримуватись як зовні, так і всередині них. Як, наприклад, за допомогою двох водневих зв'язків проміж мікрофібрил і молекул целюлози клітинних стінок (рис 1.6). Або силами осмосу всередині клубка гелеутворюючих молекул рослинних полісахаридів (рис 1.7). При зростанні кількості води, яка утримується всередині нерозчинних речовин, відбувається їх набухання.

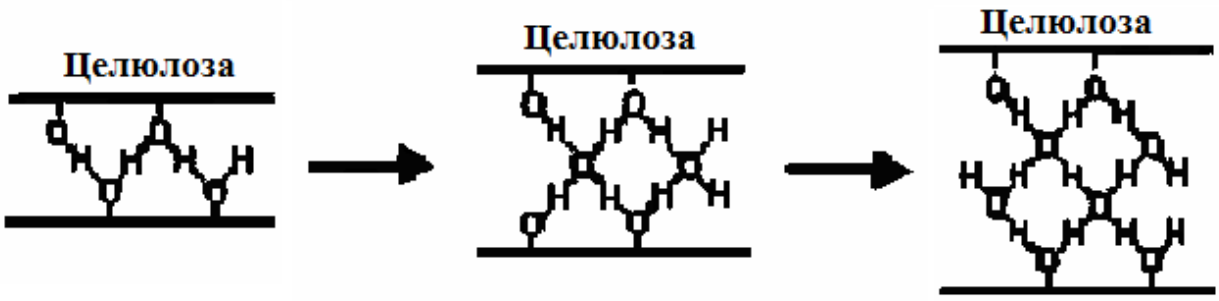


Рис.1.6. Місце води в целюлозних оболонках рослинних клітин та їх набухання [18]

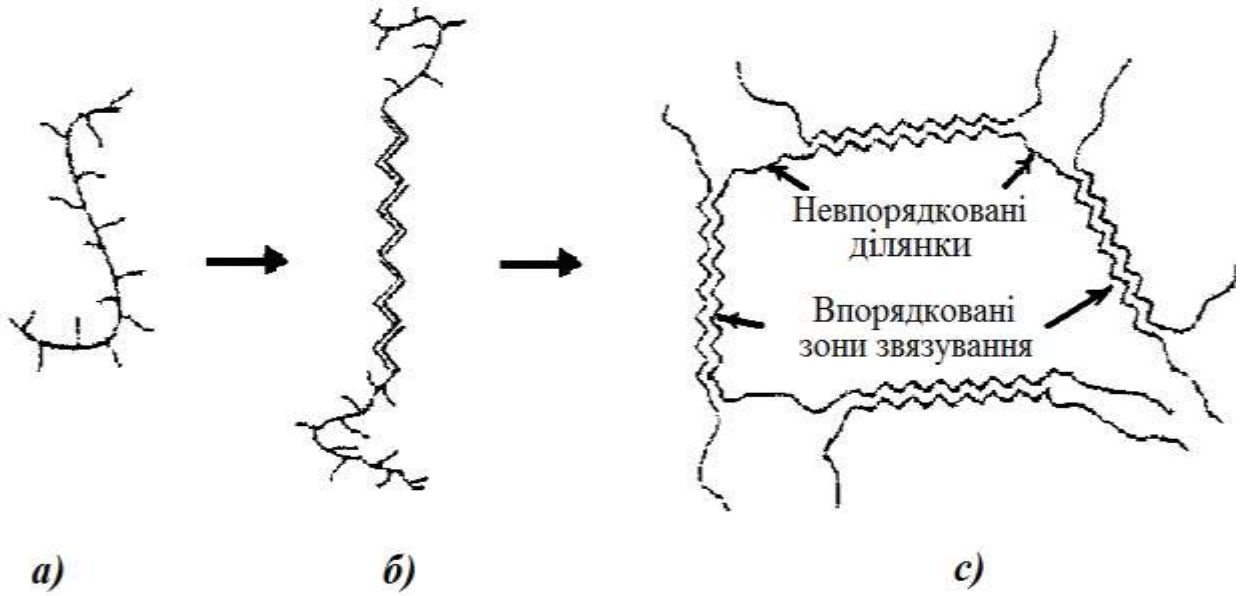
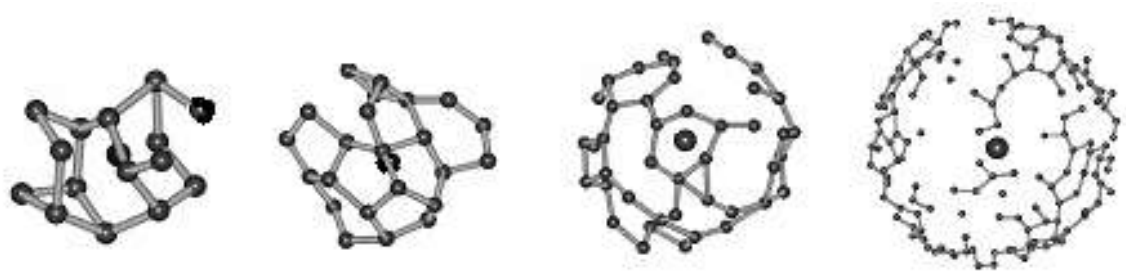


Рис.1.7. Схема двохстадійного процесу утворення сітки слабкого гелю ксантану [19]:

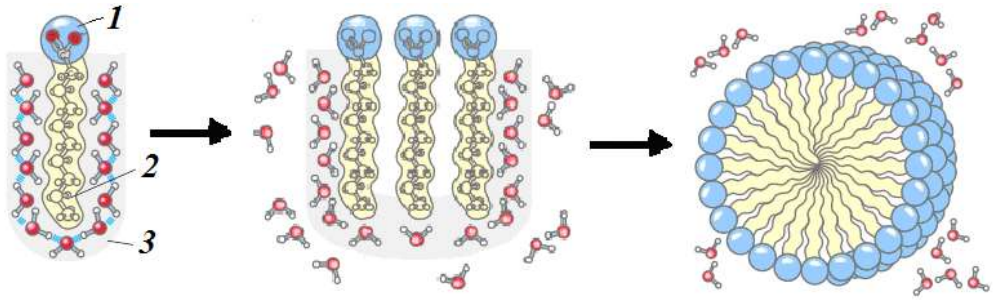
а) – полісахаридний клубок; *б)* – утворення локального порядку молекул полісахариду в водному середовищі; *в)* – утворення полісахаридної сітки, яка утримує воду силами осмосу.

Треба зауважити, що нерозчинні речовини з досить великими розмірами здатні руйнувати сітку водневих зв'язків між молекулами води навколо себе [20] (рис. 1.8). Як, наприклад жирова кулька, яка утворюється в воді з амфіфільних молекул жирів [21] (рис. 1.9)



a) b) c) d)

Рис.1.8. Найближче молекулярне оточення гідратованих (гідрофобних) часточок діаметру σ = 0,2 (a); 0,4 (b); 0,7 (c) і 1,5 нм (d) [20].



a) b) c)

Рис.1.9. Амфіфільні сполуки у водному розчині [21]:
1 – гідрофобна «головка» молекули жиру на поверхні води; 2 – гідрофільний «хвіст» молекули жиру всередині води; 3 – молекули води, зв'язані в упорядковану оболонку навколо гідрофільного «хвоста» молекули жиру.

Складним є механізм взаємодії води і з молекулами білка, якій, також, має як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. В присутності води білок починає утворювати характерну для нього первісну структуру: спіраль або кульку. Вода, яка утримується білком, групується біля полярних гідрофільних аміногруп (рис.

1.10) завдяки виникненню водневих зв’язків [22]. Вони є досить слабкими, але кожна молекула води здатна до утворення 4 водневих зв’язків, тому виявляється досить міцно зв’язаною з білком, не відділяється сама по собі та не може слугувати розчинником для інших молекул. Біля гідрофобних ділянок молекули білка в воді формуються зони гідрофобної сольватації – зони викривлення та руйнування сітки водневих зв’язків поміж молекулами води.

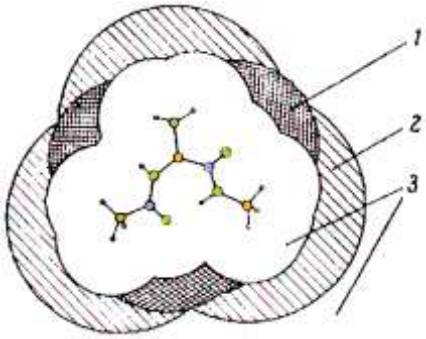


Рис.1.10. Сольватація білка [22]:
1 – полярна, 2 – неполярна; 3 – об’ємна.

Зв’язана амінокислотними залишками вода різниться за енергією зв’язку та кількістю молекул (табл. 1.1). З чого випливає, що різні білки по-різному будуть впливати на енерговитрати при сушінні та кінетику сушіння рослин.

Таблиця 1.1.

Припустима гідратація амінокислотних залишків при – 35 °С, pH=6,8
(число сорбованих молекул води на 1 полярну групу) [23]

Сполука	Кількість молекул	Сполука	Кількість молекул	Сполука	Кількість молекул
(-)-Аспарагінінова к-та	6	(+)- Гістидин	4	Пролін	3
(-)- Глютамін	7,5	Лізин	4,5	Пролін-ОН	4
Тирозин	3	Аргінін	3	Аланін	1
Аспарагін	2	Аспарагін	2	Цистин	1
Глютамін	2	Гліцин	2	Метіонін	1
(-)- Тирозин	7,5	Серин	4	Гліцин	1
(+)- Аргінін	3	Треонін	2	Валін	1

Як бачимо, механізм утримування води всередині рослинних тканин, а значить кількість зв’язаної води і енергія її утримування, досить сильно різняться в залежності від складу сухих речовин рослин. Тож процес зневоднення

рослинних тканин різного складу повинен теж відрізнятися. В доступних для вивчення літературних джерелах не виявилось публікацій присвячених такому порівняльному дослідженню, тому воно стало однією з задач даної дисертації.

На підґрунті наведеного аналізу механізмів утримування води різними речовинами рослинних тканин, та виходячи з потреб промисловості України, в якості основних об'єктів порівняльного дослідження було вибрано:

- паренхімні тканини яблука сорту «Делікатес», як сировина, яку широко використовують для виготовлення чипсів і харчових порошків, 66% сухої речовини якої складають розчинні у воді цукри [25];

- паренхімні тканини картоплі сорту«Дніпрянка», як сировина, яку широко використовують для виготовлення чипсів і харчових порошків, 73,8% сухої речовини якої складає гелеутворюючий полісахарид – крохмаль [25];

- деревовидні тканини пагонів верби Жовтошкірої (плакучої), яка є перспективною деревинною породою для вирощування на енергетичних плантаціях України, 39 % сухої речовини якої складає нерозчинна у воді целюлоза і 35% геміцелюлоза [26].

1.2. Сучасні уявлення щодо стану води в рослинних матеріалах та його зміни під час сушіння

Традиційно вважається, що зростання енерговитрат в процесі сушіння обумовлено видаленням все більш міцно зв'язаної води. Також традиційно вважається, що видаляти зв'язану воду можливо тільки після видалення всієї вільної води. Ці уявлення засновані на загальному фізичному розгляді механізму сорбції-десорбції вологи. Але зв'язування води в рослинних тканинах відбувається в результаті енергетично вигідних взаємодій не тільки з біополімерами клітинного каркасу рослини, але і з молекулами та іонами клітинного соку. Через ці особливості зв'язування води, на протязі останніх років інтенсивно проводяться дослідження стану води в рослинних матеріалах та динаміки його змін при зневодненні. Для них використовують методи ДСК, ЯМР-спектроскопії та

моделювання. Результати вивчення стану води в нативних тканинах деяких ягід, овочів і фруктів представлені в роботах [27 – 29], кісточкових плодів в [30], зернах кукурудзи в [31], цукрового буряку в [27, 32], тканин бланшованої картоплі в [33] та деревини в [34].

При дослідженні стану води в тканинах цукрового буряку [27, 32] методом ДСК було виявлено, що питомий вміст зв'язаної (незамерзаючої) води залежить від вологості буряку. Тканини цукрового буряку в нативному стані мають найвищий вміст зв'язаної води, при їх зневодненні разом з видаленням вільної води зменшується і питомий вміст зв'язаної (рис. 1.11).

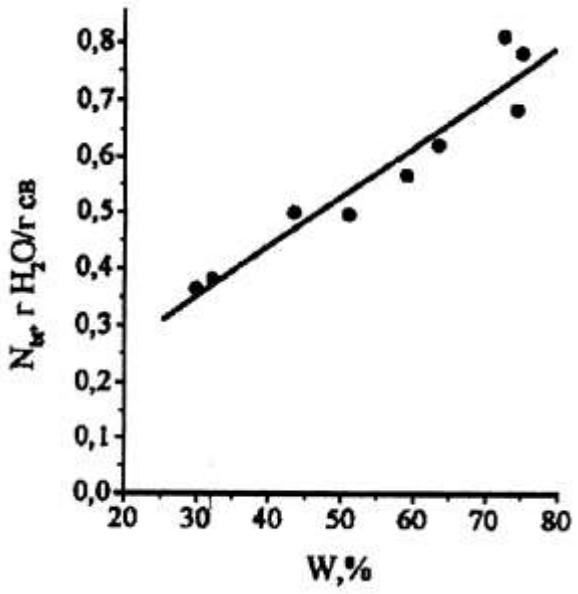


Рис. 1.11. Залежність вмісту зв'язаної води в паренхімних тканинах цукрового буряку від його вологості [32].

Отримані результати спонукали авторів [27, 32] до виявлення причин такої поведінки зв'язаної води: розширення досліджень і вивчення гідратації основних компонентів сухих речовин цукрового буряку та деяких інших рослин. В результаті, були отримані нові експериментальні дані про ступінь гідратації сахарози [35, 36], глюкози, фруктози [37 - 39] та крохмалів [40, 41]. Аналіз отриманих результатів та результатів робіт інших авторів [42 – 44] показав, що ступінь гідратації розчинних цукрів залежить від концентрації розчину (рис. 1.12 та 1.13).

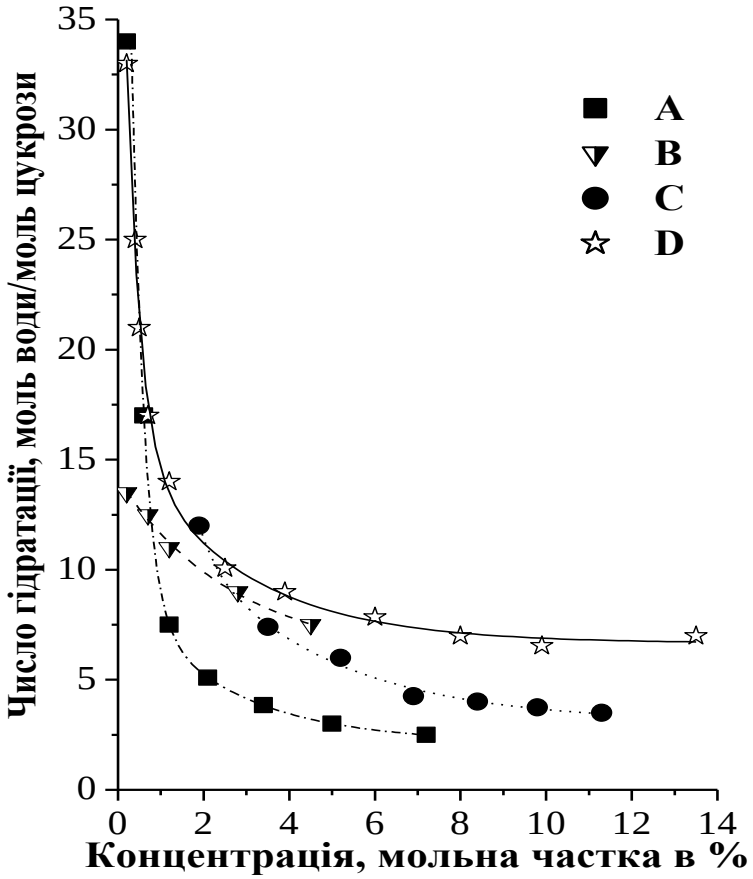


Рис. 1.12. Залежність числа гідратації сахарози від концентрації розчину [35]: A – [41]; B – [42]; C – [43]; D – [35].

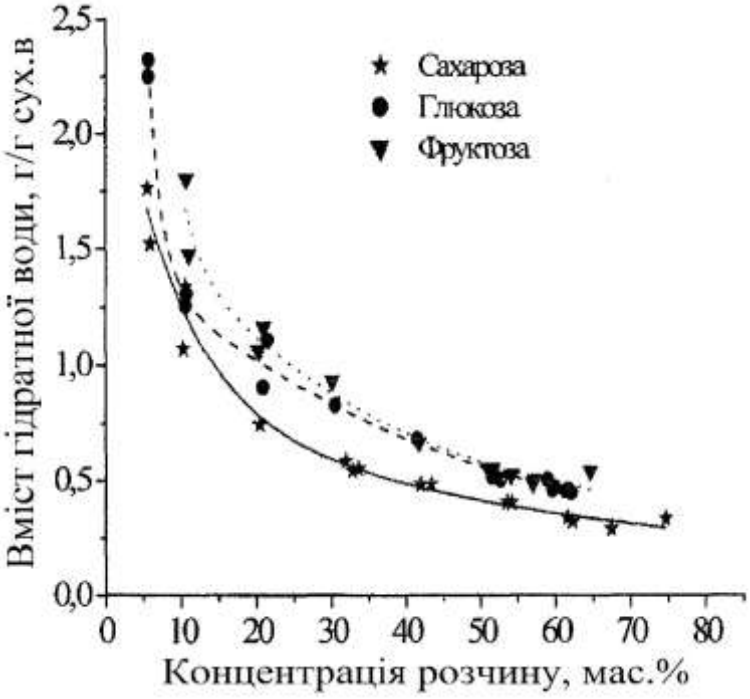


Рис. 1.13. Залежність питомого вмісту гідратної води в розчинах сахарози, α-*D*-глюкози і *D*-фруктози від концентрації [39].

Отримані методом ДСК [27, 35 – 39] залежності ступеня гідратації основних рослинних цукрів від концентрації розчину задовільно корелюють з результатами досліджень [42 – 44] та свідчать про значне зменшення питомого вмісту гідратної (зв’язаної) води при збільшенні концентрації розчину. Тобто, про зменшення вмісту зв’язаної води одночасно з вмістом вільної. З даних по гідратації цукрів (рис. 1.12 та 1.13) випливає, що в розбавлених розчинах кількість молекул води, які зв'язані з молекулою цукру, значно перевищує число її полярних функціональних груп (-ОН). Тобто, молекули цукрів в розбавлених розчинах замкнені у водну оболонку, товщина якої зменшується при зростанні концентрації розчину. Те, що цукри рослинного соку, зв’язують значну кількість води, може помітно впливати на збільшення витрат енергії при сушінні рослинних тканин [39].

Дослідження методом ДСК стану води в суспензіях крохмалю [40], одного з найбільш розповсюджених полісахаридів, показало, що при зневодненні нативних вологих крохмалів в діапазоні вологості від 55 до 33% зміна кількості зв’язаної води на 1 г сухого крохмалю майже не помітна (рис. 1.14).

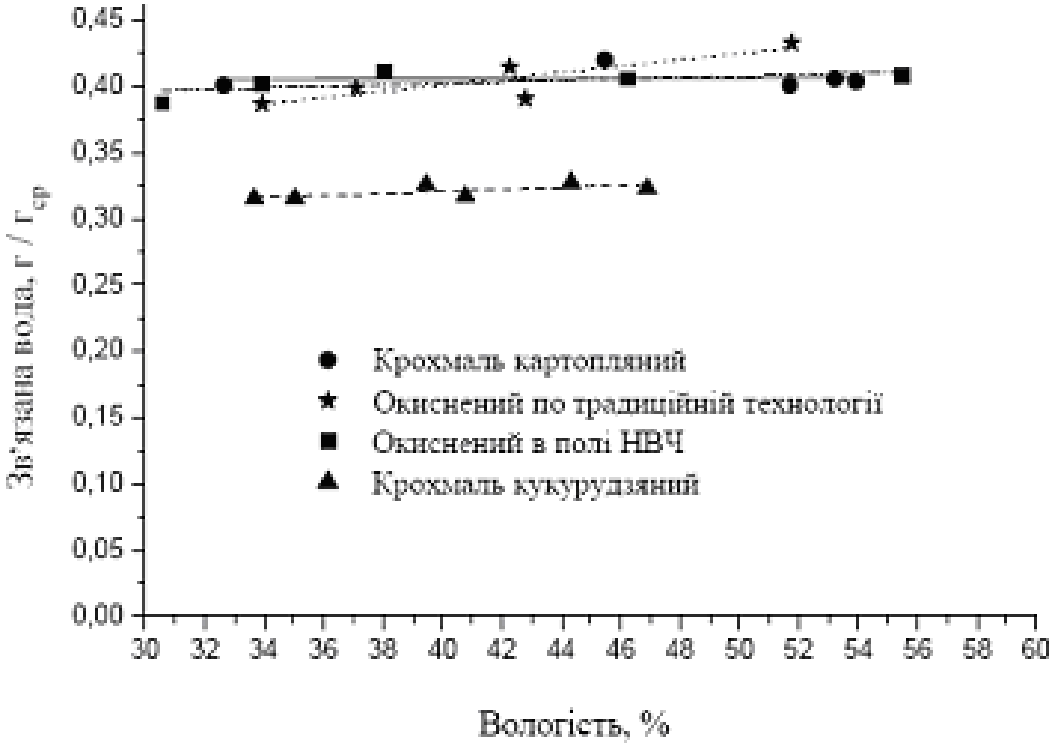


Рис. 1.14. Залежність питомого вмісту зв’язаної води від вологості зразків нативних та окиснених крохмалів [40].

В даному діапазоні вологості нативний крохмаль слабко віддає зв’язану ним воду. Тобто зв’язана нативним крохмалем вода буде мало впливати на енерговитрати під час сушіння рослинної сировини в даному діапазоні вологості.

Методом ЯМР було досліджено, крім зміни стану води в бланшованих паренхімних тканинах картоплі при зневодненні, ще й вплив на цю зміну температури сушіння [33] (рис. 1.15). З рис. 1.15 бачимо, що більш м’які режими сушіння викликають деяке «перевиробництво» зв’язаної води на початкових етапах сушіння. Пришвидшення процессу шляхом підвищення температури сушіння до 130° С призводить до того, що зв’язана вода починає видалятися практично одночасно з вільною. Можна припустити, що при цьому, зникає перший період сушіння (етап видалення лише вільної вологи) і сушіння картоплі з самого початку відбувається за технологічними параметрами другого періоду сушіння.

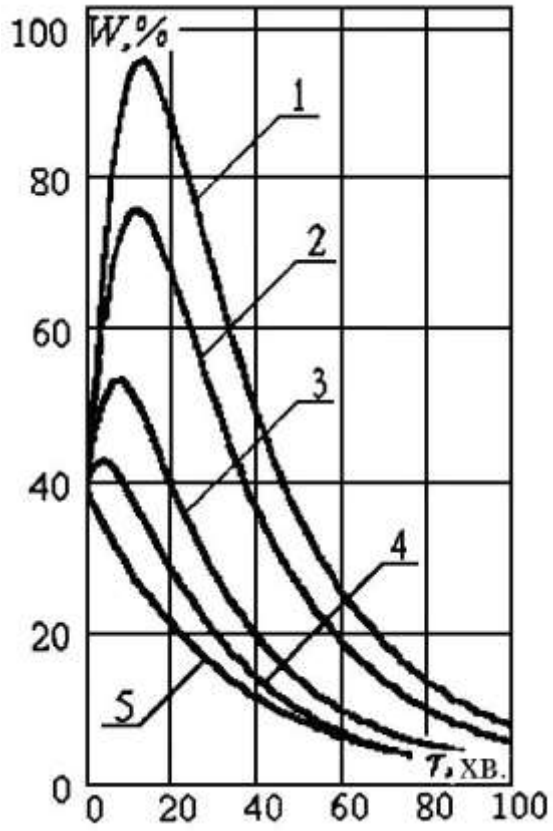


Рис. 1.15. Кінетика зв’язаної вологи в залежності від температури сушіння (термооброблених паренхімних тканин картоплі) [33].

1 – t = 75 °С; 2 – 90; 3 – 100; 4 – 115; 5 – 130.

Дані наведені на рисунках 1.11 та 1.15 беззаперечно свідчать, що при сушінні паренхімних тканин цукрового буряку та бланшованої картоплі зв'язана вода починає видалятися з них задовго до моменту видалення всієї вільної. Ці данні дещо відрізняються від традиційних уявлень про порядок видалення вологи з ККПТ. Основною причиною такої поведінки води в цукровому буряку в роботах [27, 32, 45] називають гідратацію сахарози, вміст якої в сухих речовинах сягає 70%. В роботі [33] причиною такої поведінки води називаються ентальпійно-ентропійний характер взаємодії води з компонентами сухих речовин термооброблених паренхімних тканин картоплі – конкурування процесу тепломасообміну під час сушіння з процесом упорядкування-розупорядкування двох фаз матеріалу.

Ефект динамічного переструктурування вологи в процесі сушіння ККПТ в залежності від температури сушіння було промодельовано в роботі [46] (рис. 1.16).

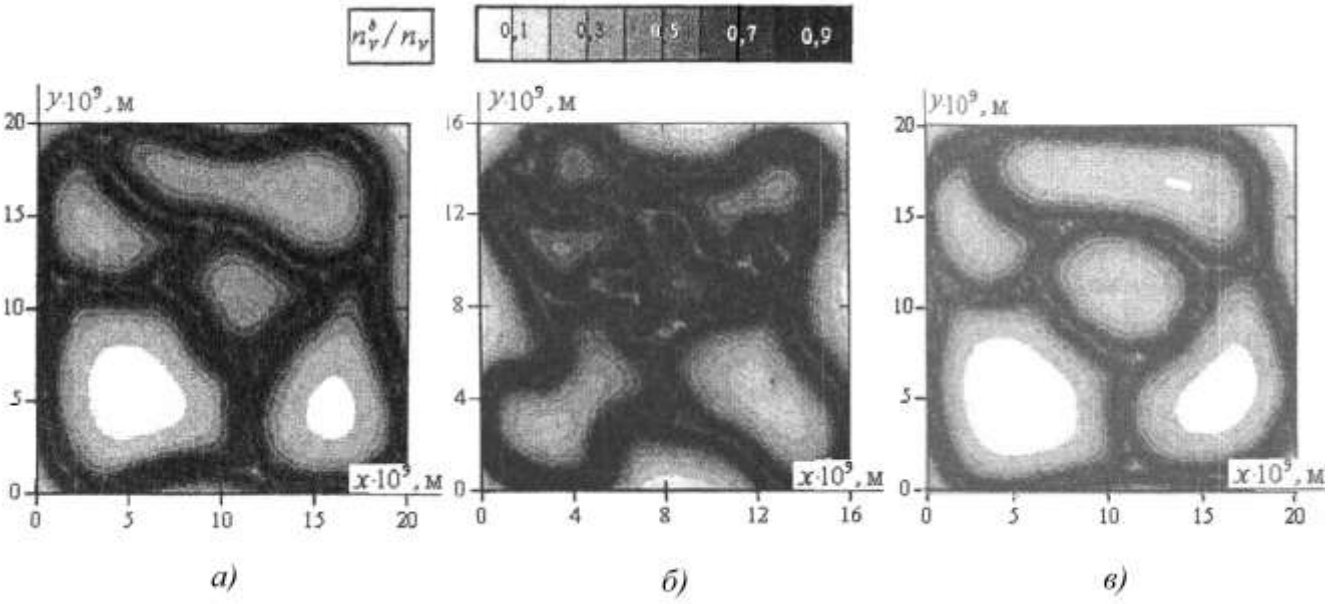


Рис. 1.16. Поле концентрацій зв'язаної вологи (в ККПТ) у вихідному стані t=20°С (*а*), при конвективному низькотемпературному сушінні t=50 °С (*б*), при конвективному високотемпературному сушінні t=80 °С (*в*) [46].

Згідно [46] різке збігання тканин на перших етапах низькотемпературного конвективного сушіння призводить до зменшення діаметру пор та міжклітинних проміжків. Це викликає таке зростання питомої кількості води, зв'язаної силами капілярного утримування, яке здатне нівелювати її зменшення через структурну деградацію нерозчинних біополімерів та зменшення кількості їх водоутримуючих центрів (рис. 1.16 *б*). С другого боку, при високотемпературному конвективному сушінні процеси збігання тканин не встигають розвинутись. Можливе, навіть, деяке розбухання пор та міжклітинних проміжків, яке призводить до перерозподілу стану води в бік зменшення зв'язаної вологи вже з перших етапів сушіння (рис. 1.16 *в*). Більш строгий розрахунок цього ефекту, з врахуванням середнього діаметру пор та відносної деформації ККПТ, представлено на рис. 1.17 [47].

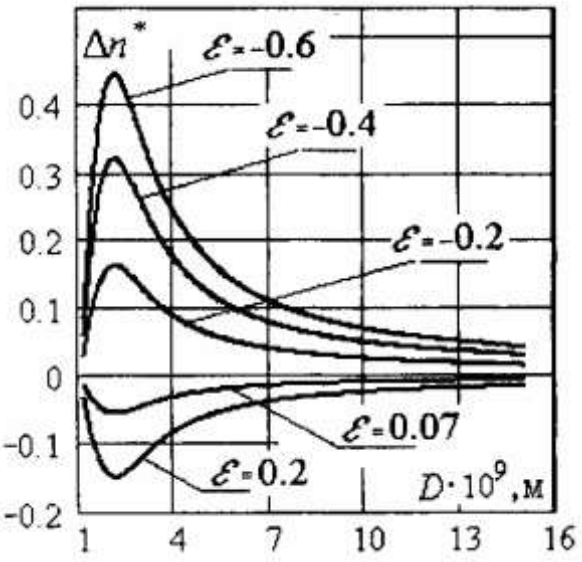


Рис. 1.17. Залежність величини Δ*n** (відносного вмісту зв'язаної води) від відносної деформації ККПТ (ε) та середнього діаметру пор при *T* = 323 К [47].

Врахування процесів збігання при розрахунках кривих сушіння столового буряку у роботі [48] призвело до збільшення на 45% розрахункового часу першого періоду сушіння при збереженні загального часу сушіння. Ці дані дуже добре співпали з експериментом. Таке збільшення часу першого періоду сушін-

ня означає збільшення часу видалення лише вільної води при відповідному збільшенні відносної кількості зв’язаної за рахунок процесів збігання рослинних тканин. Тобто, і тут врахування процесу збігання допускає можливість росту кількості зв’язаної води у ККПТ.

Як бачимо, перерозподіл різних фракцій води в ККПТ, як на мікро-, так і на макрорівні, залежить від умов і кінетики її видалення. Але порівняльних досліджень зміни стану води в різних за морфологічним та хімічним складом рослинах при однакових умовах сушіння досі ніхто не проводив. Тож це стало однією із задач даного дисертаційного дослідження.

Але, щоб мати більш повне уявлення про можливі зміни стану води в рослинній сировині під час всього технологічного процесу сушіння, необхідно врахувати інформацію щодо можливих змін у стані рослинної сировини та вологи в ній на стадії попередньої підготовки її до сушіння.

Більшість рослинної сировини перед сушінням обробляють: миють, чистять, подрібнюють. При цьому відбуваються складні фізичні, фізико-хімічні, структурні та біохімічні процеси які змінюють природні і технологічні властивості продуктів. Наприклад, при очищенні та подрібненні перед сушінням картоплі, деяких овочів і фруктів спостерігається їхнє потемніння на повітрі, викликане окисненням тиразину при участі окисних ферментів. Тож, неякісно проведені процеси підготовки сировини до сушіння можуть призвести до одержання продукту, що різко відрізняється від вихідного матеріалу по смаковим якостям і біологічній цінності. Тому, в багатьох випадках, на етапі підготовки сировини до сушіння додатково здійснюють її бланшування водою або парою, вимочування у розчинах солей або кислот, заморожування, обробку інфрачервоним випромінюванням, гарячими газами, полем надвисоких частот та ін. Попередня обробка є необхідною умовою руйнування окислювальних ферментів з метою запобігання псування продукту в процесі зневоднення та зберігання, збереження його кольору, смаку, запаху, вітамінної активності [49, 50]. Зазвичай, вона сприяє більш швидкої міграції води всередині рослинної тканини і пришвидшенню процесу зневоднення. Наприклад, у роботі [51] з'ясовано, що

попередня обробка в холодній олії стручків червоного перцю з наступною нарізкою скорочує час сушіння сировини на 81%. Вид та технологічні параметри попередньої обробки визначаються поставленою в кожному конкретному випадку практичною задачею.

Найчастіше перед сушінням рослинну сировину додатково піддають гігро- або гідротермічній обробці. Головним призначенням її є запобігання процесам ферментативного та неферментативного потемніння рослинних тканин. Таку обробку називають ще бланшуванням. Гідротермічна обробка є процесом прогріву рослинних тканин до певної температури шляхом занурення їх на певний час у гарячу воду, гігротермічна обробка – обробка гарячою парою. Під дією теплоти в рослинній тканині відбувається не лише руйнація ферментів, але й часткова денатурація білків, наступає плазмоліз рослинних клітин, протоплазма коагулює та відділяється від клітинних оболонок, які стають більш проникними для вологи, відбувається розпушення та зростання пористості тканин через гідроліз пектинових речовин в клітинних оболонках. Руйнування природних вітамінів і провітамінів, що супроводжує процеси теплової обробки, накладає обмеження на температуру води та пари [52]. Ще одним негативним фактором є часткове вимивання з рослинних тканин розчинних речовин при гідротермічній обробці, втрати водорозчинних вітамінів та барвних речовин. При бланшуванні водяною парою розчинні речовини піддаються екстракції в меншій мірі, ніж при бланшуванні в воді, поліпшується збереження вітамінів, відсутнє вимивання живильних речовин.

Повнота інактивації окисних ферментів у процесі бланшування залежить від тривалості процесу, температури води або пари та температури продукту наприкінці бланшування. Так, наприклад, у дослідженні [53] з'ясували, що для інактивації ферментів нарізаної білокачанної капусти тривалість процесу бланшування повинна бути не менше 2 хвилин при температурі в паровій камері 97°С і температурі продукту наприкінці бланшування 80…90° С. У такому випадку реакція на фермент пероксидазу, що має найвищу серед рослинних ферментів температуру інактивації, негативна.

В роботі [54] було досліджено вплив температури бланшування на активність пектинестерази. У результаті було з'ясовано, що пектинестераза цілком втрачає активність при бланшуванні водою з температурою 81 і 99° С. Але в зразках, оброблених при 81° С, вона відновлює свою активність до 20% після 1 місяця збереження.

Вплив процесу бланшування у воді на вимивання з рослинних тканин розчинних речовин досліджено в роботі [55] для білокачанної капусти. Багатство вмісту її клітинних стінок зменшилось, в залежності від сорту, на 13…25%. Відбулося вимивання розчинних геміцелюлоз і гідропектину, що утворюється при гідролізі протопектину. Кількість пектину зменшилась на 23,5…36,0 %. Механічна міцність капусти знизилася на 15,3…17,1 %.

Проведені порівняльні дослідження [53] з бланшування плодів у воді і парою показали, що при бланшуванні парою протягом 2 хвилин втрати сухих речовин складають близько 10%, тоді як при бланшуванні у воді вони досягають 24%. Втрати редукуючих цукрів при нагріванні парою приблизно в три рази менші, ніж при бланшуванні у воді. Збереженість аскорбінової кислоти при бланшуванні парою та водою складає, відповідно, для моркви 72 і 55 %, картоплі 77 і 62 %, капусти білокачанної 82 і 48 %, буряку 85 і 63 % .

Проведене в [56] дослідження впливу попередньої обробки в киплячій воді протягом 5…10 хвилин на характеристики чіпсів з маніоку показало, що в них знизився вміст амілази, жиру, редукуючих цукрів і мінеральних речовин, але одночасно було досягнуте поліпшення структури чіпсів за рахунок зміни стану крохмалю – його клейстеризації.

Вплив температури на процес клейстеризації крохмалю шляхом визначення стану води у крохмальних суспензіях проводили в роботі [40], де показано, що питомий вміст зв’язаної води в крохмальних суспензіях починає збільшуватись при нагріванні (рис. 1.18). Після досягнення 50° С це зростання прискорюється, і при досягненні температури клейстеризації (~ 60° С) питомий вміст зв’язаної води збільшується у 2,6 рази у суспензії картопляного крохмалю і у 3 рази – у суспензії кукурудзяного.

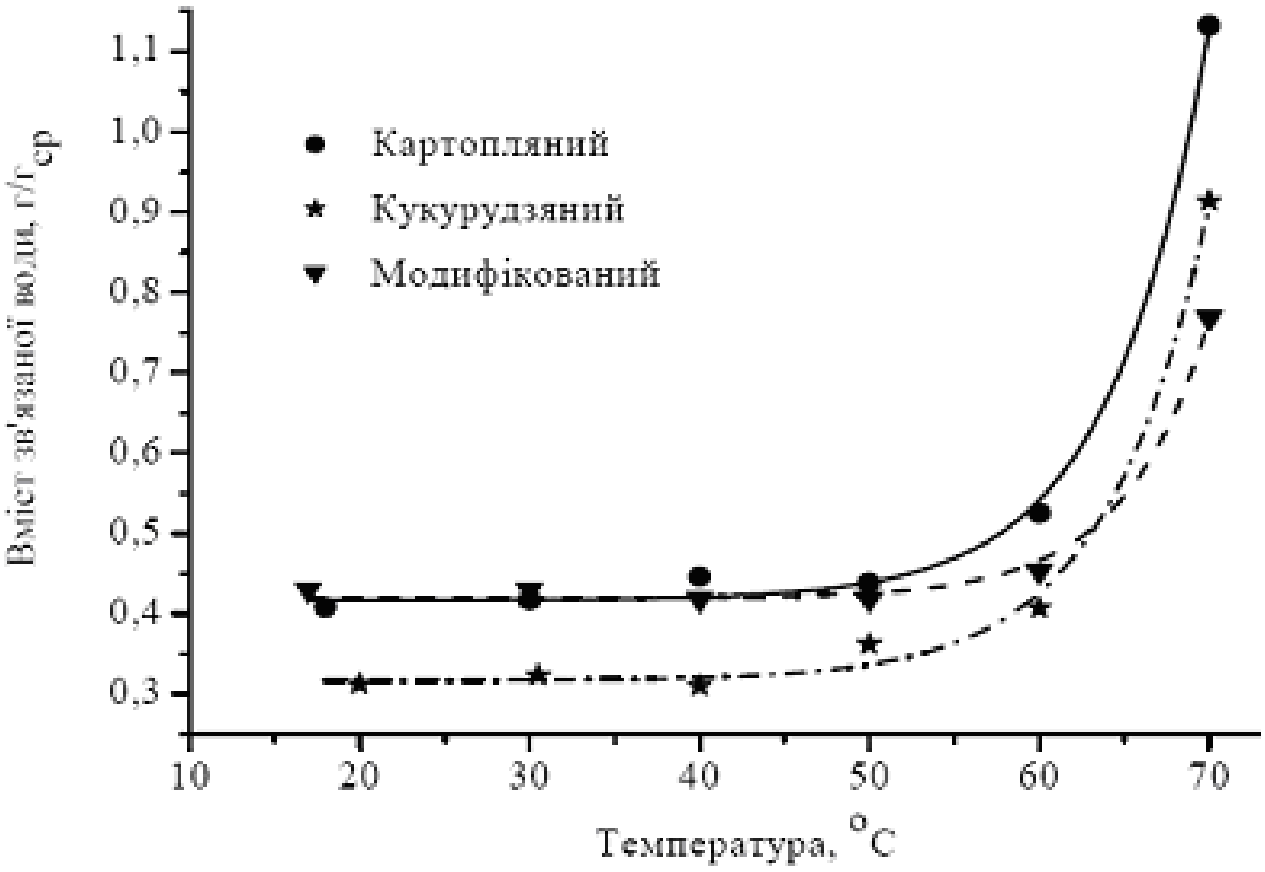


Рис. 1.18. Зміна вмісту зв’язаної води у суспензіях різних видів крохмалю в процесі клейстеризації (вміст твердої фази у вихідних суспензіях – 10%) [40].

Існує велика кількість робот, присвячених клейстеризації крохмалю, в яких припускаються різні механізми його взаємодії з водою. В однієї з перших робот 1858 року [57] дослідники писали, що при клейстеризації крохмалю відбувається розпад великих міцел на менші. Потім, ґрунтуючись на тому, що крохмальне зерно має зовнішню, майже індиферентну до води, оболонку та внутрішню частину, здатну до набухання, процес клейстеризації пов’язали з процесом набухання. В подальшому було відокремлено дві стадії процесу клейстеризації – хімічна реакція між полісахаридом крохмалю і водою з утворенням амілопектину і амілози, та набухання знов утворених продуктів у воді.

Згідно сучасних поглядів [58 – 60] інтенсивний нагрів у водному середовищі перетворює крохмальні зерна спочатку на пухирці, заповнені розчином амілози та амілопектину, потім, при зіткненні пухирців, розчин набуває харак-

теру гелю – відбувається клейстеризація крохмалю. Теплота, яка поглинається при клейстеризації крохмалю, витрачається на розрив зв'язків між ланцюгами полісахаридів, через що порушується структура оболонок крохмальних зерен і вивільняються внутрішні гідроксильні групи полісахаридів до яких приєднуються молекули води – крохмальне зерно набухає. Крім того, вода, що проникла всередину крохмальних зерен, розчиняє деяку частину полісахаридів всередині крохмального зерна, при подальшому нагріванні вони активно дифундують у водну фазу навколо крохмальних зерен. Там вони ще підвищують ступень своєї гідратації та скріплюють між собою поверхні крохмальних зерен, які розростаючись, починають торкатись одне одного, утворюючи гель. Подальший нагрів водних суспензій крохмалю призводить до руйнування крохмальних зерен, деполімеризації молекул крохмалю та погіршення структури гелю.

Як бачимо, гігро- та гідротермічна обробка здатна викликати деякі зміни у складі і внутрішній морфологічній структурі рослинних тканини та біологічних речовин. Це повинно відбитися на стані води в оброблених рослинних тканинах. Оскільки до цього досліджень зміни стану води в термооброблених рослинних тканинах порівняно з нативними ніхто не проводив, це стало однієї з задач даної дисертації.

1.3. Сучасні уявлення щодо впливу води на теплофізичні властивості рослинних матеріалів

Конвективне та кондуктивне сушіння рослинної сировини є одним з найбільш розповсюджених та ефективних прийомів її підготовки до зберігання і наступної переробки. Оптимізаційний критерій процесу сушіння (критерій Ребіндера *Rb*) розраховують як відношення теплоти, витраченої на нагрів матеріалу, до теплоти, витраченої на випаровування води, за нескінченно малий проміжок часу, помножене на температурний коефіцієнт сушіння [1, 9]. Тобто, для визначення ефективності витрат теплоти на зневоднення рослинного матеріалу

необхідно знати його теплоємність та теплоту випаровування з нього води в кожний конкретний момент сушіння.

Класична молекулярно-кінетична теорія визначає теплоємність як першу похідну внутрішній енергії по абсолютній температурі. Вона характеризує теплоакумулюючу здатність матеріалу – його здатність до збільшення своєї внутрішньої енергії при нагріванні. Питому теплоємність вологого матеріалу зазвичай розраховують за правилом адитивності за формулою Коппа і Неймана [61]:

$$c(T) = c_{сух}(T) \cdot n + 4187 \cdot (1- n), \qquad (1.1)$$

де $c_{сух}$ – питома теплоємність сухої речовини при температурі T, Дж/(кг ·К);

4187 – питома теплоємність води, яка в інтервалі 273…373 К приймається незмінною, Дж/(кг ·К);

$0 < n < 1$ – доля сухої речовини у вологому матеріалі.

Вважається, що ця формула є коректною, коли вода і суха речовина вологого матеріалу – нейтральні компоненти, змішування і роз'єднання яких не супроводжується якимось тепловим ефектом.

Але достатньо точно розрахувати питому теплоємність сухої речовини можливо лише коли є точно відомим хімічний склад матеріалу. Проте, хімічний склад навіть однієї й тієї ж рослини може дуже відрізнятись в залежності від зони вирощування, кліматичних умов, способу і часу її зберігання. Тому на практиці, зазвичай, проводять експериментальне визначення питомої теплоємності вихідної рослинної сировини, а розрахунок значень її теплоємності в процесі зневоднення здійснюють використовуючи правило адитивності. Це підтверджується тим, що в літературних джерелах, в основному, фігурує питома теплоємність свіжої сировини, як, наприклад, для яблука (табл. 1.2).

Такі данні не завжди є задовільними при технічних розрахунках процесу сушіння та сушильного обладнання. Тому перевага віддається дослідженням питомої теплоємності рослинної сировини, в залежності від вологості і темпе-

ратури. Проте, нажаль, необхідно констатувати, що таких робіт замало [27, 62, 63, 64].

Таблиця 1.2.

Питома теплоємність нативних паренхімних тканин яблука [64]

W, % відн.	83,0	83,7	84,1	84,1	84,4	84,9	86,0	86,0	86,5	88,5
c, Дж/(кг·К)	3852	3726	3643	3600	3726	3785	3768	3770	3810	3760
Джерело	[65]	[66]	[67]	[68]	[69]	[70]	[71]	[72]	[73]	[74]

Інколи, через брак даних по сировині, використовують результати, що отримані при дослідженні її частини. Як, наприклад, літературні дані щодо питомої теплоємності яблучного соку в діапазоні температур 303…363 К та долі сухих речовин 0,1…0,7 [62], рекомендовані в [64] для розрахунку питомої теплоємності паренхімних тканин яблук:

$$c(T,n) = 4187 - 3526 \cdot n + 3{,}6 \cdot n \cdot T, \quad \text{Дж/(кг·К)}$$

Вплив температури на теплоємність деревини при збільшенні її відносної вологості ($W > 20$ %) можна визначати за емпіричною формулою [18]:

$$c(t,W) = 1{,}172 \cdot [\, W \cdot (1 + t/100)]^{0,2}$$

де W – відносна вологість деревини, %;

t – температура деревини, °С.

На практиці теплоємність зрілої деревини певної вологості і температури визначають за допомогою діаграми П.С. Серговського [75] (рис. 1.19) з деяким ступенем точності.

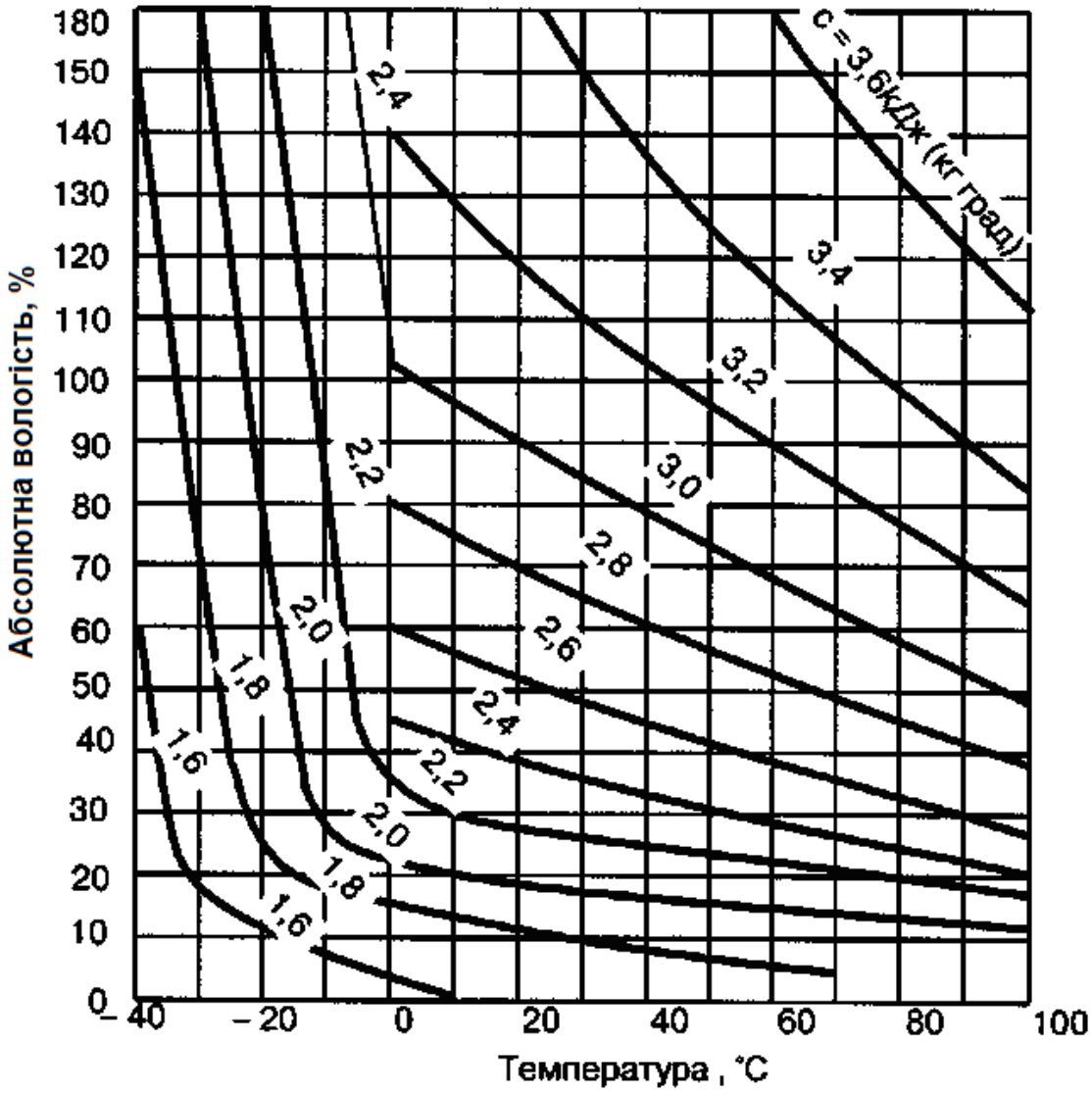


Рис. 1.19. Діаграма питомої теплоємності деревини різної вологості [75].

Тобто, данні щодо питомої теплоємності рослинних тканин, розраховані за правилом адитивності не представляються достатньо надійними ні вченим дослідникам, ні технологам. А існуючі експериментальні данні щодо теплоємності рослинних тканин при зміні їх вологості та температури є досить обмеженими за діапазонами вологості і температури. Тому експериментальне визначення питомої теплоємності вибраних для дослідження рослинних тканин в широких діапазонах зміни їх вологості та температури стало однієї із задач даної дисертації.

Щодо зміни теплоємності рослинної сировини під впливом гідро- та гігротермічної обробки, наголошується на те, що вона буде зростати через зрос-

тання вологості обробленої сировини [64]. Існують результати досліджень [64, 76] зміни теплоємності вихідної сировини при бланшуванні, але вони не є задовільними для використання при теплових розрахунках процесу сушіння рослинної сировини до низького вологовмісту, бо обмежені за діапазоном або температури, або вологості. Тому експериментальне дослідження зміни питомої теплоємності вибраних для дослідження рослинних тканин після гігро- чи гідротермічної обробки в широких, притаманних процесам сушіння, діапазонах змін вологості і температури стало однієї із задач даної дисертації.

Існуючі методики визначення теплоти випаровування води з рослинних матеріалів ґрунтуються на розрахунках її за ізотермами сорбції-десорбції. При цьому вважається, що суттєве зростання теплоти випаровування починається лише в третьому періоді сушіння, який традиційно пов’язують з початком видалення зв’язаної води. Приклади таких розрахунків для біоматеріалів приведено на рисунках 1.20 та 1.21, з яких бачимо, що припущення щодо початку видалення зв’язаної води збільшує значення питомих витрат на випаровування на 5…7% при вологовмісті тканин 0,2 кг/кг сухої речовини та на 10…20% при вологовмісті 0,1 кг/кг сухої речовини.

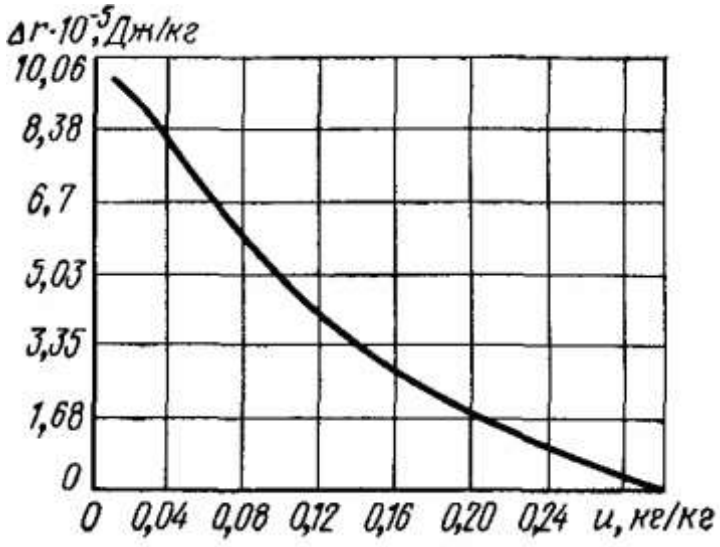


Рис. 1.20. Залежність приросту питомої теплоти випаровування вологи (енергія зв’язку) в кукурудзяному крохмалі від його вологовмісту (в інтервалі від 0 до 100° С) [77].

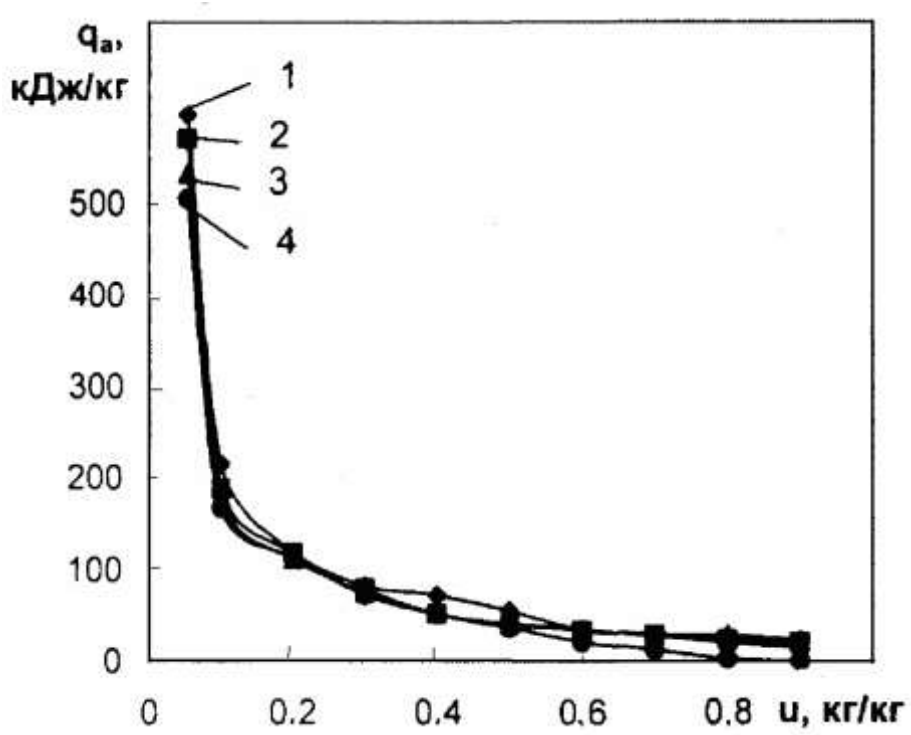


Рис. 1.21. Залежність чистої теплоти адсорбції водяної пари тканинами ананасу від вологовмісту і температури [78]:
1 – t = 20 °C; 2 – t = 40 °C; 3 – t = 60 °C; 4 – t = 80 °C.

За ізотермами сорбції-десорбції можна визначити ізостеричну теплоту адсорбції – додатковий вклад, який вносять у витрати теплоти на випаровування процеси моно- і полімолекулярної адсорбції та капілярної конденсації. Але, як було показано в попередньому розділі, результати експериментів з рослинними матеріалами свідчать про можливість видалення зв’язаної води з них задовго до початку третього періоду сушіння та початку видалення гігроскопічної вологи, кількість якої лише і можна визначити за ізотермами сорбції-десорбції.

Необхідно сказати, що спроби прямого експериментального визначення теплоти випаровування води було здійснено в 60…80-х роках минулого сторіччя при дослідженні зневоднення ряду капілярно-пористих матеріалів [79 – 81]. З них деяке посереднє відношення до рослинних матеріалів мають дослідження (за допомогою термогравикалориметрії) теплоти випаровування води з вологих природних целюлозних матеріалів (рис. 1.22), картопляного крохмалю та муки (рис. 1.23).

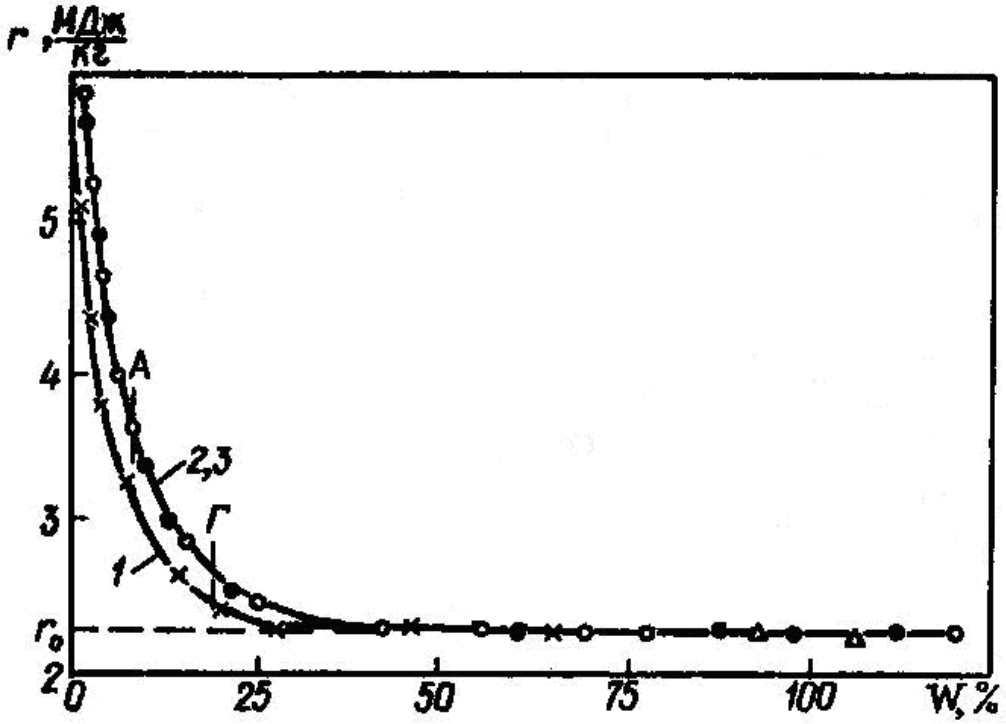


Рис. 1.22. Питомі теплоти випаровування води з тканин, виготовлених з природних волокон (під час їх сушіння при 100 °С) [81].
1 – з бавовняних; 2 – з льняних; 3 – з суміші бавовняних та льняних.

На рис. 1.22 горизонтальною штриховою лінією показано значення питомої теплоти випаровування вільної води (r_0), вертикальними – межі випаровування води різних форм зв'язку з тканиною: Г – початок видалення води гігроскопічного стану, А – початок видалення адсорбованої води [81]. Як бачимо, тут існує досить тривалий період, коли величина питомої теплоти випаровування рівна теплоті випаровування вільної води – період випаровуванні води з макропор целюлозних тканин. При видаленні води з перехідних пор і субмікропор, близько до початку випаровування гігроскопічної води, величина *r* починає зростати (вертикаль Г). Особливо різкий зріст *r* відбувається при видаленні адсорбованої води полі- та мономолекулярних шарів (вертикаль А), що пояснюється зміною природи сил, які утримують воду в целюлозній тканині (капілярних на адсорбційні).

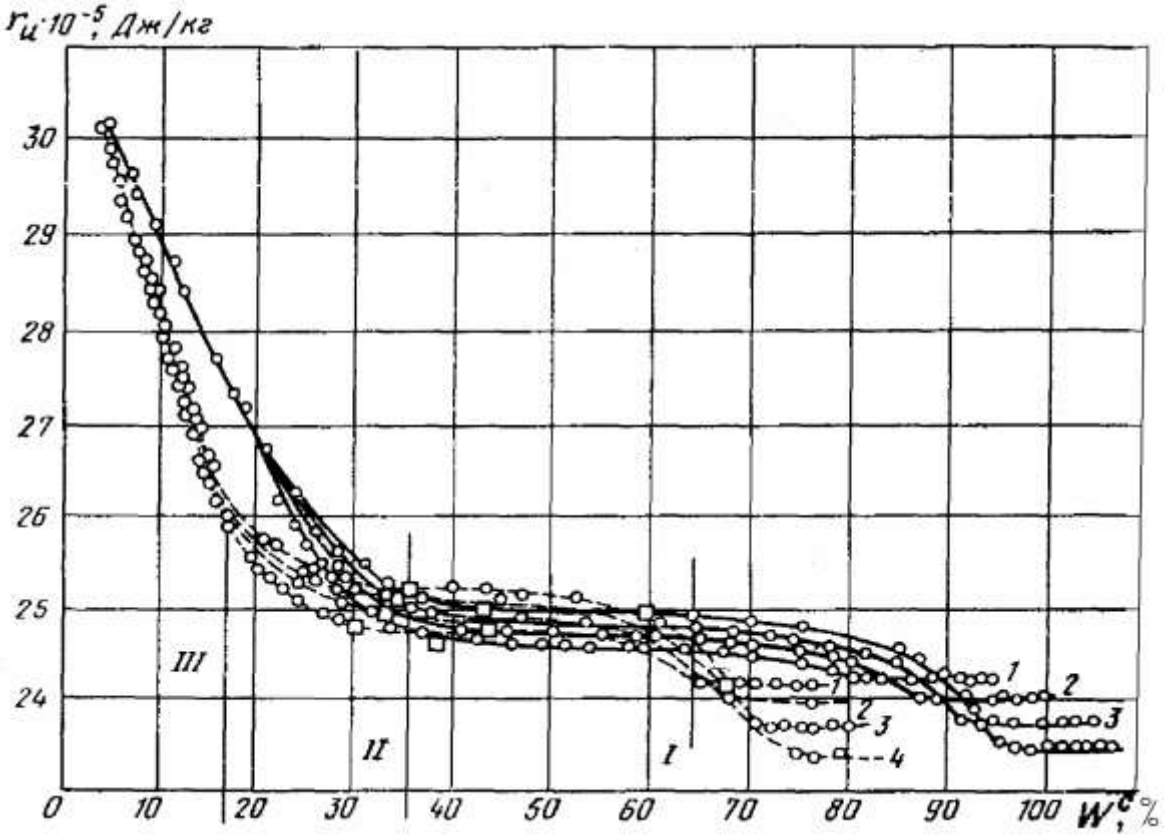


Рис. 1.23. Залежність загальної питомої теплоти випаровування від вологості картопляного крохмалю (пунктир) та пшеничної муки I сорту (безперервна лінія) при різній температурі (Дущенко В.П., перепосилання з [82]).

1 – 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60 °C.

I, II, III – межі максимальної гігроскопічної вологості, полі- і мономолекулярної адсорбованої вологи (для крохмалю).

Результати експериментів, зображені на рис. 1.23, свідчать про початок перевищення (на ~ 4%) теплоти випаровування води з картопляного крохмалю та муки над теплотою випаровування чистої води задовго до початку видалення з них гігроскопічної вологи.

Літературних посилань на достовірні результати прямого, на протязі процесу сушки визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин ми не знайшли. Тож, експериментальне визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу і морфологічної структури, нативних та гігро- чи гідротермічно оброблених, стало однієї із задач даної дисертації.

Невирішені проблеми та завдання дослідження

1. Механізм утримування води різними рослинними тканинами, кількість зв’язаної води та енергія її утримування досить сильно відрізняються і залежать від складу сухих речовин рослин. Тому процес зневоднення різних рослинних тканин, зміна при цьому їх теплофізичних властивостей повинні теж відрізнятися. В доступних для вивчення літературних джерелах не знайшлося публікацій присвячених такому порівняльному дослідженню, тому воно було вибрано в якості теми даної дисертації.

2. На підґрунті аналізу особливості механізмів утримування води різними хімічними речовинами в якості основних об’єктів порівняльного дослідження було вибрано паренхімні тканини яблука (66% сухої речовини складають розчинні цукри), паренхімні тканини картоплі (73,8% сухої речовини складає крохмаль) та деревовидні тканини пагонів верби (39 % сухої речовини складає целюлоза, 35% – геміцелюлоза).

3. Перерозподіл фракцій води в колоїдному капілярно-пористому тілі, як на мікро-, так і на макрорівні, залежить від умов і кінетики її видалення. Але порівняльних досліджень зміни стану води в різних за морфологічним та хімічним складом рослинних тканинах при однакових умовах їх сушіння досі не проводилось тому воно стало однієї із задач даної дисертації.

4. Попередня гігро- та гідротермічна обробка рослинної сировини здатна викликати деякі зміни у структурі рослинних тканин та їх компонентів. Це повинно відбитися на стані води в рослинних тканинах. Оскільки порівняльних досліджень зміни стану води в термооброблених і нативних тканинах раніше не проводилось, це стало однієї з задач даної дисертації.

5. Існуючи методики визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин ґрунтуються, в основному, на розрахунках її за ізотермами сорбції-десорбції. При цьому вважається, що суттєве зростання теплоти випаровування починається лише в третьому періоді сушіння, який традиційно пов’язують з початком видалення зв’язаної води. Наявні ж літературні данні щодо результатів експериментів з рослинними матеріалами свідчать про можливість видален-

ня зв’язаної води з них задовго до початку третього періоду сушіння. Тож, спроба прямого, експериментального, на протязі процесу сушіння визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу та морфологічної структури, нативних та попередньо гігро- чи гідротермічно оброблених, стало однієї із задач даної дисертації.

6. Необхідні для теплових розрахунків процесу сушіння данні щодо питомої теплоємності рослинних тканин, які розраховані за правилом адитивності, не представляються достатньо надійними ні вченим-дослідникам, ні технологам. Відомі експериментальні данні щодо теплоємності вибраних для дослідження рослинних тканин, нативних та попередньо термооброблених, отримані в вузьких інтервалах вологості і температури. Тому експериментальне визначення питомої теплоємності вибраних для дослідження рослинних тканин в широких, притаманних процесу їх сушіння на чипси та порошок, діапазонах вологості та температури стало однієї із задач даної дисертації.

7. Для більшої впевненості у отриманих результатах експериментальних досліджень стану води в рослинних тканинах, теплоти її випаровування та теплоємності рослинних тканин було намічено їх порівняння з результатами відомих теоретичних передпосилань та напівемпіричних розрахунків.

8. Цілком логічним, заключним етапом роботи стало завдання використання отриманих експериментальних результатів для дослідження відповідності кінетики сушіння рослинних тканин змінам стану води в них та теплоти її випаровування; для уточнення механізму та послідовності видалення води з рослинних тканин при сушінні; для розрахунку та порівняння теплової ефективності сушіння різних рослинних тканин.

РОЗДІЛ 2
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення стану води в рослинних тканинах та його похибка

2.1.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення стану води в рослинних тканинах

Можливість застосування приладу і методу диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) для вивчення стану води в вологих матеріалах ґрунтується на відмінностях фізико-хімічних властивостей вільної і зв’язаної води, а саме того, що вода в зв’язаному стані не зазнає фазового переходу першого роду при охолодженні нижче 0°С [83]. Якщо вологий матеріал, якій містить вільну і зв’язану воду, піддати в калориметрі глибокому охолодженню і наступному нагріванню, то на відповідних термограмах буде зареєстровано теплоту кристалізації та плавлення тільки вільної води. Вся інша вода матеріалу при цьому вважається зв’язаною. Прилади і метод ДСК вже досить давно використовують для визначення стану води в вологих матеріалах [6, 7].

Для визначення фракційного стану води в рослинних тканинах було використано калориметричний комплекс (рис.2.1) на базі диференціального сканувального мікрокалориметра ДСМ-2М (1) виробництва СКБ БП АН СРСР в м. Пущино [84], якій було додатково обладнано системами вентиляції та охолодження теплового блоку і автоматизованою системою збору та обробки інформації. В основу схеми теплових вимірювань калориметра покладено принцип автоматичної компенсації різниці температур між вимірювальною (робочою) і порівняльною (еталонною) комірками теплового блоку калориметра. Термін «сканувальна» визначає такий режим роботи калориметра, при якому температура калориметричної системи змінюється в часі.

Тепловий блок калориметра (2) (рис. 2.1) має дві калориметричні комірки та термостат у вигляді сосуду Д'юара. Робоча й еталонна комірки споряджені індивідуальними нагрівачами, що дозволяє здійснити принцип «збалансованого нуля». Контейнер зі зразком в робочий комірці і порожній контейнер в комірці порівняння нагріваються з однаковою швидкістю (швидкістю сканування), а автономні нагрівачі через систему автоматичного регулювання, розміщену в електронному блоці (3), вирівнюють їх температури. Диференціальний сигнал від автономних нагрівачів є пропорційним різниці між поданими на них потужностями, тобто різниці між тепловими потоками в калориметричних комірках. При розміщенні в робочу комірку досліджуваної речовини він є пропорційним теплоті, що виділяється або поглинається при її нагріванні або охолодженні.

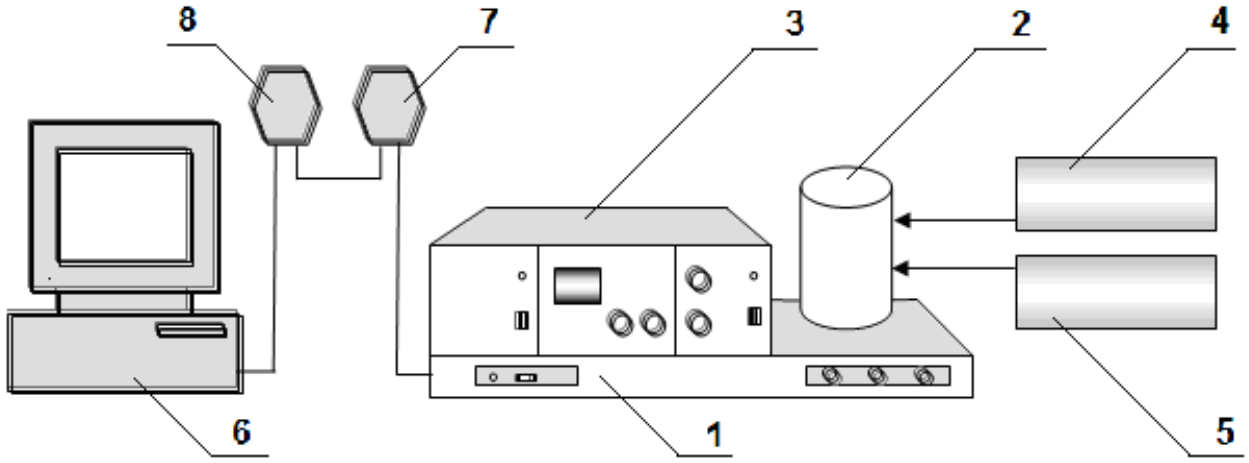


Рис. 2.1. Схема калориметричного комплексу на базі диференціального сканувального мікрокалориметра ДСМ-2М

1 – ДСМ-2М; 2 – тепловий блок; 3 – електронний блок; 4 – система вентиляції; 5 – система охолодження; 6 – персональній комп'ютер з програмним забезпеченням; 7 – аналого-цифровий перетворювач; 8 – конвертер протоколів.

Електронний блок (3) містить в собі блоки живлення, завдання температурних режимів та регуляторів. Його призначенням є задавання та підтримка

теплового і швидкісного режимів експерименту, та отримання диференціального сигналу щодо змін напруги, яка подається на нагрівачі калориметричних комірок теплового блоку, на протязі експерименту.

Система вентиляції теплового блоку (4) складається з балону з газоподібним гелієм та двох адсорберів, заповнених силікагелем, призначених для додаткового зневоднення гелію. Вентиляція теплового блоку підсушеним гелієм в процесі експерименту дозволяє запобігти конденсації вологи в калориметричних комірках та уникнути реєстрації артефактів при роботі в низькотемпературному діапазоні [85].

Остудити завантажені в прилад контейнери до температури початку експерименту, яка в дослідах значно нижча від кімнатної, покликана система охолодження теплового блоку (5). В якості холодоагенту, який подається в термостат теплового блоку (2), використовують або спирт з температурою 268К, який охолоджують в кріостаті МК-70, або рідкий азот.

Аналого-цифровий перетворювач типу *i-7018* (7) та конвертер протоколів типу *i-7520* (8) забезпечують перетворення вихідного аналогового сигналу з електронного блоку (3) в цифрову форму і передачу цифрових даних до персонального комп'ютера (6).

Накопичення й обробка результатів досліджень стану води в рослинних матеріалах здійснювалась за допомогою спеціально розробленої прикладної комп’ютерної програми «Water-5» (рис. 2.2), яка написана мовою Delphi.

Зазначена на початку даної глави методика визначення стану води у вологих матеріалах за допомогою низькотемпературної ДСК була раніш доопрацьована та автоматизована стосовно мікрокалориметра ДСМ-2М [32, 36, 85].

Згідно методики дослідження стану води в рослинних матеріалах було підготовлено зрізи рослинних тканин товщиною 1…1,5 мм та діаметром 5…6 мм. Для досягнення необхідного спектру вологості їх підсушували в потоці повітря з температурою 60 °С та швидкістю 3 м/с.

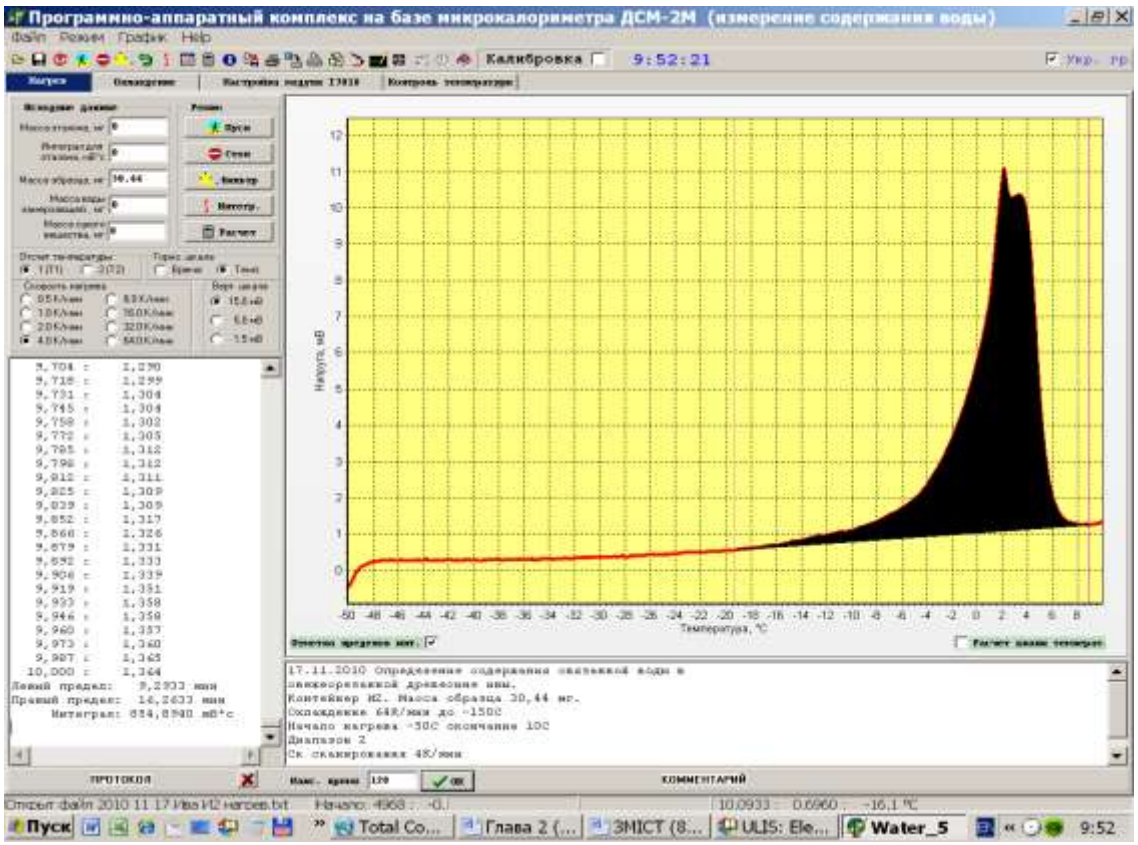


Рис. 2.2. Вигляд вікна керування системою збору та обробки інформації програми «Water-5» при визначенні стану води в рослинних матеріалах.

Зразок герметично укупорювали в спеціальний алюмінієвий контейнер (рис. 2.3) та розміщували у робочу комірку теплового блоку де охолоджували до -150 ^{o}C зі швидкістю 64 К/хвилину. Після встановлення температурної рівноваги в калориметричних комірках і витримці при цій температурі протягом 2 хвилин контейнер з зразком нагрівали до кімнатної температури зі швидкістю 4 К/хвилину. Одночасно реєстрували процеси, що відбуваються в матеріалі, за допомогою автоматизованої системи збору та обробки інформації «Water-5».

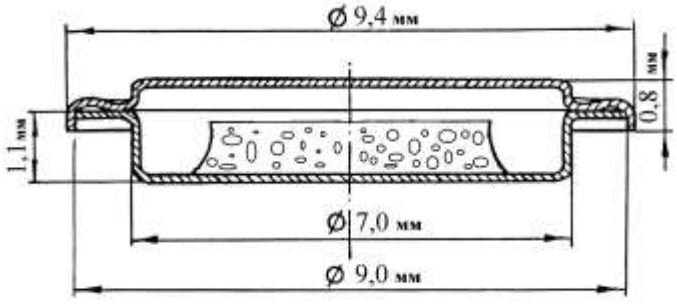


Рис. 2.3. Стандартний герметичний контейнер з комплекту ДСМ-2М зі зразком.

При вимірюванні методом ДСК фіксується сума потужностей всіх теплових потоків, що виникають при зміні температури в результаті як фазових переходів, так і зміни теплоємності матеріалу. Тобто, на ДСК-кривих реєструються піки, що відповідають виділенню або поглинанню теплоти при зміні ентальпії в результаті фазового переходу I роду, і перегини, що відповідають різкій зміні питомої теплоємності при фазовому переході II роду. Однак у більшості випадків зміна питомої теплоємності речовини в порівнянні зі зміною ентальпії при фазовому переході I роду настільки мала, що досить гарним наближенням для відображення зміни власне питомої теплоємності в районі піка теплопоглинання чи тепловиділення вважають пряму, яка з'єднує точки початку й кінця піку [86]. Площа, яку на рис. 2.2 замальовано чорним кольором та яка знаходиться між кривою піку плавлення замерзаючої води і нанесеною прямою зміни теплоємності в районі піку, є пропорційною тепловому ефекту фазового переходу I роду [87], в даному випадку – ефекту плавлення вільної води.

Чисельне визначення теплового ефекту фазового переходу I роду роблять на підставі даних градуювання калориметра, отриманих при дослідженні в тих же умовах експерименту еталонної речовини з відомим значенням ентальпії аналогічного фазового переходу, що відбувається при близькій температурі. Для дослідження стану води в рослинних тканинах в якості еталонної речовини було використано дистильовану воду подвійної перегонки.

Шляхом обробки за допомогою комп'ютерної програми «Water-5» ДСК-кривих, записаних у пам'ять комп'ютера в процесі експерименту, та на підставі даних градуювання визначали площі піків плавлення (шляхом інтегрування за методом трапецій) та масу вільної (замерзаючої) води в рослинних тканинах. Кількість незамерзаючої води, що по визначенню є зв'язаною, обчислювали як різницю між загальним вмістом води в зразку і масою замерзаючої води. Загальну кількість води в досліджуваних зразках визначали після закінчення калориметричних вимірів методом висушування у сушильній шафі при 105^{o}C [88].

Повний алгоритм розрахунку зв'язаної води представлений формулою:

$$m_{з.в.} = m_в – (m_{et} \bullet s_в \bullet \Delta H_{et} / s_{et} \bullet \Delta H_в) \quad (2.1)$$

де $m_{з.в.}$ – маса незамерзаючої (зв’язаної) води у зразку, кг;

$m_в$ – загальна маса води у зразку, кг;

m_{et} – маса еталонної речовини, кг;

$s_в$ – площа під піком плавлення води у зразку, мВ·с;

s_{et} – площа під піком плавлення еталонної речовини, мВ·с;

$\Delta H_в$ – ентальпія плавлення води у зразку, кДж/кг;

ΔH_{et} – ентальпія плавлення еталонної речовини, кДж/кг.

Однак, у припущенні, що ентальпія плавлення вільної води у зразку дорівнює ентальпії плавлення дистильованої води, використаної в якості еталонної речовини, масу зв’язаної води у зразку визначали за спрощеною формулою:

$$m_{з.в.} = m_в – m_{в.в.} = m_в – (m_{et} \bullet s_в / s_{et}) \quad (2.2)$$

2.1.2. Похибка визначення стану води в рослинних тканинах за допомогою приладу і методу диференціальної сканувальної калориметрії

Похибка вимірювання кількості замерзаючої води була визначена згідно методик, наведених в [89].

Відносна похибка добутку чи частки декількох величин дорівнює сумі відносних похибок цих величин, тож для відносної похибки визначення маси вільної води одержимо:

$$\delta_{m_{в.в.}} = \delta_{m_{et}} + \delta_{S_в} + \delta_{S_{et}}, \% \quad (2.3)$$

де $\delta_{m_{в.в.}}, \delta_{m_{et}}, \delta_{S_в}, \delta_{S_{et}}$ – відносні похибки визначення маси вільної (замерзаючої) води, маси води еталонного зразка, площі піка плавлення замерзаючої води досліджуваного матеріалу та площі піка плавлення води еталонного зразка відповідно.

Відносна похибка зважування на мікроаналітичних лабораторних терезах моделі ВЛМ-1 з ціною поділу шкали 0,01 мг залежить від маси зразка. Маса еталонного зразка води (3,59 мг) була визначена з допомогою двох послідовних зважувань: маси пустого контейнера (47,43 мг) та маси контейнера з водою (51,02 мг). Абсолютна похибка всіх цих зважувань 0,005 мг. Тобто відносна похибка визначення маси води еталонного зразка, буде:

$$\delta_{m_{et}} = \frac{\sqrt{(\Delta m_{0+et})^2 + (\Delta m_0)^2}}{m_{0+et} - m_0} \cdot 100\% = \frac{\sqrt{0{,}005^2 + 0{,}005^2}}{3{,}59} \cdot 100\% = 0{,}197\% \quad , \qquad (2.4)$$

де m_0 –маса порожнього контейнера, мг;

m_{0+et} – маса контейнера з еталоном, мг;

Δm_0 – абсолютна похибка зважування порожнього контейнера, мг;

Δm_{0+et} – абсолютна похибка зважування контейнера з еталоном, мг.

Для визначення відносної похибки вимірювання площі піка плавлення еталонного зразка дистильованої води було проведено п’ять послідовних дослідів, з яких було визначено середнє арифметичне виміру та відхилення від середнього арифметичного для кожного досліду (табл. 2.1).

Таблиця 2.1.

Експериментальні дані для визначення похибки вимірювання площі піка плавлення дистильованої води

№ виміру	S^i_{et}, мВ·с	$\overline{S}_{et} - S^i_{et}$, мВ·с	$(\overline{S}_{et} - S^i_{et})^2$, (мВ·с)^2
1	312,08	-0,007	0, 0005
2	312,23	-0,372	0,1384
3	312,12	0,119	0,0142
4	312,93	0,309	0,0955
5	312,64	0,074	0,0055

Середнє арифметичне визначали за формулою:

$$\overline{S}_{et} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} S^i_{et} = \frac{1561{,}998}{5} = 312{,}399 \text{ , мВ·с,}$$

де n – число дослідів.

Середнє квадратичне відхилення середнього результату виміру площі піка плавлення дистильованої води буде:

$$\sigma_{\bar{S}_{et}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{S}_{et} - S_{et}^{i})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0{,}25355}{20}} = 0{,}113, \text{ мВ·с}$$

Довірчий інтервал або точність визначення середнього результату площі піка плавлення дистильованої води з довірчою імовірністю 0,95:

$$\Delta\bar{S}_{et} = \zeta \cdot \sigma_{\bar{S}_{et}} = 2{,}8 \cdot 0{,}113 = 0{,}315, \text{ мВ·с}$$

де $\zeta = 2{,}8$ – коефіцієнт Ст'юдента, при $n = 5$.

Таким чином, відносна похибка визначення середнього арифметичного площі піка плавлення води еталонного зразка дистильованої води буде:

$$\delta_{\bar{S}_{et}} = \frac{\Delta\bar{S}_{et}}{\bar{S}_{et}} \cdot 100\% = \frac{0{,}315}{312{,}399} \cdot 100\% = 0{,}101\% \qquad (2.5)$$

Відносну похибку визначення площі піка плавлення замерзаючої води у зразку рослинної тканин, який можна записати лише один раз через необернене руйнування рослинних тканин при заморожуванні, обумовлює похибка методу. Похибка методу, яку можна вирахувати за результатами дослідів з еталонним зразком дистильованої води, буде дорівнювати похибці довільного виміру площі піка плавлення дистильованої води.

Згідно табл. 2.1 та [89], середнє квадратичне відхилення довільного виміру площі піка плавлення дистильованої води буде:

$$\sigma_{\bar{S}_{et}^{i}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{S}_{et} - S_{et}^{i})^2}{(n-1)}} = \sqrt{\frac{0{,}25355}{4}} = 0{,}252, \text{ мВ·с}$$

Довірчий інтервал або точність визначення довільного виміру площі піка плавлення дистильованої води з довірчою імовірністю 0,95 буде:

$$\Delta S_{et}^{i} = \xi \cdot \sigma_{S_{et}^{i}} = 2 \cdot 0{,}252 = 0{,}504 \text{ , мВ·с}$$

де ξ = 2 – коефіцієнт визначення довірчого інтервалу довільного виміру для довірчої імовірності 0,95 за формулою Гауса [89].

Таким чином, відносна похибка методу, тобто максимальна відносна похибка виміру площі піка плавлення вільної води в дослідному зразку:

$$\delta_{S_{et}^{i}} = \delta_{S_{в.в.}} = \frac{\Delta S_{et}^{i}}{\overline{S}_{et}} \cdot 100\% = \frac{0{,}504}{312{,}399} \cdot 100\% = 0{,}161\% \qquad (2.6)$$

При підстановці значень, знайдених за формулами (2.4), (2.5) та (2.6), у формулу (2.3) одержимо максимальну відносну похибку визначення маси вільної води:

$$\delta_{m_{в.в.}} = 0{,}197\% + 0{,}101\% + 0{,}161\% = 0{,}459\% \qquad (2.7)$$

Ця похибка буде однаковою для всіх дослідів, в яких було використано калібрування по цьому еталонному зразку дистильованої води.

Відносна похибка визначення маси зв’язаної води у зразку, виходячи з формули (2.2), буде дорівнювати:

$$\delta_{m_{З.В.}} = \frac{\sqrt{(\Delta m_B)^2 + (\Delta m_{B.B.})^2}}{m_B - m_{B.B}} \cdot 100\% \text{ ,} \qquad (2.8)$$

де $m_в$ – маса всієї води у зразку, мг;

$m_{в.в.}$ – маса вільної води у зразку, мг;

$\Delta m_в$ – абсолютна похибка визначення маси всієї води у зразку, мг;

$\Delta m_{в.в.}$ – абсолютна похибка визначення маси вільної води у зразку, мг.

Масу всієї води $m_в$ у зразку визначали після закінчення калориметричних вимірів та досушування контейнера зі зразком у сушильній шафі до сухого за-

лишку з допомогою двох послідовних зважувань – контейнера зі зразком до сушіння у шафі та контейнера з сухим залишком – на мікроаналітичних лабораторних терезах моделі ВЛМ-1 з ціною поділу шкали 0,01 мг. Тобто абсолютна похибка цих зважувань 0,005 мг, а абсолютна похибка визначення маси всієї води у зразку визначається за формулою:

$$\Delta m_B = \sqrt{(\Delta m_{0+r})^2 + (\Delta m_{0+сух})^2} = \sqrt{0{,}005^2 + 0{,}005^2} = 0{,}007071 \text{, мг}$$

де Δm_{0+r} – абсолютна похибка зважування контейнера зі зразком, мг;

$\Delta m_{0+сух}$ – абсолютна похибка зважування контейнера з сухим залишком досліджуваного зразка, мг.

Абсолютна похибка визначення маси всієї води буде однаковою для всіх зразків. Результати ж розрахунку відносної похибки визначення маси зв'язаної води будуть дещо різниться. З табл. 2.2, де наведено результати розрахунків відносної похибки для експериментів з паренхімними тканинами яблука, бачимо, що максимальна похибка визначення маси зв'язаної води становила 1,8 % для зразка з мінімальною кількістю зв'язаної води.

Таблиця 2.2.

Результати розрахунків відносної похибки визначення маси зв'язаної води у зразках паренхімних тканин яблука

№	$m_{0+г}$, мг	$m_{0+сух}$, мг	$m_в$, мг	$\Delta m_в$, мг	$m_{в.в}$, мг	$\Delta m_{в.в}$, мг	$m_{з.в.}$, мг	$\Delta m_{з.в.}$, мг	$\delta_{m_{з.в.}}$ %
1	59,86	49,42	10,44	0, 007	8,29	0,038	2,15	0,033	1,803
2	64,75	51,76	12,99	0, 007	9,31	0,043	3,68	0,037	1,175
3	65,67	53,51	12,16	0, 007	8,16	0,037	4,00	0,033	0,953
4	66,82	55,48	11,34	0, 007	6,51	0,030	4,83	0,027	0,635
5	68,61	57,62	10,99	0, 007	5,86	0,027	5,13	0,024	0,543
6	64,21	56,48	7,73	0, 007	2,89	0,013	4,84	0,013	0,310
7	59,43	54,72	4,71	0, 007	1,32	0,006	3,39	0,009	0,275

Таким чином, відносна похибка визначення маси зв'язаної води у зразках рослинних тканин з використанням зазначеного приладу та методу залежить від точності калібрування ДСМ-2М і, у даному випадку, не перевищує 2%.

2.2. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин та його похибка

2.2.1. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин

Інформація щодо поточних витрат теплоти на випаровування води з рослинної сировини, необхідна для теплових розрахунків процесу сушіння. Для отримання таких даних необхідним є синхронний вимір зміни маси зразка та кількості теплоти, що витрачена на випаровування води у процесі сушіння [90]. Тобто одночасне використання калориметрії та термогравіметрії. Спеціально для вимірювання теплоти випаровування під час сушіння із застосуванням цих методів в ІТТФ НАН України було створено прилад синхронного теплового аналізу – диференціальний мікрокалориметр випаровування ДМКИ-01 [91, 92], на базі якого було зібрано калориметричній комплекс (рис. 2.4).

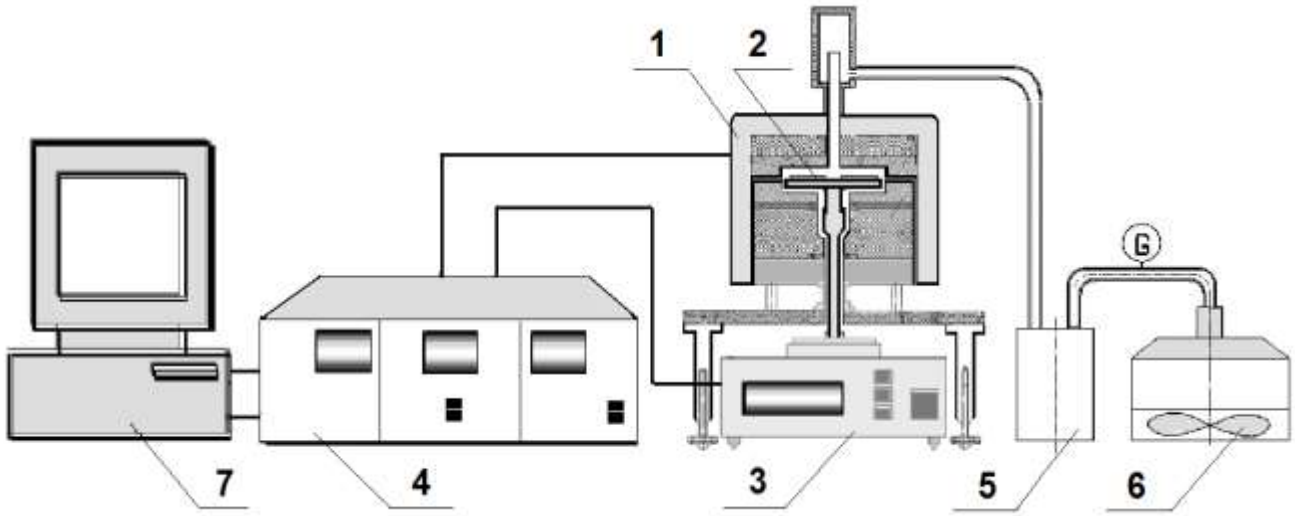


Рис. 2.4. Схема калориметричного комплексу на базі ДМКИ-01.
1 – тепловий блок у радіальному перетині; 2 – калориметрична платформа теплового блоку; 3 – терези AD-500; 4 – електронний блок; 5 – ресивер; 6 – компресор; 7 – персональній комп’ютер зі спеціальним програмним забезпеченням; G – датчик витрати повітря.

Калориметричній комплекс (рис. 2.4) містить в собі диференціальний мікрокалориметр випаровування ДМКИ-01, який функціонально об’єднує: тепловий блок (1), цифрові аналітичні терези фірми AXIS моделі AD-500 (3) та блок електронного регулювання (4); систему подачі повітря, оснащену витратоміром та датчиком відносної вологості; автоматизовану систему збору та обробки інформації, оснащену спеціально розробленим програмним забезпеченням.

Тепловий блок (1) зібрано за схемою диференціального вимірювання теплових потоків [86]. Він вміщує калориметричну платформу (2), розташовану всередині робочої камери (10), утвореної верхнім (8) та нижнім (9) термостатованими кожухами, які оснащені незалежними системами нагрівання та підтримування ізотермічного режиму сушіння (рис.2.5).

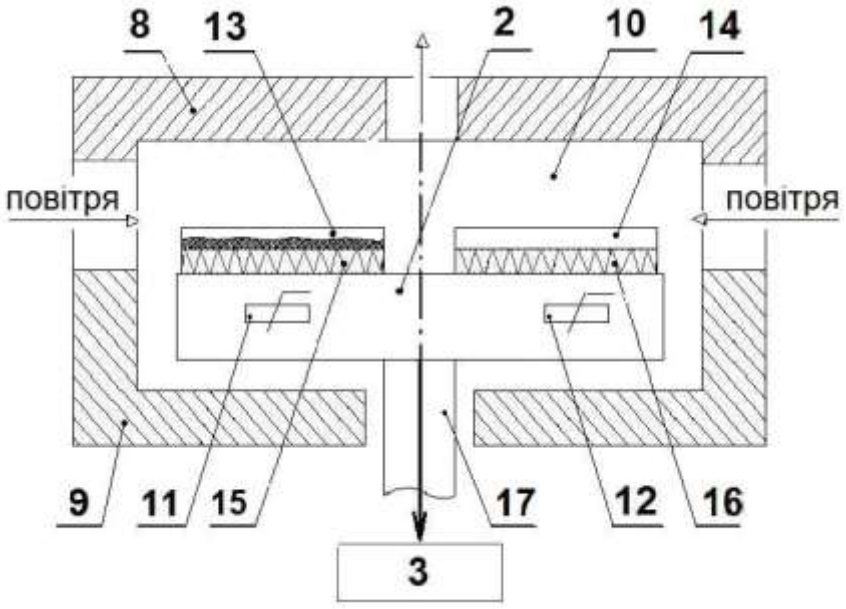


Рис. 2.5. Принципова схема теплового блоку ДМКИ-01.

2 – калориметрична платформа; 3 – аналітичні ваги; 8, 9 – верхній та нижній термостатовані кожухи; 10 – робоча камера; 11, 12 – терморезистори; 13 – комірка з досліджуваною речовиною; 14 – комірка порівняння; 15, 16 – перетворювачі теплового потоку; 17 – коаксіальна стійка.

В калориметричну платформу (2) (рис. 2.5 та 2.6) вмонтовано два терморезистори (11, 12), один з яких використано в системі регулювання температури платформи, а другий призначено для визначення температури поверхні випаровування. На платформі розташовано дві ідентичні комірки – вимірювальна (13) та порівняльна (14), під якими вмонтовано перетворювачі теплового потоку (ПТП) (15, 16), з яких безпосередньо отримують інформацію щодо теплових потоків всередині калориметричних комірок.

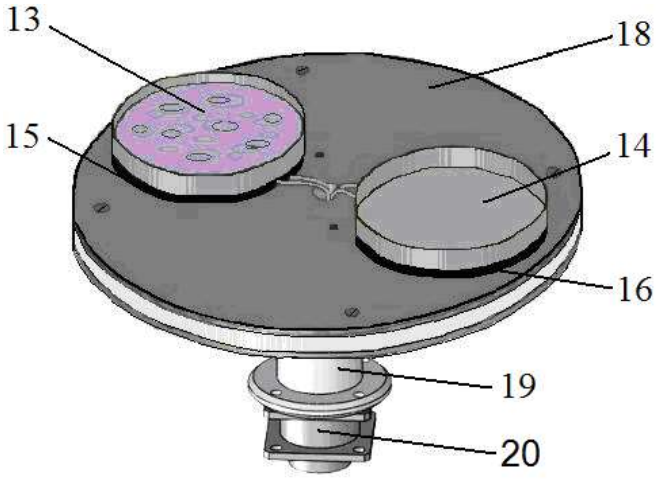


Рис. 2.6. Калориметрична платформа з плоскими комірками.
13 – робоча комірка; 14 – комірка порівняння; 15 – ПТП робочої комірки;
16 – ПТП комірки порівняння; 18 – корпус, що вирівнює температуру;
19 – фланець; 20 – роз'єднувач.

Калориметрична платформа (2) з'єднана через коаксіальну стійку (17) з платформою аналітичних терезів (3), котрі на протязі досліду фіксують зміну маси зразка через випаровування вологи. Передавання електричних сигналів від терморезисторів (11, 12) та ПТП (15, 16) і підключення електричного нагрівника калориметричної платформи до блоку електронного регулювання (4) здійснюється через круговий колектор, утворений низкою петлеподібних дротів діаметром 0,03 мм. Така конструкція забезпечує механічну розв'язку рухомої калориметричної платформи, яка є знімним замінним вузлом теплового блоку, від нерухомих елементів конструкції.

Електронний блок (4) забезпечує нагрівання верхнього й нижнього термостатованих кожухів (8, 9) до температури сушіння і підтримує її протягом усього часу досліду. В електронний блок поступають аналогові сигнали від терморезисторів (11, 12), ПТП (15, 16) та аналітичних терезів (3). В ньому вони перетворюються у цифровий код для подальшої передачі в комп'ютер (7).

Система подачі повітря в робочу камеру містить регульований компресор (6), який підключено до повітропроводу через ресивер (5), що призначений для вирівнювання повітряного потоку та збору конденсованої вологи. Ця система дозволяє регулювати вологообмін між зразком та середовищем робочої камери завдяки зміни парціального тиску випареної вологи над зразком при зміни швидкості продування повітря. Ведення регульованого потоку повітря в робочу камеру дозволяє інтенсифікувати процес випаровування майже в 2 рази зі збереженням градуювальних характеристик калориметра. Повітря, яке подається в робочу камеру (10) теплового блоку, попередньо підігрівається до температури верхнього та нижнього термостатованих кожухів (8, 9), для чого на внутрішній поверхні верхнього кожуху (8) у радіальному напрямку прорізані пази, через які проходить повітря. Відпрацьоване повітря видаляється з робочої камери через отвір у верхньому кожусі (8) разом з випареною вологою. Додатково система оснащена незалежнимі датчиками відносної вологості та швидкості продування повітря.

Комп'ютер (7) реєструє цифрові сигнали від електронного блоку (4) на протязі досліду. Реєстрація сигналів щодо теплових потоків всередині теплового блоку та зміни маси зразка здійснюється синхронно по двом незалежним каналам, за допомогою спеціально розроблених прикладних комп'ютерних програм «System0» і «Massa», написаних на мові програмування Delphi. Вікна керування системою збору даних цих програм представлено на рис. 2.7 та 2.8.

Методика досліджень кінетики сушіння та теплоти випаровування води з рослинних матеріалів за допомогою диференціальної калориметрії випаровування (ДКВ) відпрацьовувалась у співавторстві в процесі роботи над дисертацією [93 - 97].

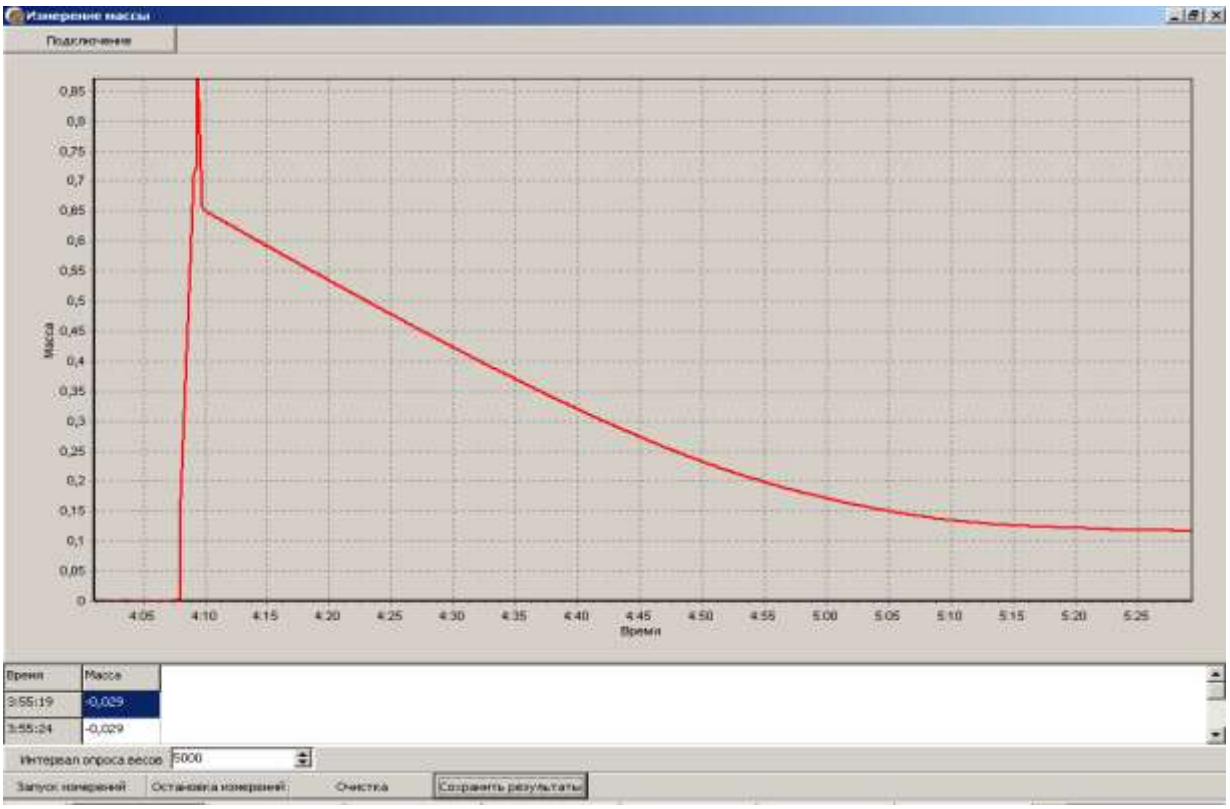


Рис. 2.7. Вигляд вікна системи збору інформації програмою «Massa».

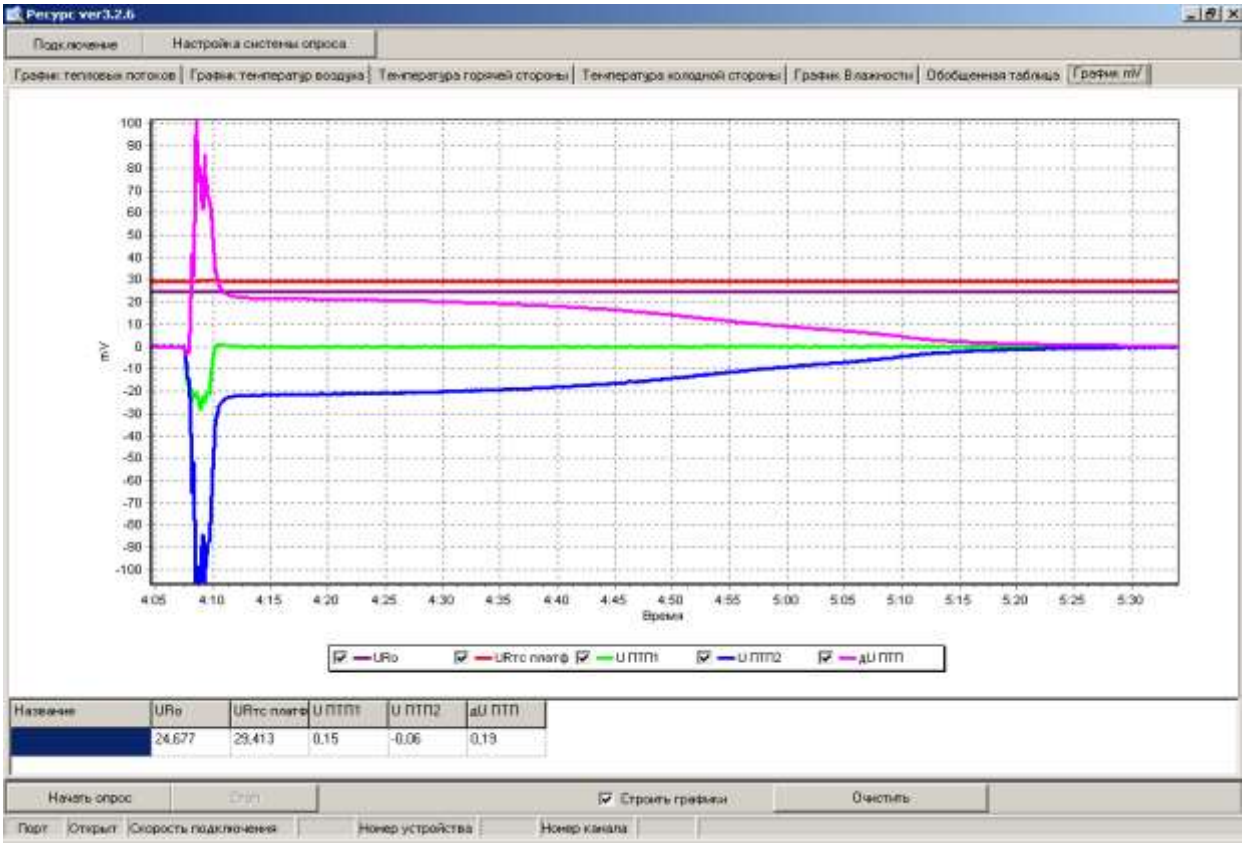


Рис. 2.8. Вигляд вікна системи збору інформації програмою «System0».

Згідно відпрацьованої методики, для дослідження питомої теплоти випаровування води з рослинної сировини в якості зразків використовували зрізи рослинних тканин товщиною 1…1,5 мм та площею до 120 мм^2.

Після прогріву теплового блоку до температури сушіння та встановлення теплової рівноваги всередині робочої камери, про що свідчить вихід на «нуль» диференціального сигналу від ПТП, в вимірювальну комірку розміщували зразок. Після закінчення періоду прогріву зразка, його сушіння здійснювали в ізотермічному режимі до моменту зменшення диференціального сигналу від ПТП до межі розрізняння та відсутності подальшого зменшення маси зразка.

В ході експерименту виміру підлягали:

а) маса зразка на протязі процесу сушіння (рис. 2.7);

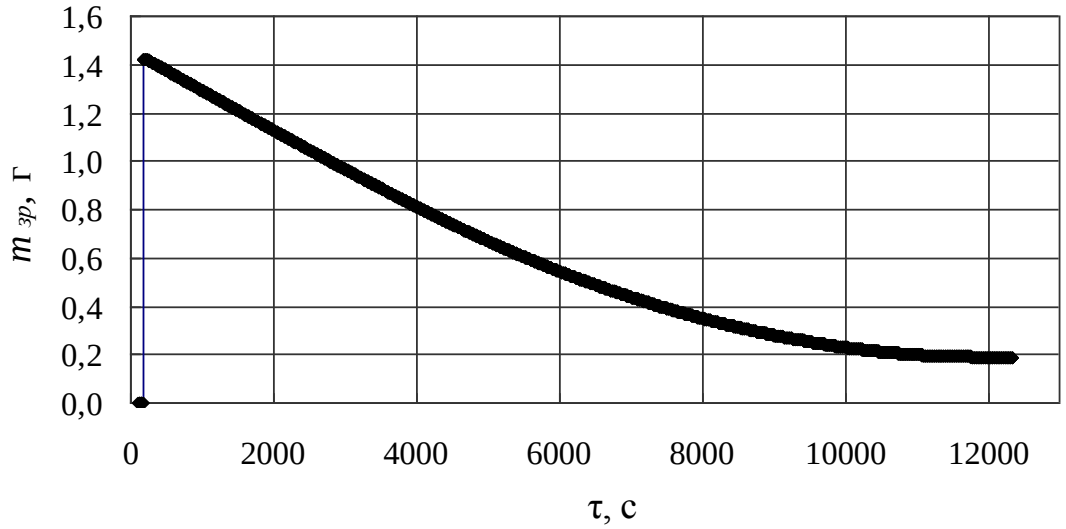
б) величина прямого та диференціального сигналу від перетворювачів теплового потоку (рис. 2.8);

в) величина сигналу від терморезистора, що знаходиться безпосередньо під вимірювальною коміркою, який після закінчення досліду, на підставі даних з теплових опорів матеріалу комірки та матеріалу зразка, перераховували в поточні значення температури зразка під час досліду;

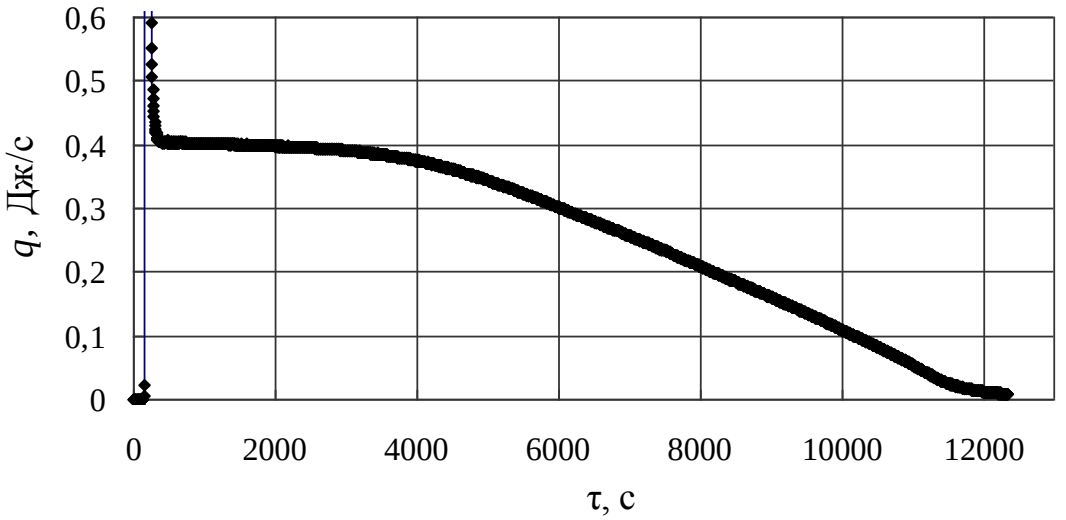
г) загальна кількість води в зразку, яку визначали методом досушування зразка всередині робочої камери теплового блоку при 105 °С до досягнення ним постійної маси [88].

Кінцеве обчислення значень питомої теплоти випаровування вологи з дослідних зразків проводили за допомогою комп’ютерної програми «Microsoft Excel» за спеціально розробленою методикою розрахунків.

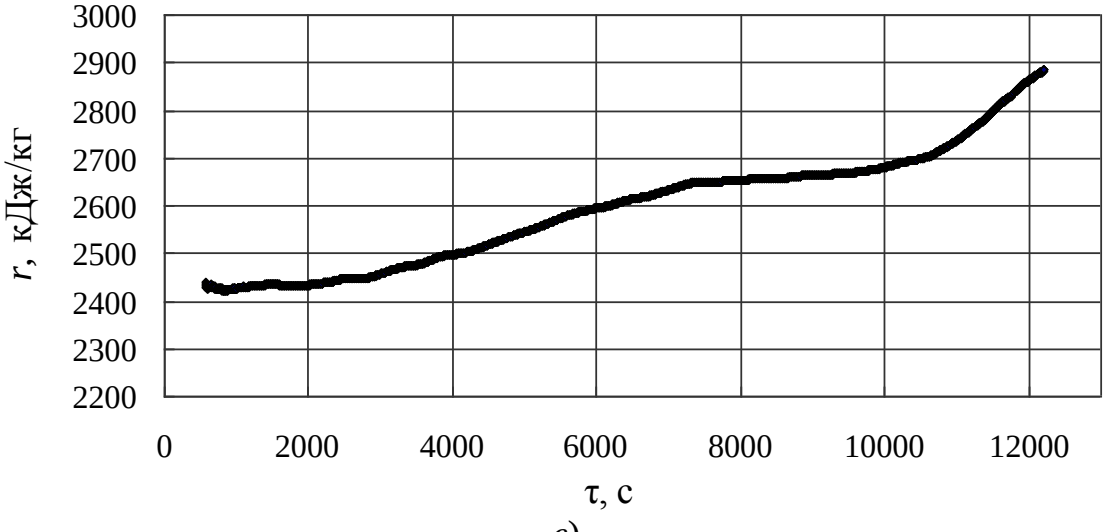
Згідно цієї методики отримані в ході досліду значення сигналів маси (рис. 2.9 *а*) та диференціального теплового потоку трансформували у форму, зручну для використання в «Microsoft Excel». Диференціальний сигнал від перетворювачів теплового потоку додатково, на підставі даних градуювання, перераховували в поточні значення диференціального теплового потоку всередині робочої камери (рис. 2.9 *б*).



а)



б)



в)

Рис. 2.9. Криві зміни маси зразка (*а*), диференціального теплового потоку (*б*) та питомої теплоти випаровування води (*с*) під час сушіння в ДМКИ-01 паренхімних тканин яблука при 40°С.

На підставі даних про зміну маси зразка m та диференціального теплового потоку q (рис. 2.9 *а*, *б*) визначали поточні значення питомої теплоти випаровування води r в процесі сушіння рослинних тканин, починаючи з часу встановлення термодинамічної рівноваги всередині робочої камери теплового блоку (рис. 2.9 *с*).

Розрахунок вели за алгоритмом:

$$r_i = \frac{\int_{\tau_{i-1}}^{\tau_{i+1}} q(\tau) d\tau}{m(\tau_{i-1}) - m(\tau_{i+1})} \qquad (2.9)$$

де $\tau_{i\text{-}1}$ та τ_{i+1} – значення поточного часу, с;

r_i – питомі витрати теплоти на випаровування за час сушіння від $\tau_{i\text{-}1}$ до τ_{i+1}, кДж/кг;

$q(\tau)$ – тепловий потік всередині робочої камери, як функція часу, Дж/с;

$m(\tau_{i\text{-}1})$ та $m(\tau_{i+1})$ – маса зразка в моменти часу $\tau_{i\text{-}1}$ та τ_{i+1}, кг.

Особливістю застосування даного алгоритму є недоцільність використання постійного проміжку часу $\Delta\tau = \tau_{i+1} - \tau_{i\text{-}1}$= const, бо може виникнути ситуація, коли $\Delta m = m(\tau_{i+1}) - m(\tau_{i\text{-}1}) = 0$, тобто за період часу від $\tau_{i\text{-}1}$ до τ_{i+1} маса зразка змінюється на величину, яка є меншою за чутливість терезів. Задля запобігання такої ситуації в якості шагу інтегрування теплового потоку та диференціювання втрати маси більш доцільним виявилось використовувати постійну різницю в масі $\Delta m = m(\tau_{i+1}) - m(\tau_{i\text{-}1})$ = const. Цей спосіб розрахунку традиційно використовують при диференціюванні за часом кривих сушіння для отримання кривих швидкості сушіння [9].

2.2.2. Похибка визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин за допомогою приладу і методу синхронного теплового аналізу

Оцінку точності визначення теплоти випаровування за допомогою запропонованих приладу та методу було зроблено за методикою наведеною в [98]

шляхом порівняння значень теплоти випаровування еталонної речовини, отриманих в ході дослідів, з рекомендованими значеннями її теплоти випаровування. В якості еталонної речовини було використано воду дистильовану для ін'єкції виробництва ЗАТ Фармацевтична фірма «Дарниця». В якості рекомендованих значень її теплоти випаровування було використано табличні значення, наведенні у довіднику [99] та рекомендовані Державною службою стандартних довідникових даних СРСР (ГСССД Р-776-98).

Визначення теплоти випаровування води дистильованої проводили в температурному діапазоні від 30 до 90 °С з інтервалом 10 °С. Вимірювання при кожній температурі виконували тричі [100] (табл. 2.3). По цім даним було визначено середнє арифметичне значення питомої теплоти випаровування води дистильованої при кожній температурі за формулою:

$$\bar{r}(t) = \frac{r_1(t) + r_2(t) + r_3(t)}{3},$$

де $\bar{r}(t)$ – середнє значення питомої теплоти випаровування при температурі t, кДж/кг;

$r_{1,\,2,\,3}(t)$ – значення питомої теплоти випаровування, які отримані при першому, другому та третьому вимірах при температурі t, кДж/кг.

Відносну похибку одиничного виміру питомої теплоти випаровування при температурі t було розраховано шляхом порівняння отриманих середньоарифметичних значень $\bar{r}(t)$ з рекомендованими значеннями теплоти випаровування води дистильованої [99] при кожній температурі за формулою:

$$\delta(t) = \frac{\left|\bar{r}(t) - r_{таб}(t)\right|}{r_{таб}(t)} \cdot 100\%,$$

де $\delta(t)$ – відносна похибка виміру при температурі t, %;

$r_{таб}(t)$ – рекомендоване табличне значення питомої теплоти випаровування води дистильованої при температурі t, кДж/кг.

Результати визначення відносної похибки одиничного виміру при температурі t наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Результати визначення відносної похибки одиничного виміру питомої теплоти випаровування води дистильованої при температурі t

Температура сушіння, °С	Результати окремих дослідів			$\bar{r}(t)$, кДж/кг	$r_{таб}(t)$, кДж/кг	$\delta_i(t)$, %
	$r_1(t)$, кДж/кг	$r_2(t)$, кДж/кг	$r_3(t)$, кДж/кг			
30	2408,9	2416,3	2411,7	2412,3	2429,8	0,31
40	2396,9	2389,5	2399,3	2395,2	2406,0	0,45
50	2370,7	2359,8	2363,2	2364,6	2382,0	0,73
60	2364,9	2344	2356,6	2355,2	2357,7	0,11
70	2311,2	2310,1	2312,9	2311,4	2333,1	0,93
80	2297,1	2288,9	2289,2	2291,7	2308,1	0,71
90	2282,3	2293,9	2286,6	2287,6	2282,6	0,22

Оцінювання математично очікуваної відносної похибки визначення питомої теплоти випаровування води дистильованої у всьому дослідженому діапазоні температур здійснювали за формулою:

$$\tilde{M} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_i(t) = \frac{1}{7}(0{,}31 + 0{,}45 + 0{,}73 + 0{,}11 + 0{,}93 + 0{,}71 + 0{,}22) = 0{,}49\%$$

Середньоквадратичне відхилення відносної похибки визначення питомої теплоти випаровування води дистильованої у всьому дослідженому діапазоні температур розраховували за формулою:

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\delta_i(t) - \tilde{M})^2} = 0{,}30\%$$

Максимальні межі основної відносної похибки визначення питомої теплоти випаровування води дистильованої у всьому дослідженому діапазоні температур оцінювали за формулою [98, 100]:

$$\delta = \tilde{M} + g_{\max}\sqrt{\tilde{\sigma}^2 + \left(\frac{\delta_{чист}}{g_{\min}}\right)^2} = 1{,}09\%, \qquad (2.10)$$

де $\delta_{чист}$ = 0, 0005 % – похибка, обумовлена впливом чистоти води дистильованої, %;

$g_{\min}$ та $g_{\max}$ – коефіцієнти, які при нормальному або невідомому законі розподілу похибок, при довірчій імовірності 0,95, дорівнюють 1,7 та 2 відповідно.

Похибку, яка обумовлена впливом чистоти складу води, введено в формулу (2.10), бо поки не розроблено стандартизованих речовин для безпосереднього визначення теплоти випаровування. При чистоті дистильованої води 99,9995% (згідно ГОСТ 6709-72 [101]) максимально допустимий вміст іонів металів та солей у воді дистильованій складає 5 мг/л, чи 0,0005%. Така кількість домішок вплине на питому теплоту випаровування на рівні $\delta_{чист}$= 0, 0005 %.

Таким чином, математично очікувана відносна похибка визначення питомої теплоти випаровування води за допомогою калориметричного комплексу на базі ДМКИ-01 у діапазоні температур 30…90°С склала 0,49%, а максимально можлива – 1,09 %.

2.3. Прилади і методи калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин та їх похибка

2.3.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин та його похибка

2.3.1.1. Прилад і метод диференціальної сканувальної калориметрії для визначення теплоємності рослинних тканин.

Визначення питомої теплоємності паренхімних тканин яблука сорту «Делікатес» було здійснено за допомогою калориметричного комплексу на базі ДСМ-2М (розділ 2.1.1, рис. 2.1) на зразках, приготованих за методикою, викладеною у розділі 2.1.1.

Використання методу ДСК для визначення питомої теплоємності рослинних матеріалів ґрунтується на залежності від теплоємності теплової потужності, необхідної для нагрівання матеріалу зразка з певною постійною швидкістю [86]:

$$N = c*T/d\tau\ ,$$

де N – теплова потужність, Вт;

c – питома теплоємність матеріалу, Дж/(г·К);

$dT/d\tau$ – швидкість нагрівання, К/с.

Мікрокалориметр дозволяє порівняльним шляхом оцінити теплову потужність, необхідну для нагрівання зразка, і, після відповідного калібрування за речовиною з відомою теплоємністю, вирахувати значення питомої теплоємності досліджуваного матеріалу. Тож, визначення питомої теплоємності проводили шляхом порівняння витрат теплоти на нагрівання досліджуваного матеріалу з витратами теплоти на нагрівання стандартної еталонної речовини за методикою, викладеною в [102] для методу покрокового сканування (з кроком сканування 10 °С та з деяким варіюванням стосовно проведення обрахунків).

Накопичення й обробка результатів експериментальних досліджень здійснювалась за допомогою спеціально розробленої, написаної на мові програмування Delphi прикладної комп'ютерної програми «TermCap», вікно керування якої представлено на рис. 2.10.

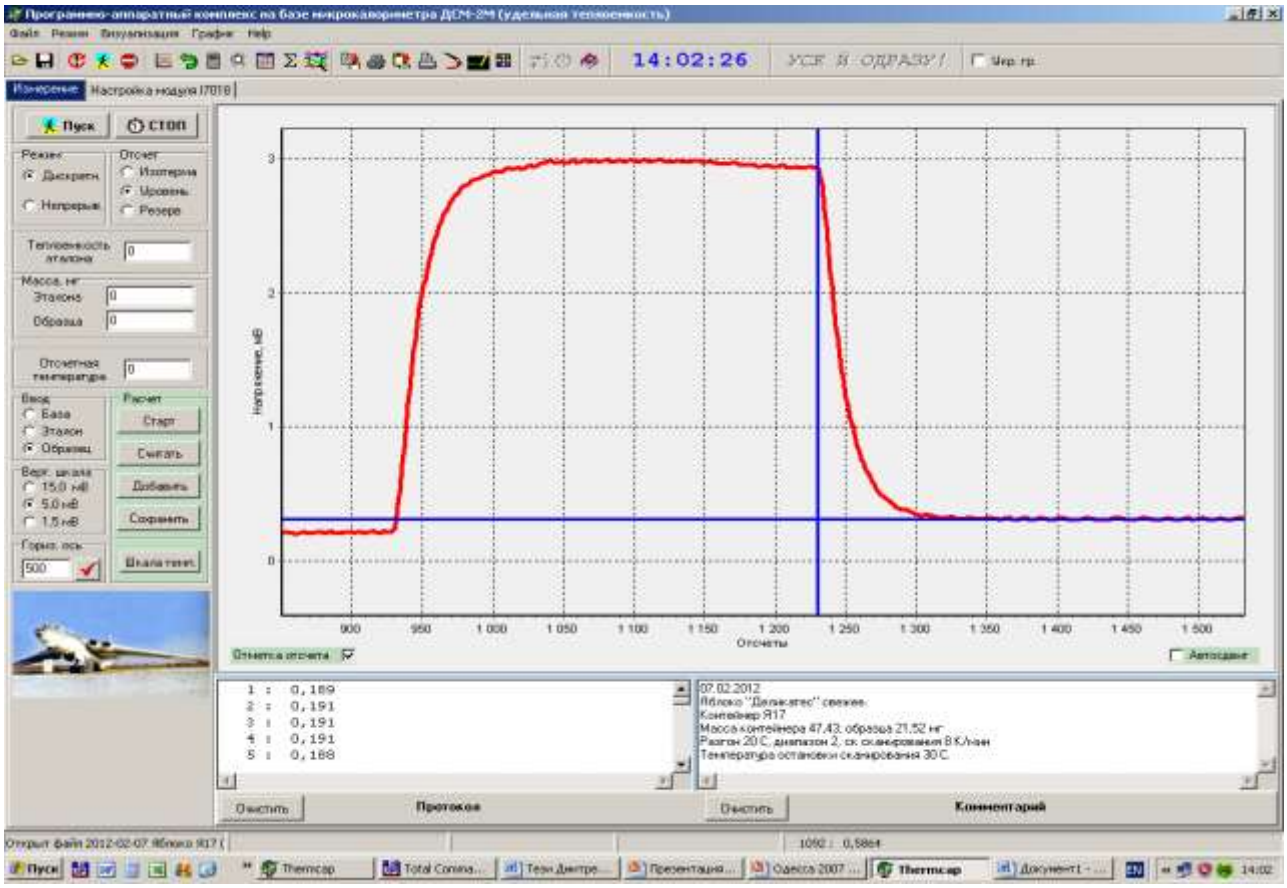


Рис. 2.10. Вигляд вікна керування збором даних та обробкою інформації програми «TermCap» при визначенні питомої теплоємності.

Згідно стандартизованої методики [102] цикл вимірювань теплоємності складається з запису в діапазоні сканування трьох ДСК-кривих: базової (нульової) лінії ДСМ-2М при нагріванні порожніх контейнерів в комірках вимірювальній та порівняння; сигналу ДСМ-2М при розміщенні в вимірювальній комірці контейнеру зі стандартною еталонною речовиною, а в комірці порівняння порожнього контейнеру; сигналу ДСМ-2М при розміщенні в вимірювальній комірці контейнеру зі зразком досліджуваної речовини.

У ході подальшого розрахунку теплоємності на підставі отриманих експериментальних даних визначається:

– відхилення сигналу ДСМ-2М від ізотерми *Y*, коли в обох комірках теплового блоку розміщені порожні контейнери рівної маси (рис. 2.11 *а*);

– відхилення сигналу ДСМ-2М від ізотерми Y_{et}, коли в вимірювальній комірці знаходиться стандартна еталонна речовина (корунд) з відомою теплоємністю, а в комірці порівняння – порожній контейнер (рис. 2.11 *б*);

– відхилення сигналу ДСМ-2М від ізотерми Y_r, коли в вимірювальній комірці контейнер зі стандартною еталонною речовиною було замінено на контейнер зі зразком (рис.2.11 *в*).

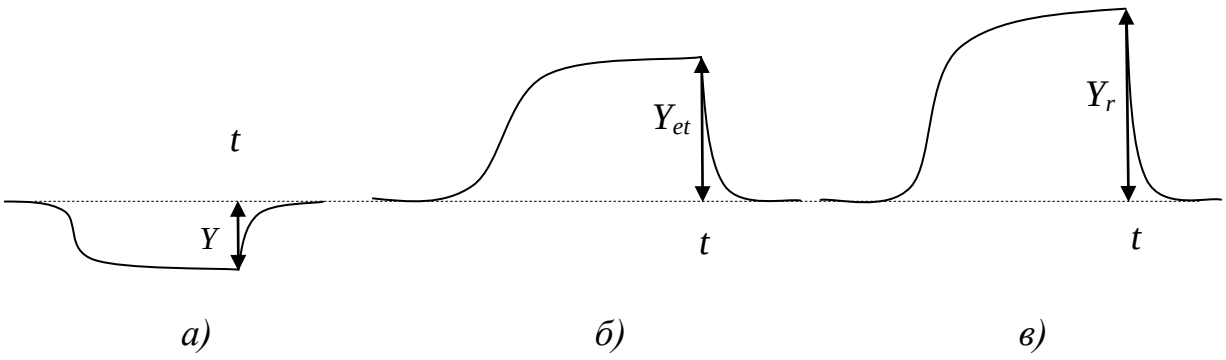


Рис. 2.11. Визначення відхилення ДСК-кривих від ізотерми в момент досягнення температури *t* калориметричними комірками з порожніми контейнерами (*а*); еталонною речовиною (*б*); досліджуваним матеріалом (*в*).

Шукану теплоємність при температурі *t* обраховували за формулою:

$$c = c_{et}\,\frac{(Y_r \pm Y)m_{et}}{(Y_{et} \pm Y)m}\ , \qquad (2.11)$$

де *c* – питома теплоємність досліджуваної речовини, кДж/кг·К;

c_{et} – питома теплоємність стандартної еталонної речовини, кДж/кг·К;

m_{et} – маса стандартної еталонної речовини, кг;

m – маса досліджуваної речовини, кг;

Y – відхилення ДСК-кривої від ізотерми при температурі t під час нагрівання порожніх контейнерів, мВ;

Y_{et} – відхилення ДСК-кривої від ізотерми при температурі t під час нагрівання стандартної еталонної речовини, мВ;

Y_r – відхилення ДСК-кривої від ізотерми при температурі t під час нагрівання досліджуваної речовини, мВ.

Шкала температури ДСМ-2М була проградуйована за інструкцією виробника, з використанням температур плавлення еталонних зразків індію та олова з теплового комплекту калориметра, з точністю не гірше ніж ± 0,5 °С. Градування приладу за тепловою потужністю було проведено за допомогою синтетичного корунду α-Al_2O_3 з теплового комплекту калориметра, з вмістом оксиду алюмінію >> 99,99 %.

2.3.1.2. Похибка визначення теплоємності рослинних тканин за допомогою приладу і методу диференціальної сканувальної калориметрії.

Оцінку точності визначення теплоємності в ДСМ-2М запропонованим методом було зроблено за методикою наведеною в [98]: шляхом порівняння отриманих з досліду значень теплоємності еталонної речовин, з рекомендованими стандартизованими значеннями її теплоємності. В якості еталонної речовини було використано, також, зразок синтетичного корунду α-Al_2O_3 з вмістом оксиду алюмінію >> 99,99 %, але іншої маси. Стандартні значення питомої теплоємності синтетичного корунду взято зі стандарту [102], де вони наведені з відносною похибкою $\delta_{C_{et}} \le 0{,}02\%$ за температури вище ніж 300 К.

Визначення теплоємності синтетичного корунду, взятого в якості стандартизованої еталонної речовини, здійснювали для температурного діапазону вимірювань від 10 до 90 °С через кожні 10 °С. Цикл вимірювання теплоємності корунду для кожної температури проводили тричі. Згідно отриманих трьох значень теплоємності (табл. 2.3) розраховували середнє арифметичне значення питомої теплоємності зразка синтетичного корунду за формулою:

$$\bar{c}(t) = \frac{c_1(t) + c_2(t) + c_3(t)}{3},$$

де $\bar{c}(t)$ – середнє значення питомої теплоємності корунду, розраховане при кінцевій температурі *t* даного кроку сканування, кДж/(кг·К);

$c_{1,\,2,\,3}(t)$ – значення питомої теплоємності, яке було отримано під час першого, другого та третього виміру при кінцевій температурі *t* даного кроку сканування, кДж/(кг·К).

Відносну похибку одиничного виміру питомої теплоємності синтетичного корунду при кожної температурі (табл. 2.4) було вирахувано шляхом порівняння отриманих середньоарифметичних значень $\bar{c}(t)$ зі стандартизованими значеннями питомої теплоємності синтетичного корунду [102] при даній температурі за формулою:

$$\delta(t) = \frac{\left|\bar{c}(t) - c_{таб}(t)\right|}{c_{таб}(t)} \cdot 100\%,$$

де $\delta\,(t)$ – відносна похибка виміру при температурі *t*, %;

$c_{таб}\,(t)$ – стандартизоване табличне значення питомої теплоємності синтетичного корунду при температурі *t*, кДж/(кг·К).

Математично очікувана відносна похибка визначення питомої теплоємності синтетичного корунду у всьому дослідженому діапазоні температур становить:

$$\tilde{M} = \frac{1}{9}\sum_{i=1}^{9}\delta_i(t) = 0{,}49\%$$

Середньоквадратичне відхилення відносної похибки визначення питомої теплоємності синтетичного корунду у всьому дослідженому діапазоні температур склало:

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{9-1}\sum_{s=1}^{9}(\delta_i(t) - \tilde{M})^2} = 0{,}35\%$$

Таблиця 2.4.

Результати визначення відносної похибки одиничного виміру питомої теплоємності синтетичного корунду при температурі *t*

Температура, °С	Результати окремих дослідів			$\bar{c}(t)$, кДж/(кг·К)	$c_{таб}(t)$, кДж/(кг·К)	$\delta_i(t)$, %
	$c_1(t)$, кДж/(кг·К)	$c_2(t)$, кДж/(кг·К)	$c_3(t)$, кДж/(кг·К)			
10	0,747	0,744	0,741	0,744	0,742	0,25
20	0,760	0,766	0,766	0,764	0,764	0,09
30	0,781	0,785	0,788	0,785	0,786	0,10
40	0,800	0,805	0,791	0,799	0,806	0,90
50	0,818	0,813	0,822	0,818	0,825	0,88
60	0,849	0,838	0,833	0,840	0,843	0,35
70	0,867	0,851	0,846	0,854	0,860	0,67
80	0,889	0,847	0,877	0,871	0,876	0,61
90	0,883	0,887	0,891	0,887	0,892	0,56

Максимальні межі основної відносної похибки визначення питомої теплоємності синтетичного корунду у всьому дослідженому діапазоні температур оцінювали за формулою [98, 100]:

$$\delta = \tilde{M} + g_{\max}\sqrt{\tilde{\sigma}^2 + \left(\frac{\delta_{чист}}{g_{\min}}\right)^2} = 1{,}20\%$$

де $\delta_{чист}$ = 0, 01 % – похибка, обумовлена впливом чистоти корунду, %;

$g_{\min}$ та $g_{\max}$ – коефіцієнти, які при нормальному або невідомому законі розподілу похибок, при довірчій імовірності 0,95, дорівнюють 1,7 та 2.

Тобто, математично очікувана відносна похибка визначення питомої теплоємності еталонного зразка корунду запропонованим приладом та методом становить 0,49 %, а максимально можлива 1,20 %. Оскільки теплоємність вологих рослинних тканин значно більша за теплоємність корунду, то похибка її визначення не буде перевищувати похибки для еталонного зразка корунду.

2.3.2. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоємності рослинних тканин та його похибка

2.3.2.1. Прилад і метод синхронного теплового аналізу для визначення теплоємності рослинних тканин.

Визначення питомої теплоємності паренхімних тканин бульб картоплі «Дніпрянка» та деревовидних тканин однорічних пагонів Верби Жовтошкірої (плакучої) Salix sepulcaralis було здійснено за допомогою калориметричного комплексу на базі приладу ДМКИ-01 (рис. 2.4), використання якого ґрунтується на можливості безпосереднього, за допомогою ПТП, виміру кількості теплоти необхідної для нагрівання зразка до певної температури.

Для визначення за допомогою ДМКИ-01 питомої теплоємності вологих рослинних матеріалів з великим термічним опором (як у зразків пагонів верби), або здатних сильно деформуватися при дегідратації (як зразки паренхімних тканин картоплі) була додатково створена калориметрична платформа з циліндричними комірками глибиною 36 мм та з ПТП, які розмістили вздовж периметру стінок комірок (рис. 2.12). Вона є знімним замінним вузлом ДМКИ-01.

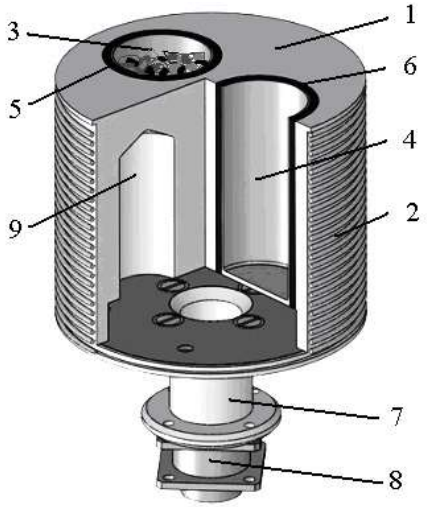


Рис. 2.12. Калориметрична платформа з циліндричними комірками.
1 – корпус; 2 – основний нагрівач; 3 – робоча комірка; 4 – комірка порівняння;
5 – ПТП робочої комірки; 6 – ПТП комірки порівняння; 7 – фланець;
8 – роз’єднувач; 9 – порожнина для полегшення платформи.

Для збору даних під час досліду з визначення питомої теплоємності було використано спеціально розроблену прикладну комп'ютерну програму «Ресурс», написану на мові програмування Delphi, вікно керування якої представлено на рис. 2.13.

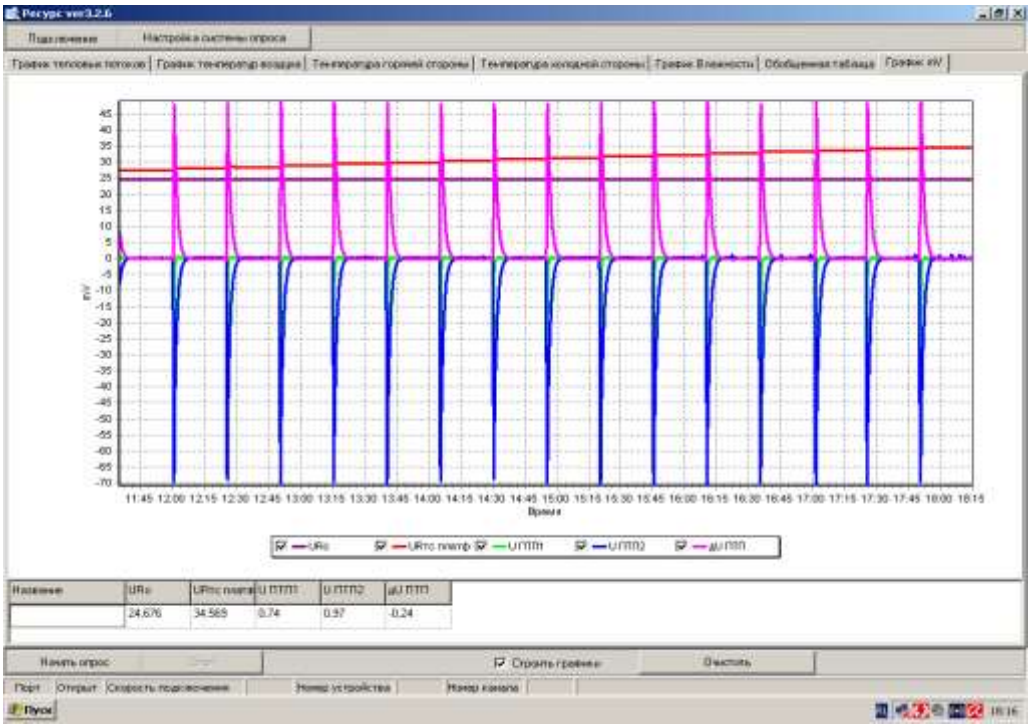
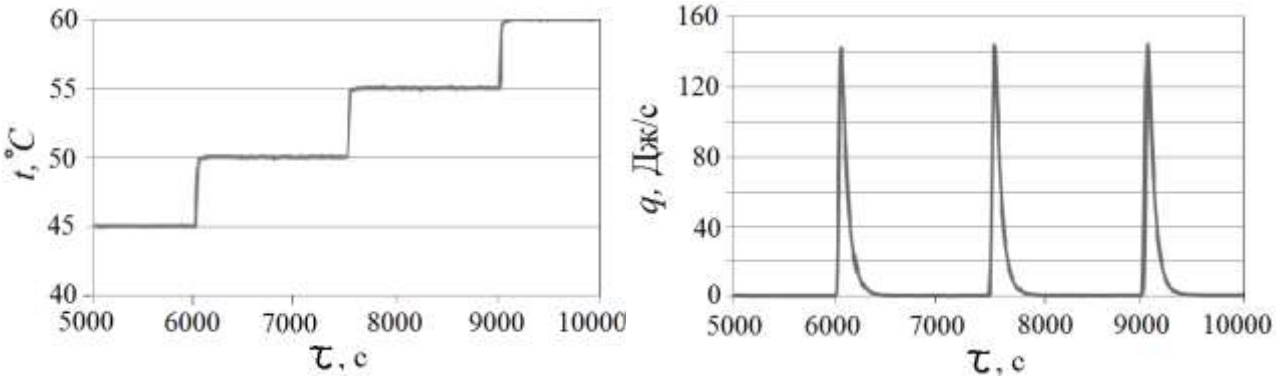


Рис. 2.13. Вигляд вікна керування системою збору даних програми «Ресурс».

Визначення питомої теплоємності здійснювали за стандартизованою методикою [102] методом покрокового сканування. Після розміщення зразка в робочій комірці виконували покрокове підвищення температури в робочій камері теплового блоку (рис. 2.14 *а*) та реєстрували диференціальний тепловий потік, що виникав в комірках за час нагрівання зразка на кожні 5 °С (рис. 2.14 *б*). Ділянки підвищення температура та витримки її на постійної позначці – чергували. Час підтримки ізотермічного режиму було обумовлено часом зменшення диференціального теплового потоку, що виник в комірках при нагріванні на 5 °С, до значення, яке відповідає тепловій рівновазі. Температура калориметричної платформи теплового блоку підтримувалась постійною на кожному кроці сканування з відносною похибкою не гірше 0,5%. Сигнали від перетворювачів теплового потоку були проградуйовані за еталонним перетворювачем теплового потоку.



а) б)

Рис. 2.14. Зміна температури калориметричної платформи (а) та диференціального теплового потоку в робочій камері (б) під час виміру теплоємності методом покрокового сканування.

Кінцеве обчислення значень питомої теплоємності дослідних зразків проводилось за допомогою комп'ютерної програми «Microsoft Excel» після закінчення циклу з нагрівання зразку певної вологості від початкової до кінцевої температури заданого температурного діапазону визначення теплоємності. Для чого отримані значення сигналів диференціального теплового потоку (рис. 2.13), перетворювались у форму, зручну для використання в «Microsoft Excel» (рис. 2.14 *б*). На підставі цих даних визначали питому теплоємності зразків при температурі середини температурної ступені за формулою:

$$c = \frac{\int_{\tau_{поч}}^{\tau_{кін}} q(\tau)d\tau}{m(t_{кін} - t_{поч})}, \qquad (2.14)$$

де c – питома теплоємність при температурі середини температурної ступені, кДж/(кг·К);

m – маса зразка досліджуваного матеріалу, кг;

q – диференціальний тепловий потік в робочій камері, кДж/с;

t – температура, К;

τ – час зменшення диференціального теплового потоку, що виник в комірках при нагріві на 5 ºС, до значення, яке відповідає тепловій рівновазі, с.

2.3.2.2. Похибка визначення теплоти випаровування вологи з рослинних тканин за допомогою приладу і методу синхронного теплового аналізу.

Оцінку точності визначення теплоємності за допомогою запропонованих приладу та методу було зроблено за методикою наведеною в [98] шляхом порівняння значень теплоємності еталонної речовини, отриманих в ході дослідження, з рекомендованими значеннями її теплоємності. В якості еталонної речовини було використано синтетичний корунд α-Al_2O_3 з вмістом оксиду алюмінію >> 99,99 %, стандартні значення питомої теплоємності якого наведено у [102] з відносною похибкою $\delta_{C_{et}} \le 0{,}02\%$ за температури вище ніж 300 К.

Визначення теплоємності корунду здійснювали в температурному діапазоні від 32,5 до 102,5 °С з кроком 5 °С. Кожен цикл вимірювання проводили тричі. Середнє арифметичне значення питомої теплоємності зразка синтетичного корунду для кожного кроку температури було розраховано за формулою:

$$\bar{c}(t) = \frac{c_1(t) + c_2(t) + c_3(t)}{3},$$

де $\bar{c}(t)$ – середнє значення питомої теплоємності при температурі середини температурної ступені, кДж/(кг·К);

$c_{1,\,2,\,3}(t)$ – значення питомої теплоємності, які були отримані під час першого, другого та третього досліду при температурі середини температурної ступені, кДж/(кг·К).

Відносну похибку одиничного виміру (табл. 2.5) було розраховано шляхом порівняння отриманих середньоарифметичних значень $\bar{c}(t)$ зі стандартизованими значеннями питомої теплоємності синтетичного корунду [102] при кожній температурі за формулою:

$$\delta(t) = \frac{\left|\bar{c}(t) - c_{таб}(t)\right|}{c_{таб}(t)} \cdot 100\%,$$

де δ (t) – відносна похибка виміру при температурі t середини температурної ступені, %;

$c_{таб}$ (t) – стандартизоване табличне значення питомої теплоємності синтетичного корунду при температурі t середини температурної ступені, кДж/(кг·К).

Оцінювання математично очікуваної відносної похибки визначення питомої теплоємності синтетичного корунду у всьому дослідженому діапазоні температур проводили за формулою:

$$\tilde{M} = \frac{1}{15}\sum_{i=1}^{15}\delta_i(t) = 0{,}38\%$$

Середньоквадратичне відхилення відносної похибки визначення питомої теплоємності синтетичного корунду у всьому дослідженому діапазоні температур визначали за формулою:

$$\tilde{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{15-1}\sum_{s=1}^{15}(\delta_i(t) - \tilde{M})^2} = 0{,}21\%$$

Максимальні межі відносної похибки визначення питомої теплоємності корунду у всьому діапазоні температур оцінювали за формулою [98, 100]:

$$\delta = \tilde{M} + g_{\max}\sqrt{\tilde{\sigma}^2 + \left(\frac{\delta_{чист}}{g_{\min}}\right)^2} = 0{,}80\%$$

де $\delta_{чист}$ = 0, 01 % – похибка, обумовлена впливом чистоти корунду, %;

$g_{\min}$ та $g_{\max}$ – коефіцієнти, які при нормальному або невідомому законі розподілу похибок, при довірчої імовірності 0,95, дорівнюють 1,7 та 2.

Таблиця 2.5.

Результати визначення відносної похибки одиничного виміру питомої теплоємності синтетичного корунду при температурі t

Температура, °С	Результати окремих дослідів			$\bar{c}(t)$, кДж/(кг·К)	$c_{таб}(t)$, кДж/(кг·К)	$\delta_i(t)$, %
	$c_1(t)$, кДж/(кг·К)	$c_2(t)$, кДж/(кг·К)	$c_3(t)$, кДж/(кг·К)			
32,5	0,7944	0,7967	0,7913	0,7941	0,7908	0,43
37,5	0,8037	0,8063	0,8008	0,8036	0,8009	0,34
42,5	0,8107	0,8114	0,8077	0,8099	0,8107	0,10
47,5	0,8154	0,8156	0,8167	0,8159	0,8203	0,53
52,5	0,8281	0,8300	0,8251	0,8277	0,8296	0,22
57,5	0,8344	0,8387	0,8345	0,8359	0,8386	0,32
62,5	0,8332	0,8529	0,8363	0,8408	0,8474	0,78
67,5	0,8599	0,8609	0,8539	0,8582	0,8560	0,26
72,5	0,8575	0,8645	0,8641	0,8620	0,8643	0,27
77,5	0,8699	0,8817	0,8681	0,8733	0,8725	0,09
82,5	0,8825	0,8848	0,8809	0,8827	0,8804	0,27
87,5	0,8720	0,8963	0,8856	0,8846	0,8881	0,39
92,5	0,8933	0,8974	0,8868	0,8925	0,8956	0,34
97,5	0,8977	0,8983	0,8970	0,8976	0,9029	0,58
102,5	0,8978	0,8999	0,9127	0,9035	0,9100	0,72

Таким чином, математично очікувана відносна похибка визначення питомої теплоємності еталонного зразку корунду за допомогою калориметричного комплексу на базі ДМКИ-01, за запропонованою методикою, в діапазоні температур 32,5…102,5°С становить 0,38 %, а максимально можлива – 0,80 %. Оскільки ж теплоємність вологих рослинних тканин в дослідженому діапазоні температур значно більша від теплоємності корунду, математично очікувана та максимально можлива відносна похибка визначення питомої теплоємності вологих рослинних тканин не будуть перевищувати похибок для корунду.

Висновки до розділу 2

1. Застосування методу ДСК і оснащеного спеціально розробленою комп'ютерною програмою «Water-5» калориметричного комплексу на базі приладу ДСМ-2М для визначення стану води в рослинних тканинах дозволило визначити масу зв'язаної води у цих тканинах з відносною похибкою $\delta_{m_{з.в.}} \leq 2\%$.

3. Застосування методу синхронного теплового аналізу і оснащеного спеціально розробленими комп'ютерними програмами «System0» і «Massa» калориметричного комплексу на базі приладу ДМКИ-01 для визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин дозволило визначити її з відносною похибкою $\delta_r \leq 1{,}09$ %.

2. Застосування методу диференціальної калориметрії і оснащеного спеціально розробленою комп'ютерною програмою «TermCap» калориметричного комплексу на базі приладу ДСМ-2М для визначення питомої теплоємності рослинних тканин дозволило визначити її в діапазоні температур 10…90 °С з відносною похибкою $\delta_{m_{з.в.}} \leq 1{,}20\%$.

4. Застосування методу диференціальної калориметрії і оснащеного спеціально розробленою прикладною комп'ютерною програмою «Ресурс» калориметричного комплексу на базі приладу ДМКИ-01 для визначення питомої теплоємності рослинних тканин дозволило визначити її в діапазоні температур 32,5…102,5 °С з відносною похибкою $\delta_{m_{з.в.}} \leq 0{,}80\%$.

Результати відпрацювання методик визначення питомої теплоти випаровування та питомої теплоємності рослинних матеріалів за допомогою калориметричного комплексу на базі приладу ДМКИ-01 опубліковано в роботах [93-97].

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОДИ В РОСЛИННИХ ТКАНИНАХ І ЙОГО ВПЛИВУ НА ТЕПЛОТУ ВИПАРОВУВАННЯ ВОДИ ТА ТЕПЛОЄМНІСТЬ РОСЛИННИХ ТКАНИН

3.1. Дослідження змін в стані води в рослинних тканинах при сушінні

Уявлення щодо сушіння рослинної сировини повинні ґрунтуватись на достовірних даних про поточний стан води в них, бо теплові витрати та кінетика сушіння визначаються енергією взаємодії молекул води з іншими компонентами матеріалу, що піддається сушінню. Метою проведення даного дослідження було подальше розширення видового спектру рослинної сировини, яку піддано вивченню, та порівняння динаміки змін стану води при сушінні різних за хімічним складом (табл. 3.1) рослинних тканин і тканин, які було піддано попередній термічній обробці.

Таблиця 3.1.

Хімічний склад рослинних тканин [18, 25, 26, 103]

Тканина	Вологість, % відн.	г в 100 г сухих речовин								
		Моно та дисахариди	Крохмаль	Целюлоза	Геміцелюлоза	Пектини	Білки	Жири	Органічні кислоти	Зола
Паренхімна - яблука	86,5	66	5,9	4,4	3	7,4	4,4	-	5,2	3,7
- картоплі	75,0	7,3	73,8	4	1,2	2	8	1,6	0,8	0,4
- гарбуза	90,3	33,6	6,4	14,8	8,8	18,9	6,7	1	2	6
Коренеплоду - моркви	88,5	60,7	0,8	10,5	2	5,2	11	0,8	0,8	8
- столового буряка	86,5	63,1	-	6,7	6,1	10,8	8,4	-	0,2	1,3
Деревинна верби	60-70	-	-	47	30	-	Лігнін до 23		Екстрактивні речовини до 4	

Інформацію щодо динаміки зміни стану води в рослинних матеріалах при їх зневодненні було отримано методом ДСК за методикою, що викладена в розд. 2.1. Дослідження було виконано у співавторстві, результати опубліковано в роботах [104-107].

Для дослідження зміну стану вільної води в рослинній сировині при її зневодненні було підготовлено зразки рослинних тканин різного ступеню зневоднення шляхом підсушування їх конвективним способом при температурі повітря 60°С.

Для перетворення вільної води в лід зразки охолоджували в калориметрі до -150 °С зі швидкістю 64 К/хв. Реєстрацію піків плавлення води здійснювали при швидкості сканування 4 К/хв. Оскільки попередні калориметричні дослідження показали, що при нагріванні від -150 до -40 °С на ДСК-кривих досліджених зразків відсутні фазові переходи першого роду, то криві нагрівання записували в інтервалі -40….10 °С, де було зареєстровано піки плавлення вільної води (рис. 3.1– 3.6).

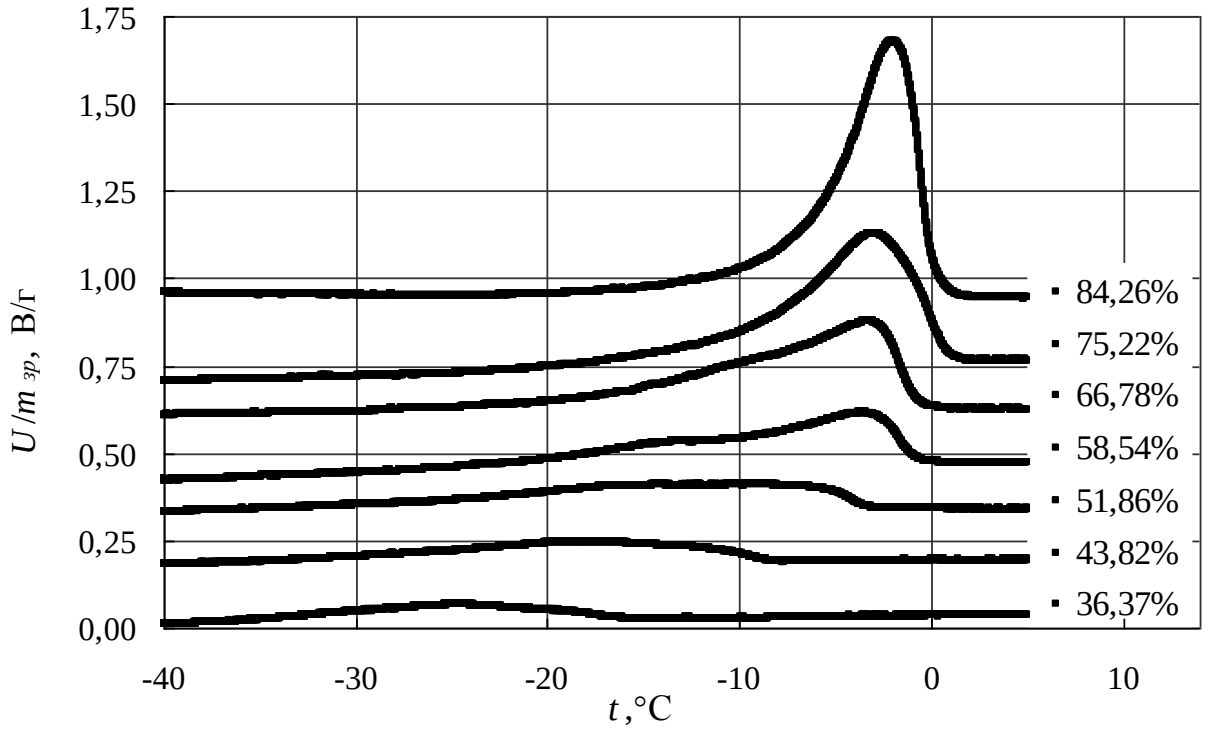


Рис. 3.1. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин яблука сорту «Делікатес» різної відносної вологості.

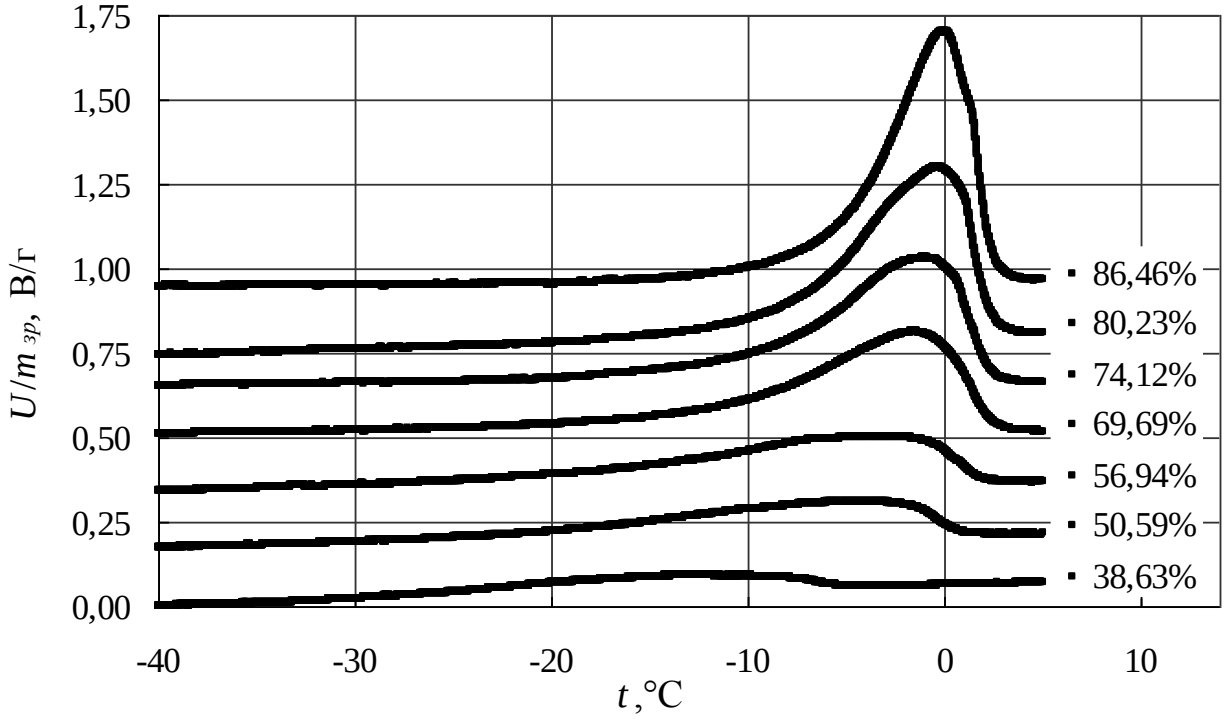


Рис. 3.2. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків тканин коренеплоду моркви сорту «Вітамінна» різної відносної вологості.

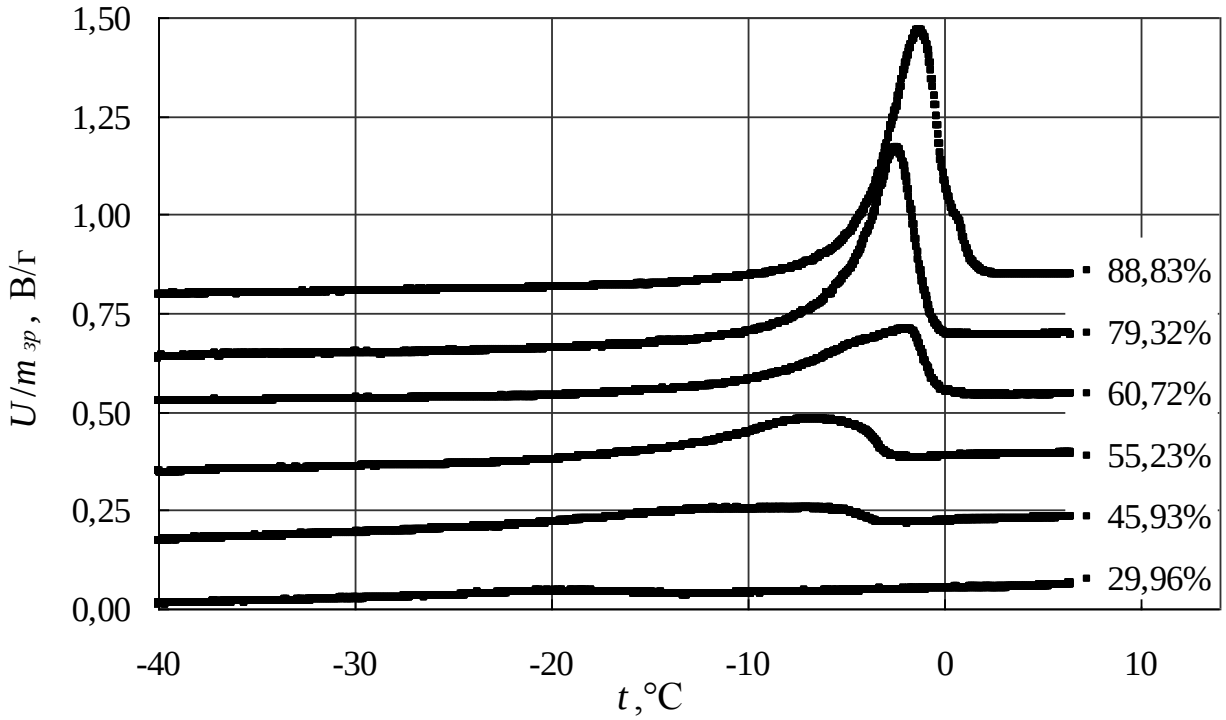


Рис. 3.3. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин гарбуза сорту «Мускатний» різної відносної вологості.

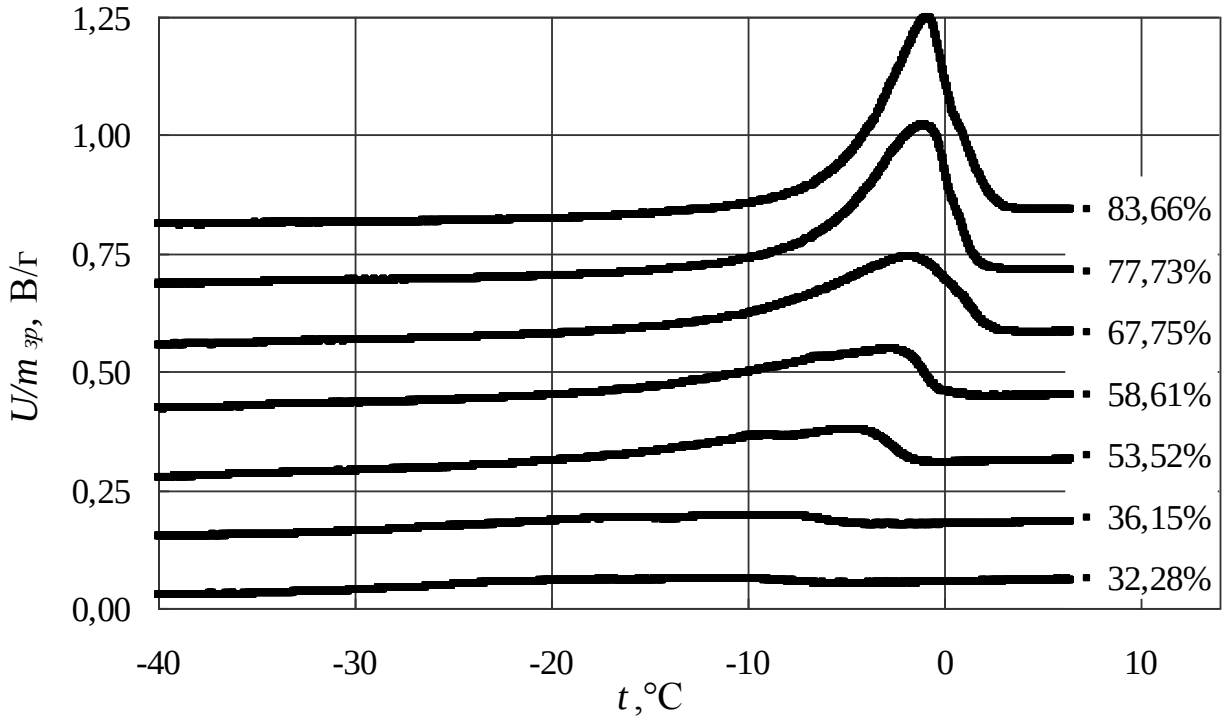


Рис. 3.4. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків тканин коренеплоду буряку сорту «Бордо» різної відносної вологості.

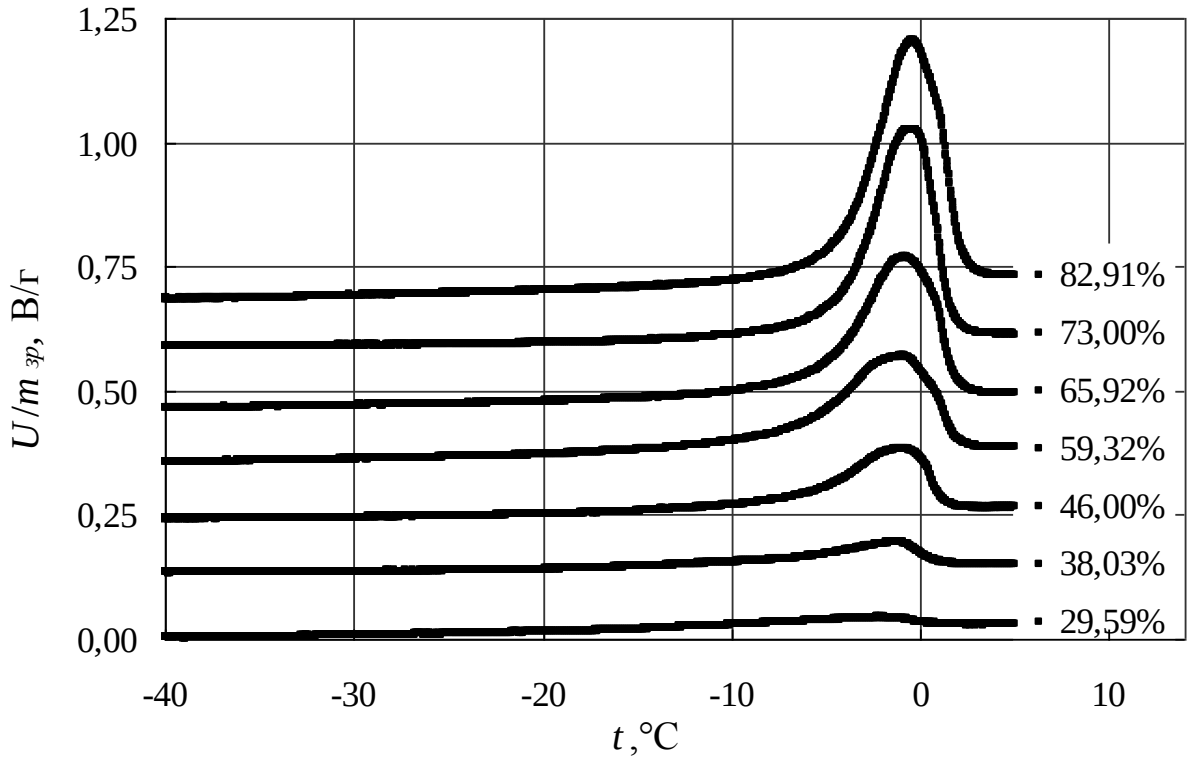


Рис. 3.5. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин картоплі сорту «Дніпрянка» різної відносної вологості.

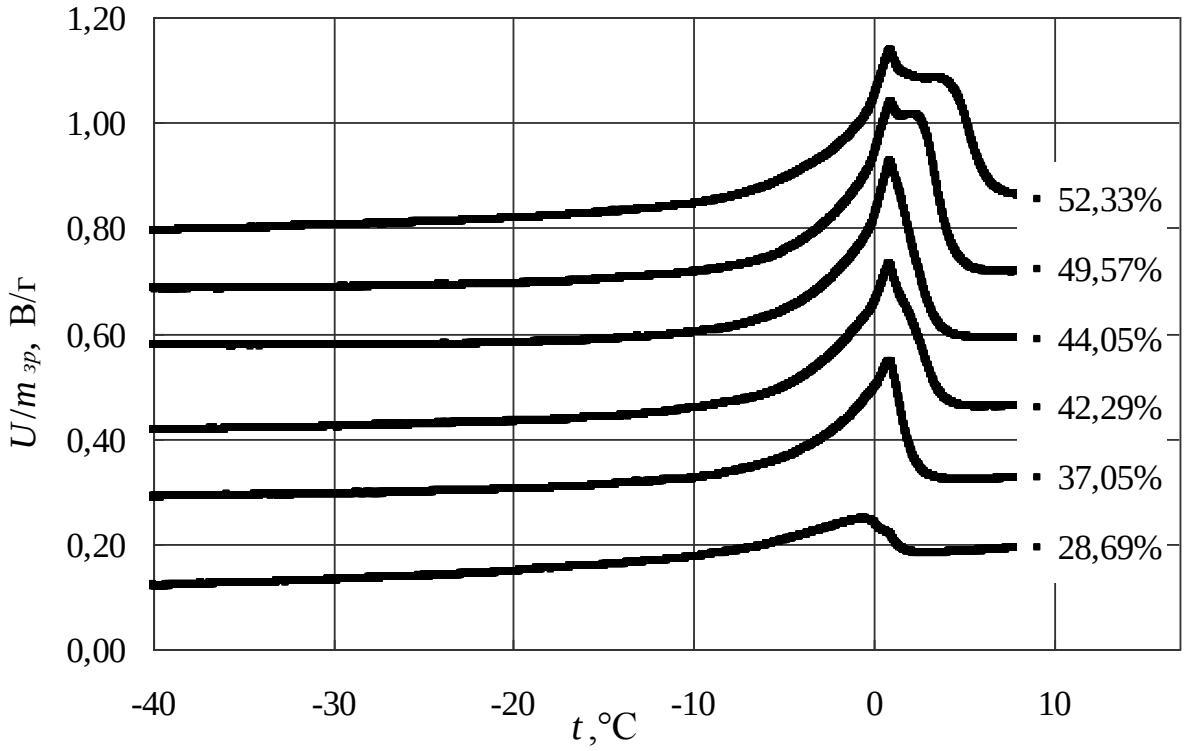


Рис. 3.6. Приведені ДСК-криві нагрівання зразків деревовидних тканин пагонів верби Жовтошкірої (плакучої) різної відносної вологості.

Порівнюючи ДСК-криві різних за хімічним складом рослин (рис. 3.1–3.6), бачимо, що при зменшенні вологості тканин площа піка плавлення вільної води зменшується, він розширюється та зміщується в область низьких температур. Зміщення піка плавлення найкраще відслідковується по переміщенню його максимуму. Максимуми піків плавлення при зменшенні вологості тканин яблука, моркви, гарбуза та буряку зміщуються значно – на 12…22°С, а при зменшенні вологості тканин картоплі та пагонів верби – лише на 2…4°С. До того ж, в тканинах яблука, при вологості зразків нижче 75 %, плавлення води ускладнюється, на кривих з’являється другий – більш низькотемпературний максимум теплопоглинання, який при подальшому зневодненні матеріалу, в противагу першому, помітно зростає. В моркві, гарбузі та буряку розширення піка плавлення при зневодненні спостерігається з менш вираженою появою другого максимуму.

Загалом хід ДСК-кривих можна пояснити, проаналізувавши хімічний склад досліджених тканин (табл.3.1). Більша частина сухих речовин тканин яб-

лука, моркви, гарбуза та буряку представлена розчинними в воді цукрозою, глюкозою та фруктозою. В картоплі основною складовою сухих речовин є крохмаль і тільки біля 7 % належить цукрам. В деревині верби, за винятком невеликої кількості розчинних речовин, сухі речовини складають нерозчинні целюлоза, геміцелюлоза та лігнін.

Згідно закону термодинамічної рівноваги фаз в гомогенної суміші (в даному випадку водного розчину), температура фазового переходу компонента, який зазнає фазовий перехід (в даному випадку води), залежить від співвідношення складових суміші та знижується при зменшенні вмісту цього компонента [108]. Тому в близькій відповідності з кріоскопічною константою, спостерігається зміщення піка плавлення води в бік низьких температур при збільшенні концентрації розчинених речовин. Сукупність ДСК-кривих зразків тканин картоплі та верби свідчить про малий вміст в них розчинних речовин – спостерігається незначне (порівняно з іншими тканинами) зміщення піка плавлення води при зміні вологості матеріалу.

Поява другого максимуму на кривих плавлення води в тканинах з розчинними цукрами при зменшенні їх вологості пов’язана з перерозподілом води, що входить до складу клітинного та позаклітинного розчину в процесі сушіння. При охолодженні зразків кристалізація води починається в середовищі з меншою концентрацією розчинних речовин – позаклітинний розчин – і завершується кристалізацією води клітинного розчину. Висока швидкість охолодження призводить до різкого зростання в’язкості розчинів, що обумовлює спонтанну генерацію мікрокристалів води та зменшує швидкість їх подальшого росту. Плавлення кристалів води відбувається в зворотному напрямку. Температура початку і кінця плавлення води залежить від концентрації розчину. Так в нативних тканинах яблука (рис.3.1, крива 1) плавлення розпочинається в сконцентрованому внутрішньоклітинному розчині при -25°С і закінчується в позаклітинному розчині біля 0°С.

Складну форму ДСК-кривих нагрівання тканин пагонів верби, та деяку затримку (при температурі вище 0°С) в досягненні ними максимуму плавлення

(при вологості більше 37%) можна пояснити складною будовою пагонів. Тим, що зразки містили в собі як власне деревинну тканину, так і кору та серцевинну тканину, які різняться між собою за вологістю, структурою, хімічним складом та теплопровідністю.

Отримані данні щодо зміни стану вільної води у зразках рослинних тканин при сушінні було представлено у вигляді залежності питомих витрат теплоти на плавлення води від вологовмісту тканин $u = m_в / m_{сух}$ (рис. 3.7).

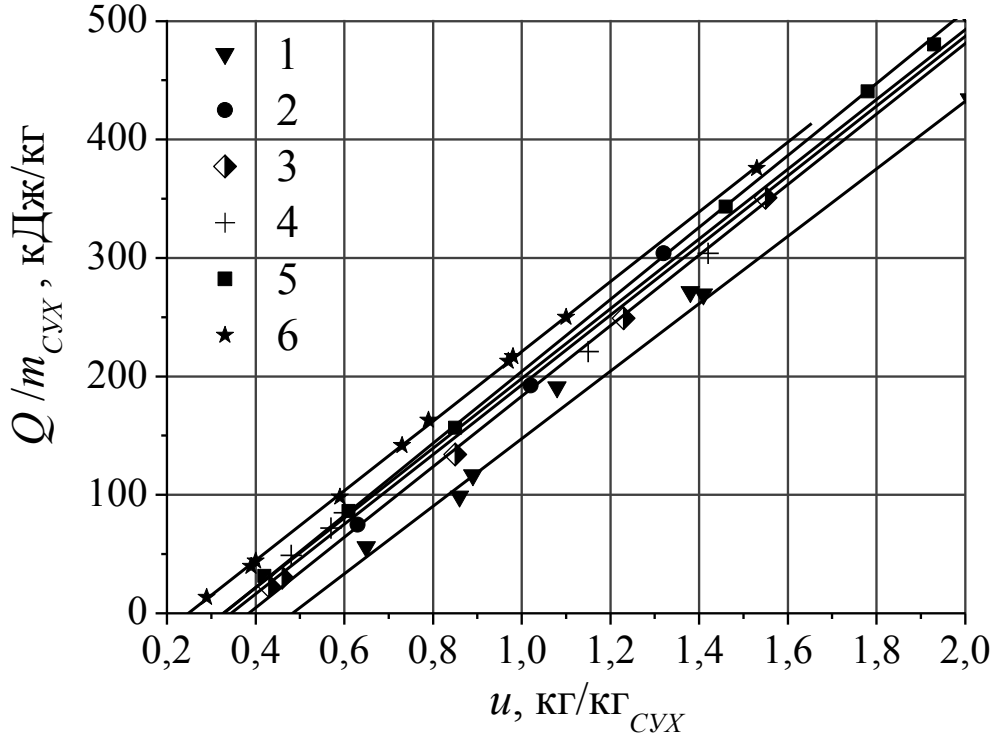


Рис. 3.7. Залежність питомих витрат теплоти на плавлення води в зразках рослинних тканин від вологовмісту тканин:
1 – яблука; 2 – моркви; 3 – гарбуза; 4 – столового буряку;
5 – картоплі; 6 – верби.

Проведення лінійних апроксимацій отриманих залежностей та подовження їх до перетину з віссю абсцис дозволило визначити межу відносної вологості, за якою вся вода у тканинах буде зв'язаною (граничний вологовміст, надалі ГВ). Порівняння її з межею гігроскопічності, отриманою методом адсорбції [109-111], показує, що вони досить добре співпадають (табл. 3.2).

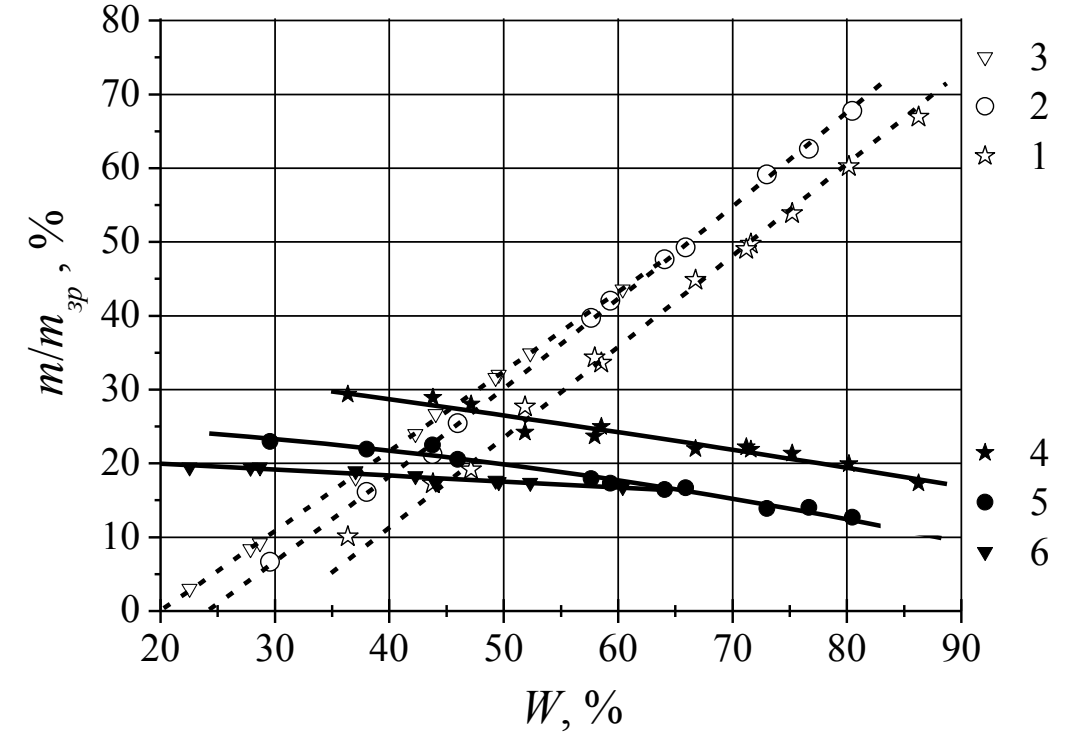
Таблиця 3.2.

Граничний вологовміст рослинних тканин та межа їх гігроскопічності

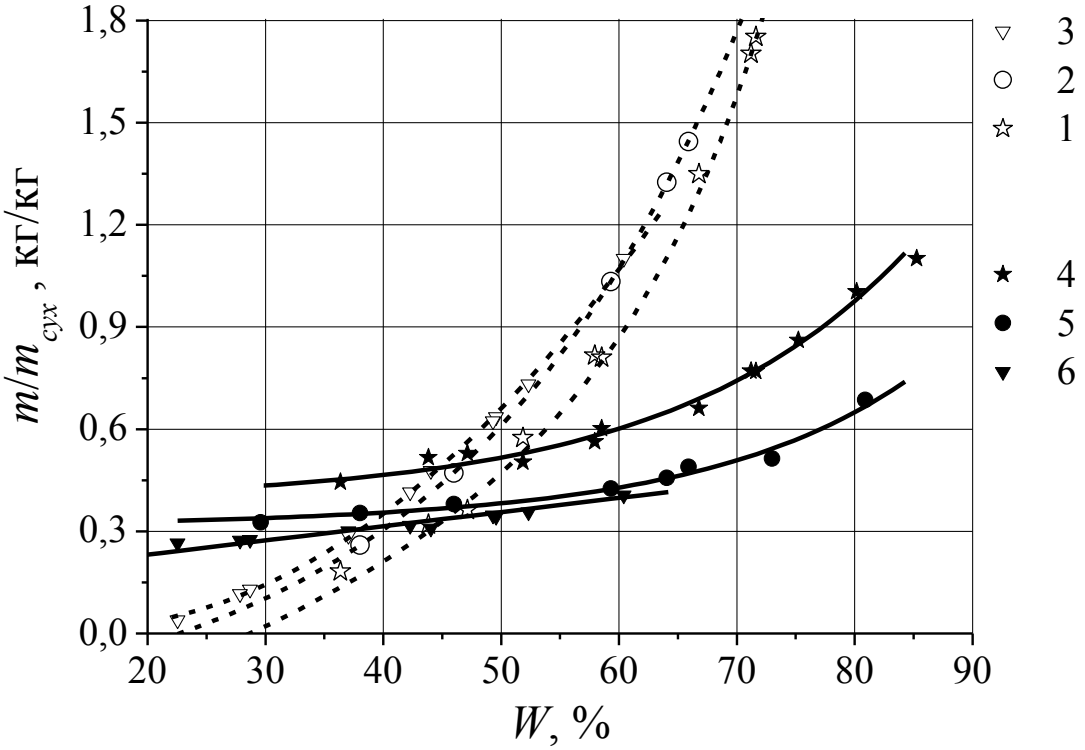
Тканина	Граничний вологовміст (за методом ДСК)		Межа гігроскопічності (за методом адсорбції при 25°С)		
	u, кг/кг$_{сух.}$	W, %	u, кг/кг$_{сух.}$	W, %	Посилання
Паренхімна - яблука	0,478	32,3	0,484	32,6	[109,110]
- картоплі	0,328	24,7	0,318	24,1	[109,110]
- гарбуза	0,385	27,8	-	-	-
Коренеплоду - моркви	0,327	24,6	0,350	26,0	[109,110]
- ст.буряку	0,344	25,6	0,352	26,0	[109,110]
Деревинна верби	0,248	19,9	0,281	21,9	[111]

За результатами дослідження стану вільної води в рослинній сировині при зневодненні, згідно методики, наведеній у розд. 2.1, було визначено питому кількість зв'язаної води у зразках. На підставі отриманих даних було побудовано залежності зміни фракційного складу води в рослинних тканинах (рис. 3.8 *а*) та зміни питомого вісту вільної та зв'язаної води в процесі їх зневоднення (рис. 3.8 *б*). Данні, які були отримані для моркви, гарбуза та буряку виключено з подальшого розгляду, щоб не ускладнювати малюнків.

З рис. 3.8 *а* бачимо, що в межах дослідженої вологості тканин зменшення загального вологовмісту супроводжується зниженням відсоткового вмісту вільної води при одночасному зростанні вмісту зв'язаної, причому залежності мають характер близький лінійному. Але, незважаючи на перерозподіл процентного складу води в процесі зневоднення на користь зв'язаної, її питомий вміст зменшується (криві 4, 5, 6 на рис. 3.8 *б*) разом зі зменшенням питомого вмісту вільної та задовго до досягнення тканинами ГВ. Тобто видалення зв'язаної води з досліджених рослинних тканин відбувається одночасно з видаленням вільної, просто цей процес є менш інтенсивним. Подібні результати були отримані при вивченні змінення при зневодненні стану води в тканинах коренеплоду цукрового буряку (методом ДСК) [27, 32] та в паренхімних тканинах бланшованої картоплі (методом ЯМР) [112] (див. також рис. 1.13-1.14).



а)



б)

Рис. 3.8. Залежність відсоткового (а) та питомого (б) вмісту води в рослинних тканинах від їх відносної вологості:

- - - вільна вода в 1– паренхімі яблука та 2 – картоплі, 3 – пагонах верби;

— зв’язана вода в 4 – паренхімі яблука та 5 – картоплі, 6 – пагонах верби.

Водоутримуюча здатність рослинних тканин помітно зменшується в ряду яблуко > картопля > пагони верби (рис. 3.8). Характер кривих також залежить від типу рослинної тканини. Для паренхімних тканин яблука та картоплі він близький до характеру кривих гідратації наявних в них розчинних вуглеводів [36, 37, 40, 45] (див. також розд. 1.2). Причому, зв'язаний вологовміст паренхімних тканин картоплі менший, ніж у тканин яблука, через порівняно незначний вміст в них цукрів. Також, він менше залежить від ступеню зневоднення завдяки нативному крохмалю, водоутримуюча здатність якого практично не залежить від вологості вище межі гігроскопічності [40] (рис. 1.14). В тканинах пагонів верби зв'язана вода знаходиться, в основному, в клітинних стінках, а її кількість визначається здатністю целюлози, геміцелюлози та лігніну до утворення водневих зв'язків. Але, оскільки зв'язана вода з клітинних стінок видаляється наприкінці сушіння, після видалення води з міжклітинного простору та клітинних порожнин, то зменшення питомого вмісту зв'язаної води в тканинах пагонів верби на початку процесу зневоднення може бути пов'язано зі зменшенням ступеню гідратації розчинних речовин, склад і вміст яких в пагонах верби відрізняється від інших досліджених тканин (табл. 3.1).

Тобто, зменшення зв'язаного вологовмісту рослинних тканин на початку сушіння відбувається, перш за все, через зменшення ступеню гідратації розчинних речовин внаслідок концентрування клітинного соку. Деякий вклад в зміну зв'язаного вологовмісту на перших етапах сушіння привносить збігання тканин, через що розвивається структурна деградація біополімерів, яка призводить до зміни кількості активних центрів (заряджених і полярних груп) здатних утримувати молекули води біля своєї поверхні.

Аналіз впливу попередньої обробки на зв'язаногй вологовміст рослинних тканин було проведено шляхом дослідження стану води в нативних та підданих попередній гідротермічній обробці тканинах коренеплоду столового буряку і паренхімних тканинах гарбуза (рис. 3.9) [104].

Попередню гідротермічну обробку тканин буряку та гарбуза проводили шляхом бланшування їх у воді з температурою 80°С на протязі 7 хвилин. Коре-

неплід столового буряку нарізали шматочками 35х30х15 мм, а паренхімні тканини гарбуза – 20х20х50 мм, попередньо звільнивши їх від зовнішнього шару шкірки. Необхідний спектр вологості рослинних тканин було отримано шляхом конвективного підсушування при 60 °С підготовлених до досліду зразків.

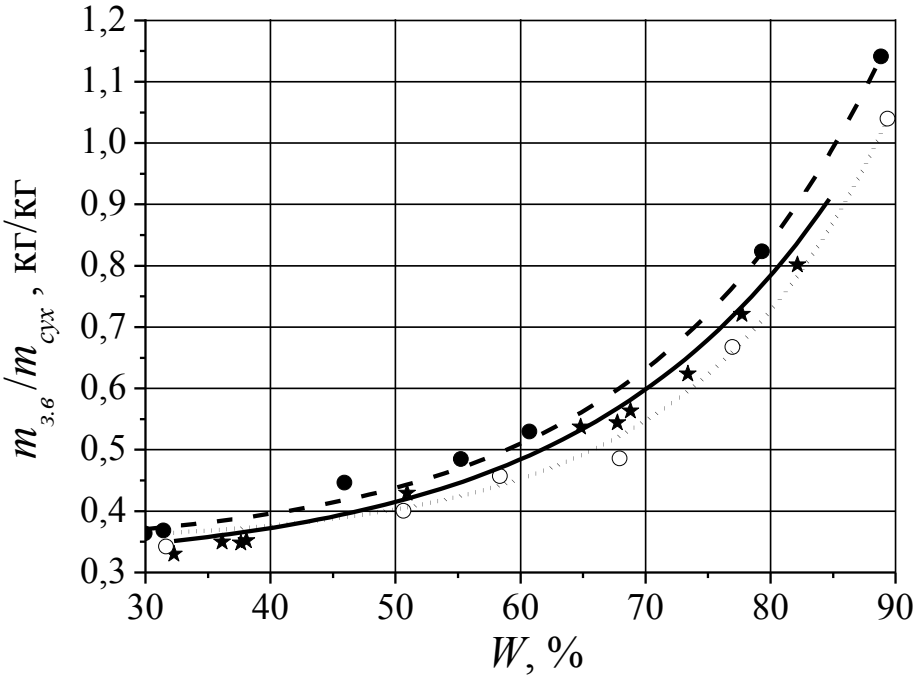


Рис. 3.9. Залежність від відносної вологості питомого вмісту зв’язаної води в рослинних тканинах:

— столового буряку свіжого та гідротермічно обробленого;

- - - гарбуза свіжого;

····· гарбуза гідротермічно обробленого.

З рис. 3.9 бачимо, що застосована гідротермічна обробка не викликала помітних змін в стані води в тканинах буряка – всі експериментальні точки вмісту зв’язаної води укладаються на загальну криву. В тканинах гарбуза після попередньої гідротермічної обробки відбулося зменшення питомого вмісту зв’язаної води, в порівнянні з вмістом зв’язаної води в необроблених тканинах. Оскільки, при цьому, відповідно збільшився питомий вміст вільної води, це дає підстави припустити, що частина зв’язаної води перейшла у вільну через зміну водоутримуючої здатності гідротермічно оброблених тканин гарбуза.

Щоб розібратися у причинах зміни водоутримуючої здатності тканин гарбуза при гідротермічній обробці, треба розглянути хімічний склад досліджених тканин (табл. 3.1). Вагомий вклад у водоутримуючу здатність тканин буряка та гарбуза вносять цукри (63,1 % та 33,6 % на сухі речовини відповідно), але нагрівання до 80°С не могло викликати суттєвих змін в їх складі та структурі через їх термостійкість в цьому температурному діапазоні [50, 113, 114]. Нагрівання при вказаних умовах не могло призвести, також, і до значних змін в структурі геміцелюлоз і целюлоз [50, 115]. Деструкція білків (6,1 % в буряку та 8,8 % в гарбузі), яка починається при нижчих температурах, очевидно, повинна була вплинула на питомий вміст зв'язаної води як в буряку, так і в гарбузі. Застосована попередня гідротермічна обробка могла викликала помітні зміни в водоутримуючій здатності лише пектинових речовин (10,8 % в буряку та 18,9% в гарбузі), деструкція яких активно наростає після 80 °С [116, 117]. Але порівняно висока термічна стійкість пектинових речовин буряку, через високу ступень їх етерифікації (~ 72 %) [50, 118], перешкодила впливу попередньої термообробки на їх водоутримуючу здатність та стан води в оброблених тканинах.

Щоб попередити повторення такої ситуації, коли застосована попередня обробка виявилася недостатньою для помітного впливу на водоутримуючу здатність рослинних тканин, в подальших дослідженнях було застосовано нагрівання рослинних тканин до 95°С. Ця температура є рекомендованою при попередній термічній обробці для більшості видів рослинної сировини [52, 119].

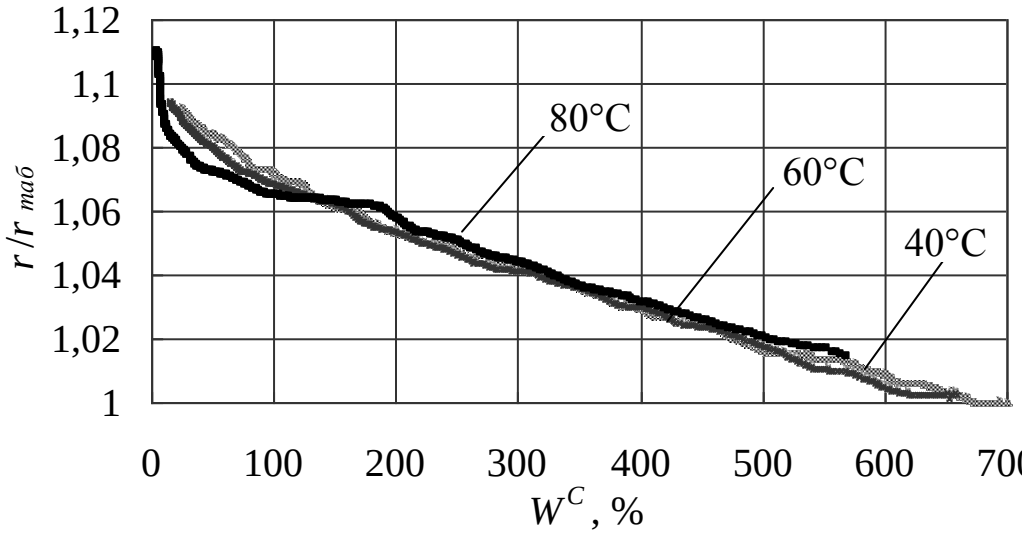
Таким чином, при дослідження методом ДСК стану води в рослинних тканинах вперше було установлено характер і ступень впливу на нього хімічного складу рослин. Найбільшу кількість зв'язаної води було виявлено у рослинних тканинах з високим вмістом цукрів. Було установлено, що термічна обробка рослинних тканин здатна призвести до зміни стану води в рослинних тканинах. Підтверджено факт зменшення питомого вмісту зв'язаної води в рослинних тканинах при видаленні вільної.

3.2. Дослідження впливу стану води в рослинних тканинах на теплоту її випаровування

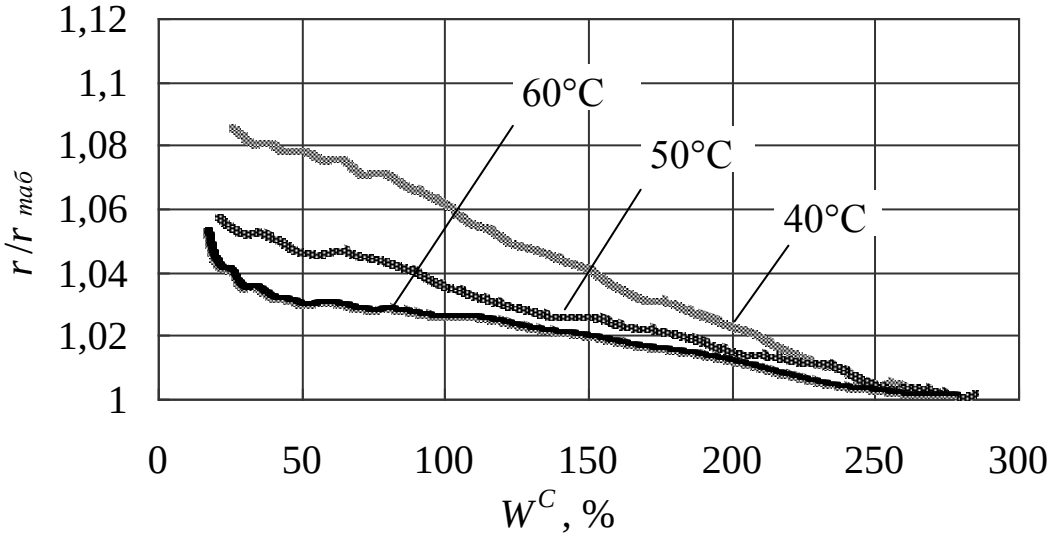
При розрахунку теплових витрат на сушіння рослинної сировини зазвичай використовують данні з теплоти випаровування, які були отримані для умов випаровування чистої води з вільної поверхні [99]. Їх уточнюють на підґрунті аналізу кривих сорбції [46, 78, 114, 120, 121] лише для сушіння в області гігроскопічної вологості матеріалу. При цьому припускають, що істотне зростання теплоти випаровування починається після видалення всієї вільної води. Проте, літературні данні [27, 32, 46, 112] (див. також рис.1.13 – 1.14) та результати наших експериментів (рис.3.8 *б*) свідчать про зменшення вмісту зв'язаної води в рослинних тканинах вже під час видалення вільної. Оскільки видалення зв'язаної води потребує додаткових витрат енергії, постало питання про необхідність визначення поточних витрат теплоти на зневоднення рослинних тканин при сушінні.

Це визначення було проведено методом сумісного термічного аналізу (див. розд.2.2), на зразках свіжих та підданих попередній термічній обробці паренхімних тканин яблука сорту «Делікатес», паренхімних тканин картоплі сорту «Дніпрянка» та деревовидних тканин (деревина з корою) однорічних пагонів верби Жовтошкірої (плакучої) Salix sepulcaralis. Конвективно-кондуктивне сушіння зразків проводилось всередині теплового блоку ДМКИ-01. Робота виконана в співавторстві, її результати опубліковано [95, 96, 122-127].

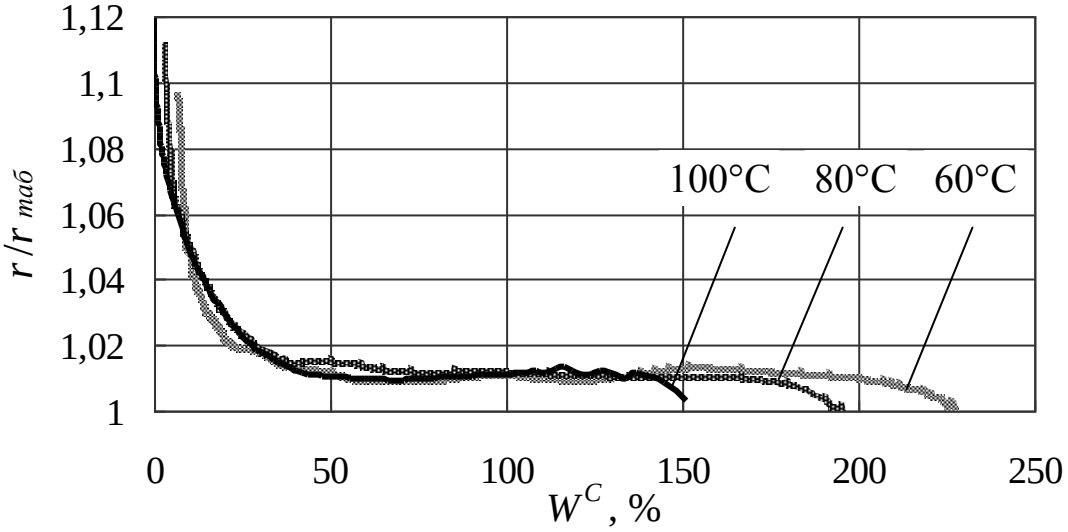
Досліди з нативними рослинними тканинами (рис. 3.10) було проведено в діапазоні температур 40…100 °С. При сушінні тканин яблук та картоплі швидкість повітря становила 0,8 см/с, а його вологовміст – 3 г/кг сухого. Зразки пагонів верби сушили повітрям з вологовмістом 11 г/кг сухого при швидкості продування 0,8 см/с. В роботі використовували зрізи рослинних тканин товщиною 1…1,5 мм та контактною площею від 1мм^2 до диску діаметру 40 мм. Сушіння вважали завершеним, коли терези ДМКИ-01 переставали реєструвати зміну маси зразка.



а)



б)



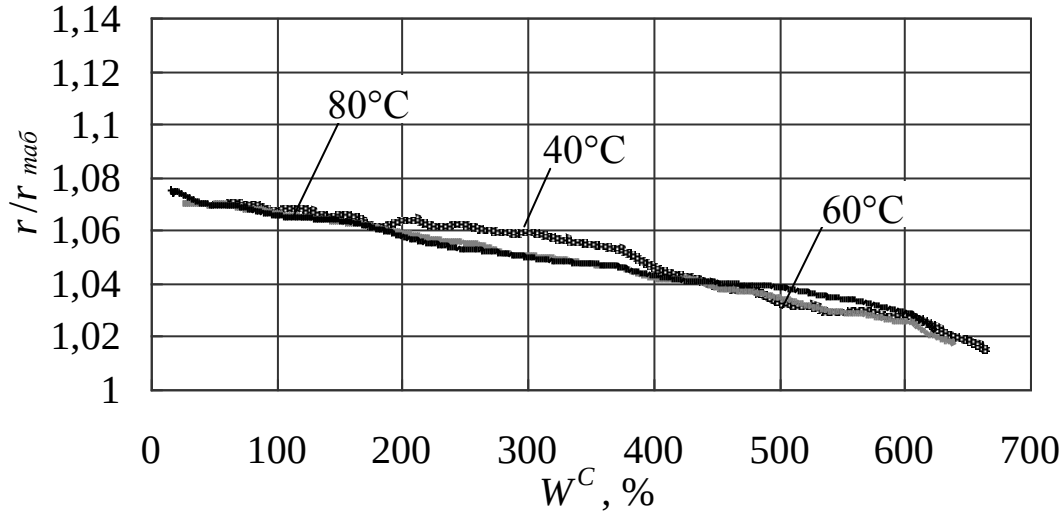
в)

Рис. 3.10. Залежність приведеної питомої теплоти випаровування води з нативних тканин яблука (*а*), картоплі (*б*) та верби (*в*) від їх абсолютної вологості під час сушіння при різних температурах.

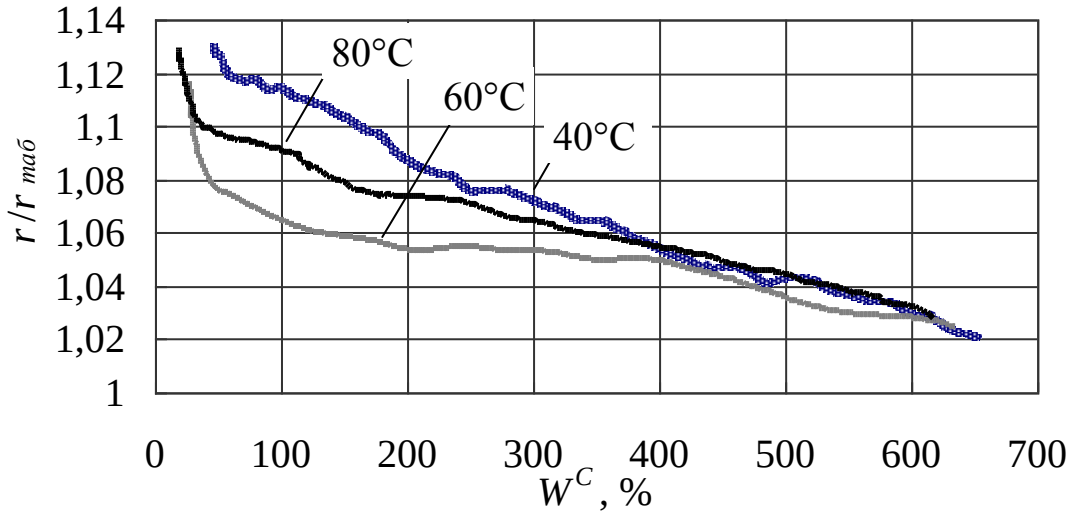
Отримані в ході дослідів значення питомої теплоти випаровування води r для більшої наочності було приведено до табличних [99] $r_{таб}$, отриманих в умовах випаровування чистої води з вільної поверхні, і представлено у вигляді залежностей безрозмірного параметру $r/r_{таб}$ від поточного значення абсолютної вологості зразків. Координату абсолютної вологості $W^C = (m_в / m_{сух})*100\%$ було вибрано для представлення результатів цих експериментів тому, що таке представлення більш відповідає природному темпоральний вигляду зміни у витратах теплоти на випаровування під час сушіння.

З рис. 3.10 бачимо, що величина теплоти випаровування близька до табличного ($r/r_{таб} = 1$) лише на самому початку процесу сушіння рослинних тканин. Надалі починається її зростання. Причому, загальний приріст питомої теплоти випаровування води над табличними значеннями добігає 8…10% для тканин яблука та картоплі (рис. 3.10 *а* і *б*) задовго до досягнення ними ГВ (табл. 3.2). Криві зміни приведеної теплоти випаровування, достатньо добре, в межах похибки експерименту, співпадають при різних температурах сушіння для тканин яблука та верби (рис. 3.10 *а* і *в*). Розходження залежностей при різних температурах сушіння для нативних тканин картоплі (рис. 3.10 *б*), ми пов’язуємо з тепловими ефектами реакцій ферментативного і неферментативного браунінгу в них. Характер зміни приведеної теплоти випаровування води під час сушіння відрізняється для тканин різного виду та складу, але він, в цілому, корелює з даними про зменшення питомої кількості зв’язаної води при зневодненні цих тканин (рис. 3.8 *б*).

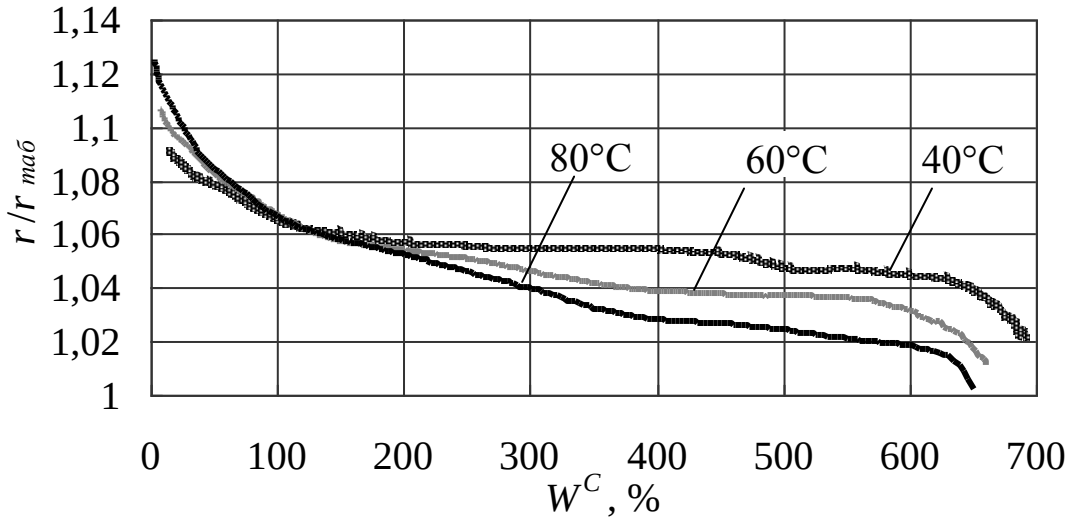
Через залежність процесів дифузії вологи та деформування рослинних тканин від режиму сушіння [48, 128] стан води в рослинних тканинах при різних режимах сушіння може змінюватися по-різному [46, 47, 112] (див. також рис. 1.15-1.16), тому наступним кроком стало дослідження впливу на питому теплоту випаровування води з рослинних тканин технологічних параметрів процесу сушіння. Досліди було проведено на зразках паренхімних тканин яблука, при сушінні яких, крім температури, змінювали швидкість та вологість повітря, яке продували крізь калориметричну камеру ДМКИ-01 (рис. 3.10 *а* та 3.11).



а)



б)



в)

Рис. 3.11. Залежності приведеної питомої теплоти випаровування води з тканин яблука від їх вологості при різних температурах сушіння та параметрах повітря: швидкість 0,4 см/с, вологовміст 8 г/кг сухого (*а*); швидкість 1,6 см/с, вологовміст 8 г/кг сухого (*б*); швидкість 1,6 см/с, вологовміст 3 г/кг сухого (*в*).

Діапазон зміни швидкості повітря (від 0,4 до 1,6 см/с) був обмежений можливостями компресора та необхідністю мінімізації впливу руху повітря на стабільність роботи терезів ДМКИ-01. Вибір діапазону зміни вологості повітря був обумовлений поточним станом повітря в приміщенні лабораторії, яке використовували для продування крізь калориметричну камеру.

При найнижчій швидкості продування повітря (0,4 м/с) та максимальному його вологовмісті (8 г/кг сухого), коли час сушіння був найбільшим, а швидкість сушіння найменшою (рис. 3.12), криві питомої теплоти випаровування води з тканин яблука при різних температурах сушіння співпали (рис. 3.11 *а*). Висушені зразки зберегли свій природний колір.

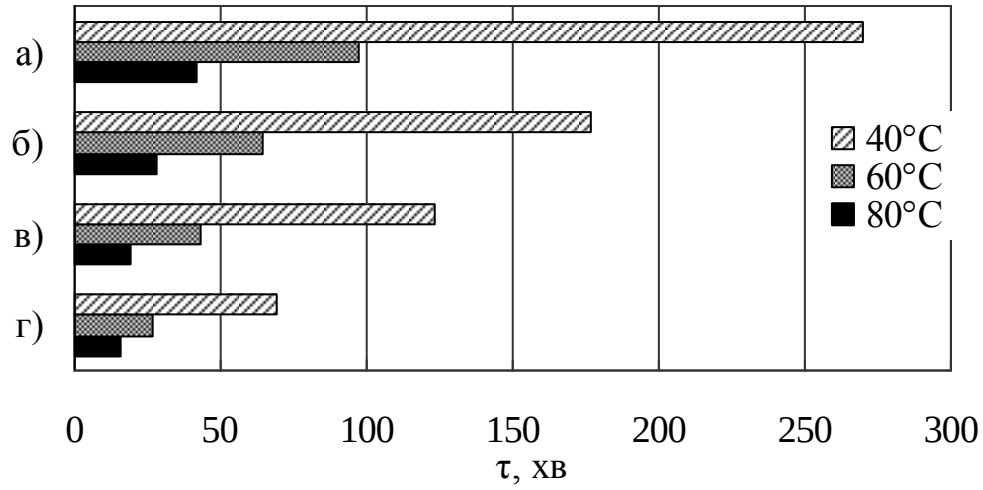


Рис. 3.12. Час сушіння нативних паренхімних тканин яблука від 627 до 34 % абсолютної вологості при різних температурах та параметрах повітря:

швидкість 0,4 см/с, вологовміст 8 г/кг сухого (*а*);

швидкість 1,6 см/с, вологовміст 8 г/кг сухого (*б*);

швидкість 0,8 см/с, вологовміст 3 г/кг сухого (*в*);

швидкість 1,6 см/с, вологовміст 3 г/кг сухого (*г*).

Зміна технологічних параметрів процесу сушіння призвела до деякого пришвидшення сушіння (рис. 3.12 *б*) та поступового (починаючи з вологості 400 % абс.) розходження в залежностях для теплоти випаровування, отриманих при різних температурах (рис. 3.11 *б)*. Зразки змінили свій природний колір.

Розходження в залежностях для теплоти випаровування, починаючи з вологості тканин 400 % абс., можна пов'язати з впливом на результати дослідів теплових ефектів від реакцій ферментативного і неферментативного браунінгу. Оскільки обов'язковою умовою таких реакцій є вільний доступ кисню повітря, можна припустити, що до моменту досягнення вологості 400% абс. біля поверхні зразків містився шар вологи, яка перешкоджала доступу кисню (як і у випадку, зображеному на рис. 3.11 *а)*, а після досягнення вологості 400 % абс. поверхня зразків почала поступово звільнятися для доступу кисню.

При подальшому прискорені процесу сушіння шляхом зменшення вологовмісту повітря до 3 г/кг сухого при швидкості його продування 0,8 см/с (рис. 3.10 *а*), криві приведеної теплоти випаровування знову співпали, а зразки після сушіння зберегли свій природний колір, мабуть через брак часу на розвиток реакцій ферментативного і неферментативного браунінгу. До того ж відбулися зміни на початкових етапах сушіння. На залежностях приведеної теплоти випаровування від вологості зразків з'явилась ділянка з $r/r_{таб} = 1$, тобто етап сушіння, під час якого відбувається видалення лише вільної води, а питома кількість зв'язаної не змінюється.

Ще більше пришвидшення процесу сушіння (рис. 3.11 *в*) шляхом збільшення швидкості продування повітря в два рази (1,6 см/с), при тому ж його вологовмісті, викликало розходження кривих на початку процесу. Це розходження досить добре пояснюється інформацією, наведеною у експериментальній роботі [112], за результатами якої при невеликих температурах можливо «перевиробництво» зв'язаної води на початкових етапах сушіння. Тобто, в даному випадку, розходження залежностей приведеної теплоти випаровування від абсолютної вологості тканин для різних температур сушіння на початку процесу явно пов'язано з деяким перерозподілом води в бік збільшення питомої кількості зв'язаної при зменшенні температури сушіння [47,112] (див. також розд. 1.2)

Таким чином, залежність питомої теплоти випаровування води з паренхімних тканин яблук від технологічних параметрів процесу сушіння є досить складною. Вона потребує більш детального аналізу на підґрунті розгляду меха-

нізмів тепломассопереносу та деформування рослинних тканин, який не передбачено рамками даного дисертаційного дослідження. Але треба зауважити, що при суттєвих змінах у вигляді кривих поточних витрат теплоти на випаровування, загальні витрати теплоти на зневоднення тканин яблук в діапазоні абсолютної вологості 627…34 % відрізняються незначно (в межах похибки експерименту). Вони склали 2548 ±14, 2482 ±10 та 2437 ±17 кДж/кг при температурах сушіння 40, 60 та 80 °С відповідно. Загалом, загальні витрати теплоти на зневоднення паренхімних тканин яблука від вологості 627 % абс. до вологості 34 % абс. при 40, 60 та 80 °С перевищили значення витрат теплоти на пароутворення чистої води на ~ 5,6%, незалежно від застосованого режиму сушіння.

Наступним кроком дослідження теплоти випаровування води з рослинних тканин стала перевірка впливу на неї попередньої термічної обробки. Підготовлені зразки нативних тканин яблука та картоплі були нагріті до температури 95°С, яка є рекомендованою для попередньої обробки більшості рослинної сировини [52] як така, що дозволяє пригасити процеси ферментативного та не ферментативного потемніння та може прискорити процес сушіння. Зразки тканин яблука були нагріті в середовищі насиченої водяної пари, а тканини картоплі – бланшовані у киплячій воді. Параметри конвективно-кондуктивного сушіння всередині калориметричної камери теплового блоку ДМКИ-01 було вибрано такими, при яких спостерігали максимально виражений ефект потемніння нативних тканин як яблука, так і картоплі. Через калориметричну камеру продували повітря з вологовмістом 3 г/кг сухого зі швидкістю 0,4 см/с.

З результатів дослідження паренхімних тканин яблука (рис. 3.13) бачимо, що застосована до них попередня гігротермічна обробка призвела до змін в залежностях теплоти випаровування води від вологості тканин. По-перше, спостерігається придушення процесів ферментативного та неферментативного браунінгу в тканинах – криві приведеної теплоти випаровування (рис. 3.13 *б*) практично співпали в межах похибки експерименту, а зразки оброблених тканин зберегли свій природний колір після сушіння. По-друге, – зменшився до нуля тангенс кута нахилу кривих. Загальні витрати теплоти на зневоднення на-

тивних та попередньо термооброблених тканин яблука від 627 до 27 % абс. вологості зменшилися на 0,7%, очевидно, через зміну стану води в паренхімних тканинах яблука, підданих попередньої гігротермічної обробці. Час сушіння оброблених тканин збільшився приблизно на 40%.

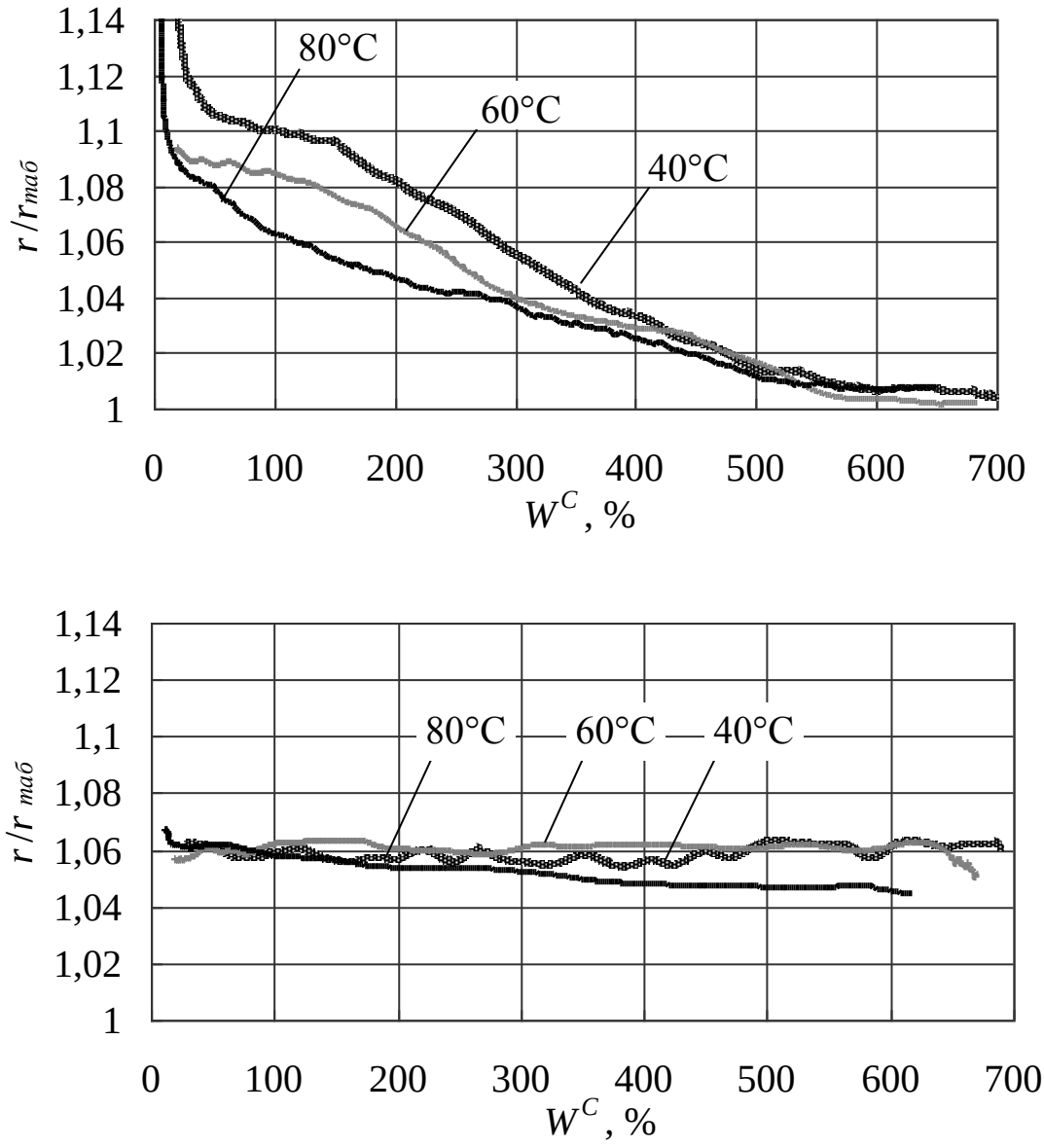


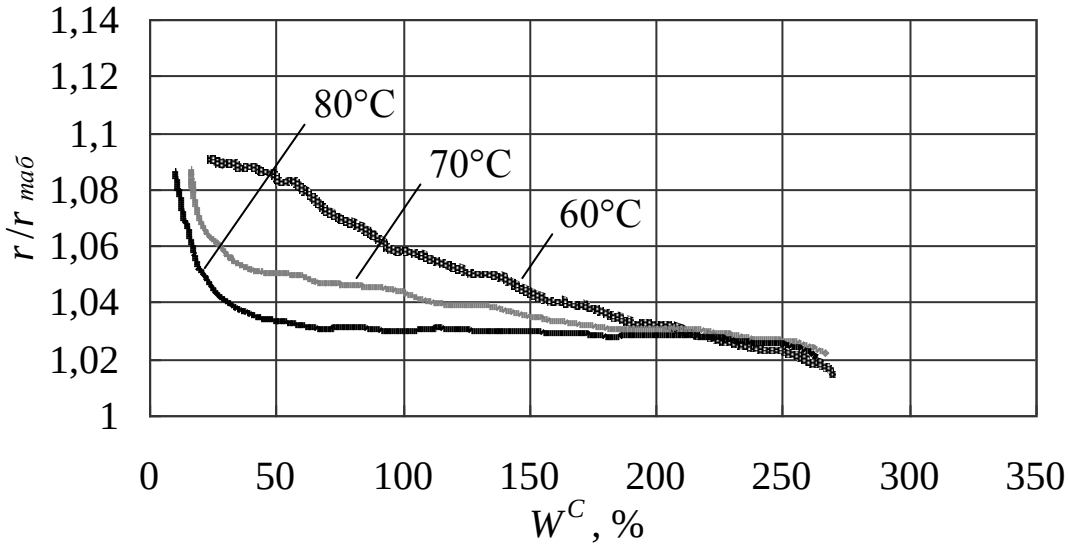
Рис. 3.13. Залежність приведеної питомої теплоти випаровування води з нативних (*а*) та попередньо нагрітих до 95°С (*б*) паренхімних тканин яблука від їх вологості під час конвективно-кондуктивного сушіння при різних температурах, при швидкості повітря 0,4 см/с та його вологовмісті 3 г/кг сухого.

Зменшення до нуля тангенсу кута нахилу залежностей для термооброблених тканин можна пояснити змінами в динаміці переносу вологи всередині них. Оскільки застосована термообробка призвела до руйнування білкових клітинних мембран, повинна була значно полегшитись дифузія води з внутрішніх шарів до поверхні тканин, яка безпосередньо контактує з повітрям. Це, в свою чергу, повинно призвести до відсутності ефекту поглиблення зони випаровування – видалення води йде з зовнішньої поверхні тканин на протязі майже всього процесу сушіння.

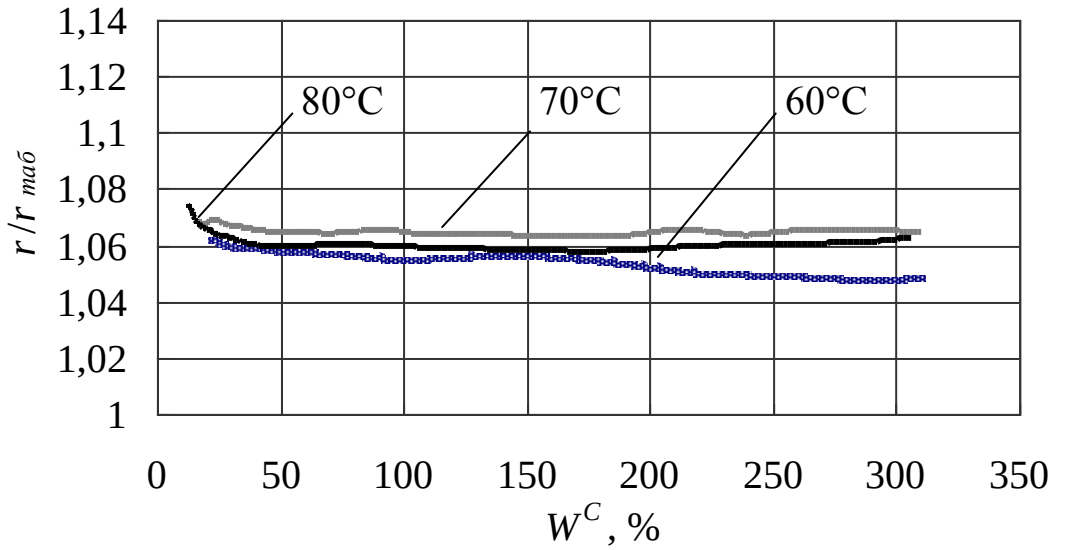
Але, руйнування білкових клітинних мембран призвело, також, до вільної міграції розчинених вуглеводів з окремих ізольованих клітинних органел (вакуолей) всередину клітинного простору та міжклітинних проміжків. Тому, поступового зростання витрат теплоти на випаровування, пов’язаного з етапністю видалення води різного типу (вільної, капілярної, осмотичної та адсорбціїної), тут ми не спостерігаємо. Практично з самого початку і на протязі всього процесу відбувається видалення води з доволі концентрованого розчину, тому і перевищення витрат теплоти на випаровування настає доволі рано та є однаковим на протязі всього часу сушіння. С другого боку, можливість повільної дифузії до поверхні розчинених вуглеводів разом з їх гідратними шарами призвела до деякого збільшення часу сушіння. Необхідно зауважити, що на практиці уникають проводити сушіння яблук з використанням попередньої гігротермічної обробки. Технологічно рекомендованим способом попередньої обробки паренхімних тканин яблук є обробка їх діоксидом сірки [52].

З результатів дослідження впливу попередньої гідротермічної обробки на теплоту випаровування води з тканин картоплі (рис. 3.14) бачимо, що крім придушення процесів ферментативного та неферментативного браунінгу, збільшуються загальні витрати теплоти на зневоднення тканин картоплі: на ~ 3 % при 80 °С, в діапазоні вологості від 250 до 27 % абс. Загальні витрати теплоти на зневоднення бланшованих паренхімних тканин картоплі від початкової вологості і до межі гігроскопічності при 60, 70, 80 °С перевищили витрати теплоти на

пароутворення чистої води при тих же температурах приблизно на 6% (рис. 3.14 *б*), при суттєвому (на ~ 40%) скороченні часу сушіння.



а)



б)

Рис. 3.14. Залежність приведеної питомої теплоти випаровування води з нативних (*а*) та попередньо нагрітих до 95°С (*б*) паренхімних тканин картоплі від їх вологості під час конвективно-кондуктивного сушіння при різних температурах, при швидкості повітря 0,4 см/с та його вологовмісті 3 г/кг сух.

Зміни в характері залежностей теплоти випаровування води від вологості паренхімних тканин картоплі, які відбулися після їх попередньої гідротермічної обробки, можна пов’язати, перш за все, зі змінами в стані води в тканинах. На-

грівання тканин картоплі до температури 95°С, очевидно, призвело до збільшення питомої кількості гідратної води в них, бо якусь частину вільної води додатково зв'язав крохмаль під час його клейстеризації. Як встановлено дослідженнями [40] (див. також рис. 1.18), вміст зв'язаної води в 10%-ї суспензії картопляного крохмалю збільшується при нагріванні її до температури клейстеризації у 2,6 разів порівняно з вмістом при температурі 40°С. Тому після попередньої термообробки тканин картоплі відбулося збільшення загальних витрат теплоти на випаровування з них води.

Таким чином, при дослідженні впливу стану води в рослинних тканинах на теплоту випаровування, прямими вимірами в калориметрі випаровування, вперше було отримано експериментальні залежності теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу, а також підданих попередньої термообробці, від їх поточної вологості. Максимальні значення теплоти випаровування було виявлено у цукровмісних тканинах яблука, а мінімальні – у тканинах пагонів верби, де основними водоутримуючими компонентами є нерозчинні у воді целюлоза та геміцелюлоза.

Було встановлено, що перевищення значень питомої теплоти випаровування води з рослинних тканин над теплотою пароутворення чистої води відбувається вже на початкових етапах сушіння, відповідно до зменшення питомого вмісту зв'язаної води в рослинних тканинах, і до моменту початку видалення гігроскопічної вологи може досягати 10%. Тоді як перевищення загальних витрат теплоти над витратами на пароутворення чистої води складає на цей момент 6% для бланшованої картоплі, 5,6% для яблука та 1% для пагонів верби.

Дослідження впливу попередньої термічної обробки на теплоту випаровування води з рослинних тканин показало, що зміна стану води в рослинних тканинах приводить до зміни питомої теплоти ii випаровування.

3.3. Дослідження впливу стану води на теплоємність рослинних тканин

Визначення теплоємності рослинних тканин було виконано за методикою, яка описана в розд. 2.3. Досліди з паренхімними тканинами яблука, порошками коренеплодів столового буряку та моркви проводили в калориметрі ДСМ-2М. Досліди з паренхімними тканинами картоплі та деревовидними пагонів верби проводили за допомогою калориметричного комплексу на базі диференціального мікрокалориметра ДМКИ-01. Дослідження виконані у співавторстві, результати опубліковані [127, 129 –131].

Для дослідження теплоємності методом ДСК (розд. 2.3.1) використовували тонкі (товщиною 1…2 мм і діаметром до 6 мм) зрізи паренхімних тканин яблука, свіжі, підсушені та попередньо оброблені водяною парою до досягнення ними температури 95°С, а також порошки тканин коренеплодів буряку та моркви. Для досягнення необхідного спектру вологості зразки підсушували повітрям з температурою 60°С та швидкістю 3 м/с. Зразки герметично укупорювали в алюмінієві контейнери. Абсолютно сухий зразок тканин яблука отримали шляхом досушування його в розгерметізованому алюмінієвому контейнері всередині калориметричного блоку ДСМ-2М при 105 °С в атмосфері осушеного гелію, чекаючи виходу приладу на ізотерму.

Отримані експериментальні залежності теплоємності ***c*** паренхімних тканин яблука від температури при різній їх відносній вологості представлено на рис. 3.15, з якого бачимо, що питома теплоємність яблука складним чином залежить від зміни вологості та температури тканин.

При високій вологості тканин яблука, хід залежностей питомої теплоємності (рис. 3.15) нагадує температурну залежність теплоємності води. Зі зменшенням вологості тканин криві, за виглядом, все більше наближаються до залежності від температури теплоємності сухих речовин яблука, яка має вигляд, характерний для теплоємності складних твердих тіл – з ростом температури відбувається поступове зростання питомої теплоємності через активацію все но-

вих коливальних і обертальних ступенів свободи молекул і атомів сухих тканин [10]. Вихід цієї залежності на пряму, паралельну вісі абсцис, при досягненні 80°С, свідчить про вичерпання всіх можливих ступенів свободи молекул та атомів і, також, є характерним для теплоємності складних твердих тіл.

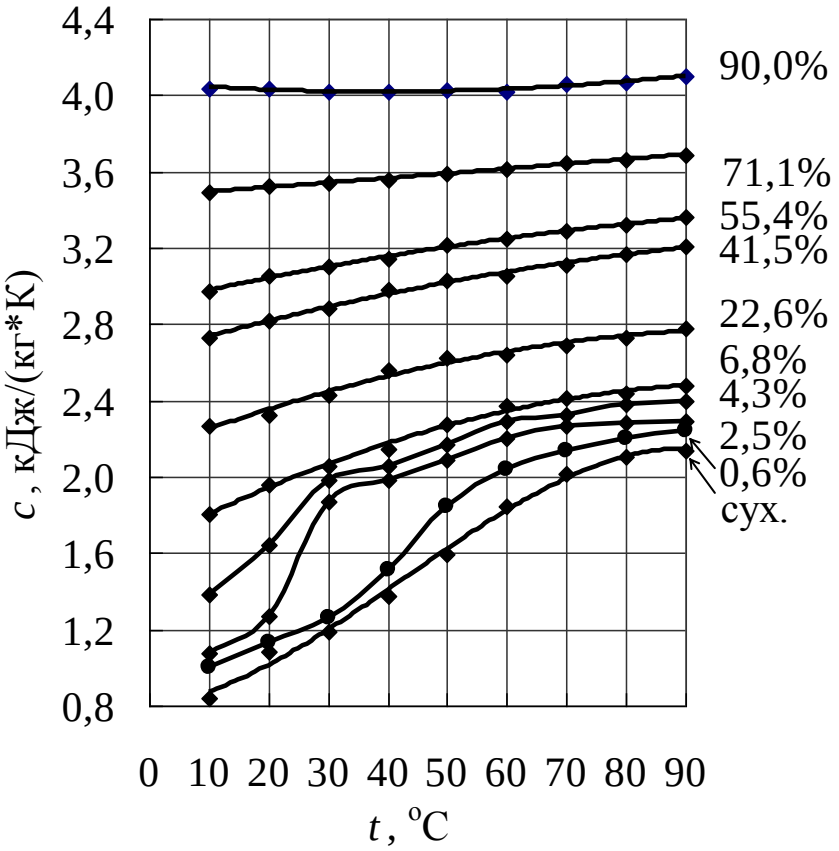


Рис. 3.15. Залежність від температури питомої теплоємності паренхімних тканин яблука різної вологості.

В області вологості між 0 та 6,8% з'являється стрибок теплоємності. Збільшення вологості тканин від 0,6 до 4,3% призводить до зміщення цього стрибка в область більш низьких температур. До стрибка характер зміни теплоємності для маловологих і абсолютно сухих тканин дуже схожий, тобто маловологі тканини поводять себе як тверде тіло. Тож, виявлений стрибок теплоємності було інтерпретовано як фазовий перехід 2 роду, пов'язаний з переходом тканин яблука з твердого стану в еластичний. Аналогічні переходи раніш було зафіксовано при дослідженні тканин ягід [132-134], фруктів [135-137] та овочів [138] з низькою вологістю і ідентифіковано як переходи склування. Схожий стрибок

теплоємності було зафіксовано нами при дослідженні кінцевого продукту сушки – порошків моркви і столового буряку товарної вологості (рис. 3.16).

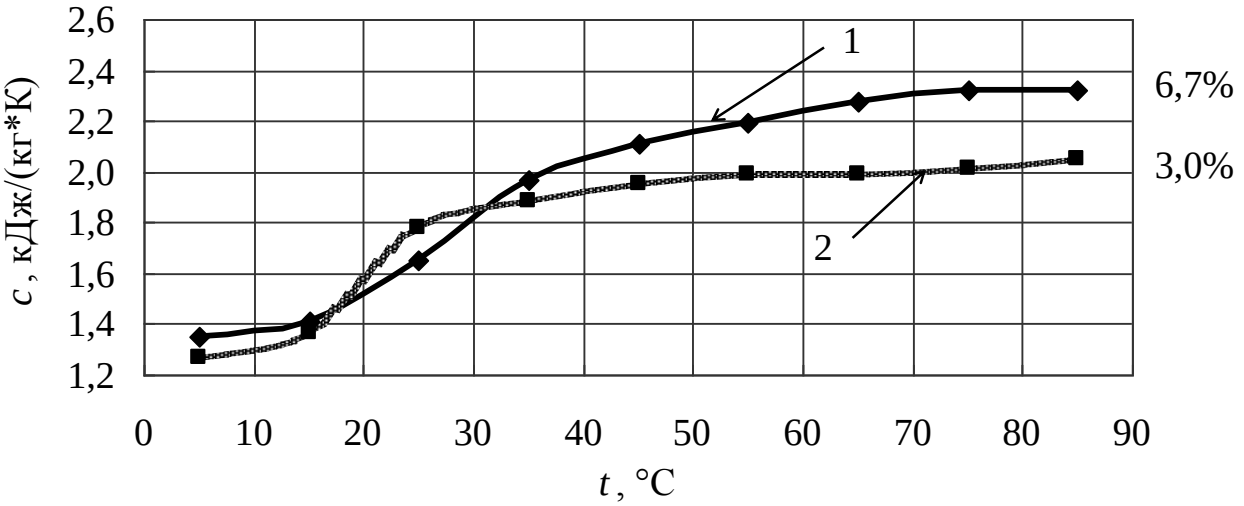


Рис 3.16. Залежність від температури питомої теплоємності порошків моркви (1) та столового буряку (2) різної вологості.

З досліджень адсорбційних властивостей яблук [139] відомо, що досягнення його паренхімними тканинами вологості 5% відповідає стану, коли вони різко змінюють свої властивості. Нижче від вологості 5% вся вода яблука є адсорбційно зв’язаною, і являє собою моно- та полімолекулярні шари на внутрішніх і зовнішніх поверхнях сухого скелету рослинних тканин [1], і подальше її видалення потребує великих витрат енергії. В паренхімних тканинах яблук з вологістю менше 2,5% вода розподілена у вигляді моношарів на поверхні твердих фаз [139]. Молекули моношару сильно зв’язані з гідрофільними центрами і полярними групами біополімерів та поверхнею розчинених в рослинному соку речовин. Очевидно, що таке утворення з води і сухих речовин є, по суті, новим матеріалом з властивості відмінними від властивостей простої суміші води і сухих речовин. Саме це було зафіксовано при дослідженні теплоємності тканин яблук, порошків моркви та гарбуза низької вологості.

Тобто, результати дослідів (рис. 3.15 – 3.16) свідчать про існування значної взаємодії води і сухих речовин рослин, яка наочно проявляється при низькій вологості тканин. Дані з фізико-хімії водних розчинів полімерів[140] та резуль-

тати робіт [36, 37, 45, 141] дозволяють припустити, що за виникнення такого роду синергетичного ефекту відповідають механізми виникнення водневих зв'язків між молекулами води і молекулами сухих речовин з утворенням гідратних комплексів. Нижче температури фазового переходу відбувається виморожування коливальних мод гідратних комплексів, вище – їх коливання збуджуються, що і призводить до стрибку теплоємності та переходу гідратованих речовин в еластичний стан.

Фазовий перехід рослинних тканин з низьким вмістом вологи з твердого стану в еластичний відбувається в температурному діапазоні технологічних процесів їх переробки на порошок. Тому, в процесі подрібнення сушених цукровмістних рослинних матеріалів, спостерігається налипання порошку на робочі поверхні млину, які нагріваються внаслідок тертя. Охолодження ж устаткування після завершення роботи призводить до перетворення налиплого продукту в монолітну тверду масу. Через порушення необхідних температурних умов відбувається злипання рослинних порошків і під час сепарації та зберігання. Результати проведених досліджень (рис. 3.15, 3.16) дозволили знайти раціональне пояснення цьому факту та науково обґрунтувати необхідні технологічні параметри отримання якісних харчових порошків [130, 142, 143].

Дослідження впливу на теплоємність паренхімних тканин яблука попередньої гігротермічної обробки (нагрівання водяною парою до 95°С) (рис. 3.17) показало, що вона призвела до зміни теплоємності. Оскільки теплоємність є структурно чутливою характеристикою, зміни, що відбулися, ймовірно пов'язані зі структурними змінами тканин яблука. Зростання за абсолютною величиною питомої теплоємності сухих термооброблених тканин яблука, порівняно з необробленими, пов'язане зі збільшенням кількості коливальних та обертальних ступенів свободи їх атомів та молекул. Тобто, в даному випадку, можна говорити про наслідок деякого руйнування нативних структур клітинних компонентів яблука при термічній обробці. Зміна теплоємності під впливом термообробки можлива, наприклад, через температурну денатурацію білків [144, 145, 146]. Отримана різниця у теплоємності сухих бланшованих та сухих

небланшованих тканин яблука є порівнянною з величиною зміни теплоємності легуміну гороху при його тепловій денатурації (0,21…0, 24 кДж/(кг·К) [146]).

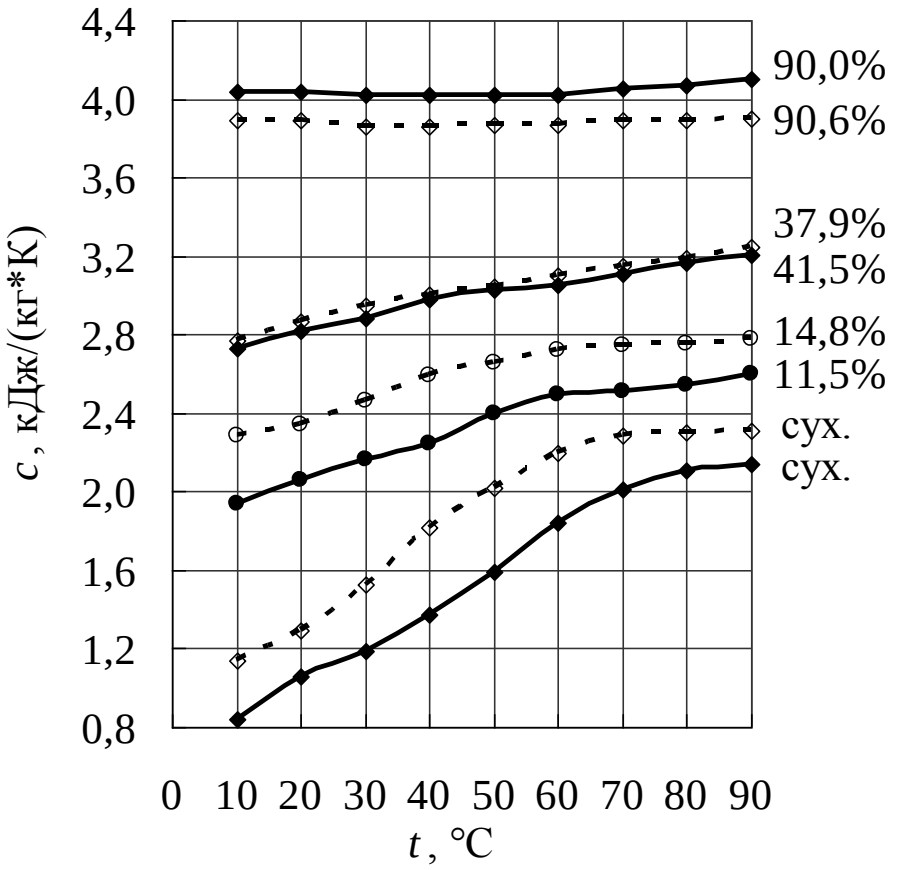


Рис. 3.17. Залежність від температури питомої теплоємності паренхімних тканин яблука різної вологості:
— необроблених; - - - попередньо термооброблених.

Через зростання питомої теплоємності сухих речовин гігротермооброблених тканин яблука пропорційно збільшилась теплоємність вологих термооброблених тканин. Проте, теплоємність термооброблених тканин яблука з вологістю 90,6% виявилась нижчою за теплоємність нативних тканини з вологістю 90,0%. Тобто, застосована гігротермічна обробка призвела до зменшення питомої теплоємності оброблених тканин яблука вихідної вологості. Можна припустити, що це зменшення є результатом зміни фракційного складу води в гігротермооброблених тканинах яблука, як це відбулося в гідротермооброблених тканинах гарбуза (рис. 3.9), та обумовлено відмінністю в питомій теплоємності вільної і зв’язаної води [4]. Це припущення потребує додаткових досліджень.

Визначення теплоємності паренхімних тканин картоплі та пагонів верби за методом диференціальної калориметрії (розд. 2.3.2) проводили в мікрокалориметрі ДМКИ-01 в діапазоні температур 32,5…97,5 °С. Для досягнення необхідного спектру вологості зразки термооброблених тканин картоплі та нативних верби підсушували повітрям з температурою 60°С та швидкістю 3 м/с, а зразки нативних тканин картоплі – у вакуумній шафі, задля запобігання їх потемненню під час сушіння. Паренхімні тканини картоплі подрібнювали на шматочки з розмірами 2х3х3 мм. Пагони верби подрібнювали впоперек до скалок довжиною 4…5 мм. Термообробку картоплі проводили до подрібнення, шляхом нагрівання зрізів тканин товщиною 2 мм в киплячій воді до досягнення ними 95°С. Вихідну вологість зразків визначали після вимірів, за масою їх сухих речовин, отриманих шляхом зневоднення зразків в сушильній шафі при 105°С.

З результатів визначення питомої теплоємності картоплі (рис. 3.18) бачимо, що її температурні залежності для сухих тканин, як і у яблука, мають вигляд характерний для теплоємності складних твердих тіл. А при збільшенні вологості теплоємність тканин картоплі поступово наближується до теплоємності води (4,17…4,22 кДж/(кг*К)).

На кривих температурних залежностей теплоємності необробленої картоплі спостерігається пікове збільшення теплоємності в тканинах з вологістю більше ніж 50%. Оскільки цей ефект з’являється після нагрівання тканин до температури віще 60°С, його можна пов’язали з процесом клейстеризації крохмалю [40]. Цікавим є той факт, що максимум теплового ефекту клейстеризаціїї зміщується в бік більш високих температур зі зменшенням вологості тканин, ймовірно через утруднення осмосу води всередину крохмальних зерен при зменшенні вологості. Ефект зафіксовано вперше.

Проведена термообробка тканин картоплі призвела до зміни їх питомої теплоємності (рис. 3.18). Оскільки теплоємність є структурно чутливою характеристикою, то зростання теплоємності сухих речовин термооброблених тканин, порівняно з необробленими, свідчить про руйнування нативних структур картоплі з відповідним збільшенням кількості коливальних та обертальних ступе-

нів свободи молекул і атомів її сухих речовин [10]. До того ж клейстеризація крохмалю призвела до збільшення в вологих тканинах картоплі кількості зв'язаної води [40]. Тобто застосована попередня обробка паренхімних тканин картоплі призвела до загального збільшення їх теплоємності: невеликого на початку зневоднення та більшого наприкінці, коли зменшується вклад теплоємності води в загальну питому теплоємність матеріалу.

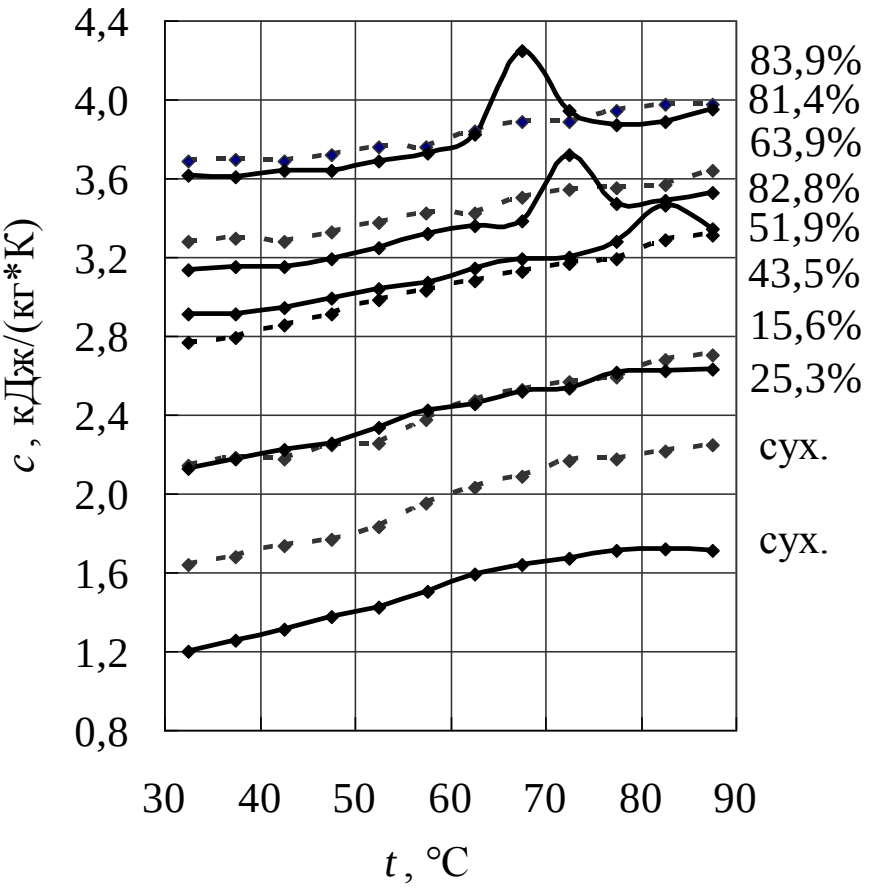


Рис. 3.18. Залежності від температури питомої теплоємності паренхімних тканин картоплі різної вологості:
— необроблених; - - - попередньо термооброблених.

Дослідження питомої теплоємності пагонів верби (рис. 3.19) показало непропорційне збільшення теплоємності вологих пагонів верби при нагріві вище 92,5 °С пов'язане з ефектом пароутворення в порах. Згідно останніх досліджень процес перетворення води з рідини в пар в порах деревини при нормальному атмосферному тиску починається при температурі 91,2 ± 1,4 °С [147].

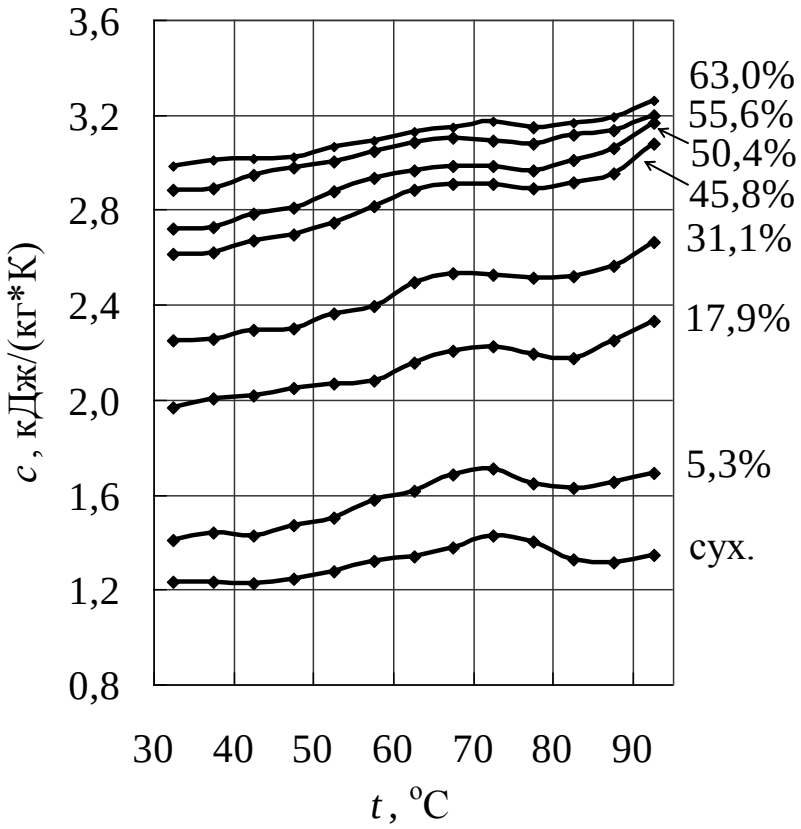


Рис. 3.19. Залежності від температури питомої теплоємності деревовидних тканин пагонів верби різної вологості.

Невеличкий ендотермічний ефект на кривих температурних залежностей теплоємності тканин верби, площа піку якого зменшується при наростанні їх вологості, а максимум пересувається в область більш низьких температур, первісно є ознакою сухої речовині пагонів. Додаткові дослідження теплоємності окремо сухої деревини та окремо сухої кори пагонів показали, що цей ефект обумовлений процесами плавленням якихось речовин в корі верби (рис. 3.20), прояснити склад яких в даному дослідженні не стало можливим. Подальша поведінка цього піку пов'язана з кооперативною дією води та сухої речовини пагонів: усередненням положення максимуму фазового переходу в вологій речовини та зміщенням його в бік переважаючого компоненту суміші [140].

Таким чином, при дослідження впливу стану води на теплоємність рослинних тканин було значно розширено і поточено експериментальні данні щодо питомої теплоємності рослинних тканин в широких діапазонах зміни температури і відносної вологості.

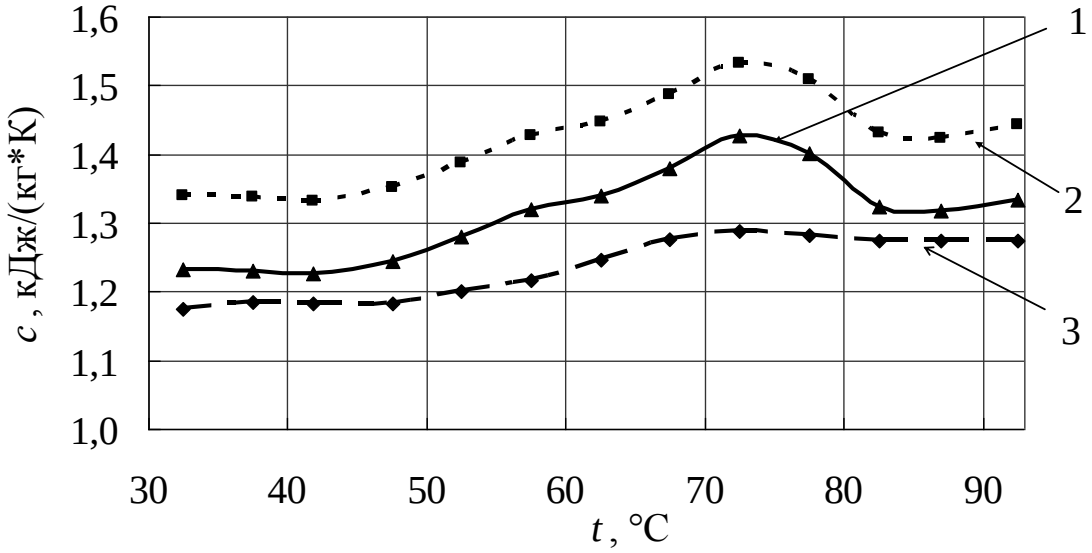


Рис. 3.20. Залежності від температури питомої теплоємності сухих деревовидних тканин пагонів верби та їх складових:
1 – деревина з корою; 2 – кора; 3 – деревина без кори.

При дослідженні теплоємності тканин яблука малої вологості (< 6,8%), порошків столового буряку і моркви товарної вологості в області температур технологічних процесів їх виробництва та зберігання було зафіксовано фазовий перехід 2 роду (склування), обумовлений взаємодією сухих речовин рослинних тканин з водою, яка виконує роль пластифікатора.

При дослідженні теплоємності тканин картоплі, які не було піддано попередньої термообробці, вперше виявлено зсув температури початку клейстеризації крохмалю в область більш високих температур при зменшенні відносної вологості тканин з 81 до 52%.

Дослідження впливу попередньої термообробки на питому теплоємність рослинних тканин показало, що через руйнування нативных структур питома теплоємність сухих тканин термообробленої сировини більше питомої теплоємності сухих тканин необробленої сировини. Це призводить до відповідного збільшення питомої теплоємності вологих тканин термообробленої сировини.

Висновки до розділу 3

1. Отримані методом ДСК значення граничного вологовмісту досліджених рослинних тканин досить добре співпали з літературними даними щодо межі їх гігроскопічності, що здобуті методом сорбції. Цей факт є доказом того, що застосована методика є надійним і об'єктивним інструментом в визначенні стану води в рослинних матеріалах.

2. Дослідження стану води в різних рослинних тканинах показали, що їх хімічний склад визначає рівень водоутримання тканин та впливає на кінетику і теплові витрати при сушінні. Найвищий питомий вміст води зв'язаної з сухими речовинами виявлено в сировині, що має високий вміст цукрів.

3. Дослідження впливу термічної обробки на рослинні тканини показало, що через руйнування нативних структур рослин та фазові перетворення в них, вона здатна призвести як до переходу частини зв'язаної води у вільну (обробка тканин гарбуза), так і до зростання вмісту зв'язаної води (обробка тканин картоплі), – що відбивається на питомій теплоті її випаровування.

4. Прямими вимірами в калориметрі випаровування вперше отримано експериментальні залежності зміни теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу, нативних та підданих попередній термообробці, від їх поточної вологості в процесі сушіння. Встановлено, що перевищення значень питомої теплоти випаровування води з рослинних тканин над теплотою випаровування чистої води з вільної поверхні починається вже на початкових етапах сушіння, відповідно до зменшення питомого вмісту зв'язаної води в них, і на момент видалення гігроскопічної вологи може сягати 10%. Тоді як перевищення загальних витрат теплоти над витратами на пароутворення чистої води складає на цей момент 6% для бланшованої картоплі, 5,6% для яблука та 1% для пагонів верби.

5. Зміна технологічних параметрів процесу конвективно-кондуктивного сушіння в калориметрі випаровування, таких як температура, швидкість та вологовміст повітря (в діапазоні 40…80 °С; 0,4…1,6 см/с; 3…8 г/кг сух.), мало

вплинула на загальні питомі витрати теплоти на зневоднення паренхімних тканин яблука від нативного стану і до межі їх гігроскопічності.

6. Під впливом попередньої термообробки загальні витрати теплоти на зневоднення, в наших дослідах, зменшились на 0,7% для тканин яблука (в інтервалі сушіння від 627 до 27% абс.) та збільшились приблизно на 3% для тканин картоплі (в інтервалі сушіння від 250 до 27 % абс.). Попередня термообробка, призводячи до нівелювання впливу процесів ферментативного та неферментативного браунінгу, одночасно може і збільшити (як у яблука), і зменшити (як у картоплі) загальну тривалість сушіння.

5. При дослідження впливу стану води на теплоємність рослинних тканин було значно розширено і поточено експериментальні данні щодо питомої теплоємності тканин яблука, картоплі та верби в широких діапазонах зміни їх температури і відносної вологості.

6. При дослідженні питомої теплоємності маловологих паренхімних тканин яблука (0…4,3%) і порошків коренеплодів столового буряку та моркви товарної вологості в позитивній області температур було зафіксовано фазовий перехід 2 роду (склування), обумовлений взаємодією сухих речовин рослинних тканин з водою, яка виконує роль пластифікатора. Перехід знаходиться в діапазоні вологості і температури рослинних тканин, які є характерними в технологічних процесах їх переробки на порошки та зберігання готової продукції.

7. При дослідженні термічно не оброблених тканин картоплі вперше було виявлено зсув температури початку клейстеризації крохмалю в область більш високих температур при зменшенні відносної вологості тканин з 81 до 52%.

8. Дослідження впливу попередньої термообробки на питому теплоємність рослинних тканин показало, що через руйнування нативных структур питома теплоємність сухих тканин термообробленої сировини більше питомої теплоємності сухих тканин необробленої сировини. Це призводить до відповідного збільшення теплоємності вологих тканин термообробленої сировини.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [95, 96, 104-107, 122-127, 129-131].

РОЗДІЛ 4
ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИЗНАЧЕННЯ СТАНУ ВОДИ В РОСЛИННИХ ТКАНИНАХ ТА ЇХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

4.1. Аналіз результатів визначення стану води в рослинних тканинах

Класичні підходи до процесу сушіння колоїдних капілярно-пористих тіл (ККПТ), якими є рослинні тканини, засновані на припущенні, що волога в них утримується, в основному, силами осмосу, капілярної конденсації та адсорбції на поверхні сухого каркасу тіла [1, 9, 110]. При цьому розглядається вплив на стан води таких характеристик фізичної структури ККПТ як загальна пористість, диференціальна функція розподілу пор за радіусам та її зміна через деформування матеріалу при зневодненні. При постановці дослідів, результати яких наведено в попередньому розділі дисертації, було врахована та перевірена можливість впливу на стан води, крім морфологічного типу, також хімічного складу рослин. Тож, цікаво буде порівняти результати даного дослідження, отримані методом прямих експериментів, з результатами, які можуть бути отриманими при використанні інших підходів.

Так, класичним підходом до визначення стану води в ККПТ є отримання напівемпіричної інформації щодо ступеню зв’язування вологи з ізотерм сорбції [1, 82, 120]. Таким чином можна визначити кількість вологи яка утримується ККПТ адсорбційно, капілярно чи осмотично нижче межі його гігроскопічності. Максимально можливу кількості зв’язаної вологи в нативному матеріалі з цих даних можна отримати шляхом переводу кількості води, яка апріорі вся зв’язана при досягненні матеріалом межі гігроскопічності, у відповідну її кількість на початку процесу сушіння. При цьому припускають, що вся інша вода, яка є в тілі вище межі гігроскопічності – вільна. Приклади такого розрахунку стану води в деяких нативних рослинних тканинах на початку процесу їх су-

шіння в порівнянні з результатами, отриманими з експерименту за методом ДСК (розд. 3.1), наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Стан води в нативних рослинних тканинах, визначений за розрахунком з межі гігроскопічності та за експериментом методом ДСК

Тканина	Вологість нативної тканини, % відн.	Межа гігроскопічності [109,111], кг/кг сух. (% відн.)	Співвідношення вільної/зв'язаної води у нативних тканинах, доля від всієї води	
			розрахунок з МГ	метод ДСК
Паренхімна: - яблука	86,5	0,484 (32,6)	94,9 / 5,1	79,4 / 20,6
- картоплі	75,0	0,318 (24,1)	89,4 / 10,6	85,2 / 14,8
Коренеплоду: - моркви	88,5	0,350 (26,0)	95,5 / 4,5	85,5 / 14,5
- столового буряку	86,5	0,352 (26,0)	94,5 / 5,5	83,0 / 17,0
Деревинна верби	60,0	0,281 (21,9)	81,3 /18,7	72,2 / 27,8

Бачимо (табл.4.1), що данні щодо стану води в нативних рослинних тканинах, які перераховані з даних ізотерм сорбції за значеннями межі гігроскопічності, досить значно відрізняються від отриманих нами експериментально методом ДСК. Тобто, припущення щодо того, що вся вода, яка є в рослинних тканинах вище межі їх гігроскопічності, – вільна, не відповідає результатам експериментальних досліджень. Кількість зв'язаної води в нативних рослинних тканинах, що визначена методом ДСК, значно більша, ніж розрахована з даних методу сорбції. Тож, треба допустити, що в інтервалі вологості від нативної і до межі гігроскопічності в досліджених нами рослинних тканинах діють додаткові механізми зв'язування води.

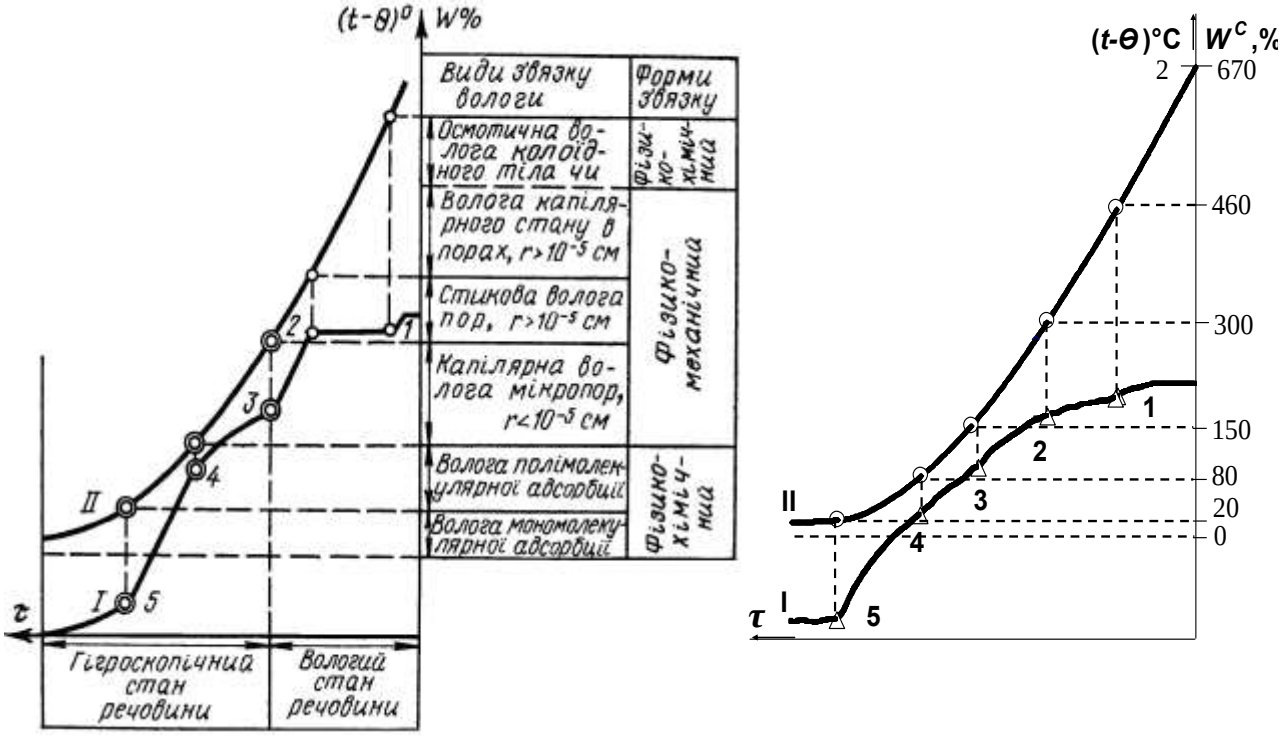
Оскільки класичний розгляд стану води в рослинних матеріалах, заснований на методі сорбції, обмежується розглядом таких механізмів її зв'язування як адсорбція, осмос та капілярне утримування [120], можна припустити, що

ефект додаткового зв'язування викликано якимось не врахованим механізмом. Таким не врахованим механізмом в рослинних тканинах є утримування молекул води в гідратних оболонках розчинених речовин клітинного соку. Адже відомо, що кількість молекул води в гідратних оболонках розчинених речовин зростає зі зростанням ступеню розведення розчину [35, 41-43]. При цьому, їх кількість ніяк не залежить, від ступеню пористості, чи радіусу капілярів. В досліджених нами рослинних тканинах розчиненими речовинами, що утримують воду далеко за межею гігроскопічності, є цукри, солі та органічні кислоти.

Треба відзначити, що в роботі [114] була зроблена спроба врахувати вплив цукрів на водоутримання, при аналізі стану води за методом сорбції, в паренхімних тканинах ананасу та яблука. Хоча паренхімні тканини цих плодів подібні за технологічними властивостями, бо містять однакову кількість води (85-87 %) і приблизно однакову загальну кількість цукрів, але за якісним складом відрізняються: в ананасі переважає сахароза, при приблизно рівній кількості глюкози і фруктози, а в яблуці – фруктоза при рівній кількості глюкози і сахарози. Виходячи з того, що дійсні розчини можуть бути описані законом Рауля, в роботі [114] була вирахувана маса органічних речовин, які розчиняються, та зроблено висновок, що у випадку з ананасом у розчин переходить більша кількість речовин, тому його тканини утримують більше води.

Інший підхід до аналізу форм зв'язку вологи з матеріалом запропоновано М.Ф. Казанським [148]. Це класичний термографічний метод, заснований на визначенні критичних точок на кривих сушіння та поточної температури тонкого шару вологого матеріалу під час ізотермічного зневоднення (рис. 4.1 *а*). За М.Ф. Казанським критичні точки зміни нахилу температурної кривої та кривої сушіння відповідають часу початку видалення вологи тієї чи іншої форми зв'язку.

Цим методом, за даними, отриманими під час сушіння рослинних тканин в тепловому блоці ДМКИ-01, можна визначити вологовміст тканин, при якому починається видалення води тієї чи іншої форми зв'язку (рис. 4.1 *б*). Але підрахувати відносну кількість всієї зв'язаної води, що є в рослинній тканині певної вологості, цим методом не вдається.



а) *б*)

Рис. 4.1. Аналіз форм зв'язку вологи з матеріалом термографічним методом [148] (*а*) та за даними з сушіння паренхімних тканин яблука в ДМКИ-01 при 60ºС, швидкості повітря 0,4 см/с та його вологовмісті 8 г/кг сухого (*б*).
I – термограма; II – крива сушіння.

У роботах [46, 112] наведено алгоритм визначення стану води всередині ККПТ через модельні уявлення щодо молекулярно-кінетичної поведінки води. Тут за межу розрізняння «вільної» та «зв'язаної» води прийнято молекули води, кінетична енергія яких у 10 разів більша від потенціальної: $E_m = 10U(r)$. Для середньої енергії теплового руху одного моля речовини при 20°С це: $10U(r)$ = 10 RT = 10* 8,31* 293 = 24350 Дж/моль. Що співпадає з э межею між фізичною та хімічною адсорбцією у 20 … 30 кДж/моль (за даними [149]).

Для описання еволюції вологи в ККПТ В.А. Потапов [46, 112] використовує кінетичне рівняння Больцмана у формі, запропонованій в [150]. Стаціонарним рішенням рівняння є розподіл Максвела-Больцмана часточок за енергіями $f_{МБ}$ (рис. 4.2). Згідно властивостей цієї функції та умови її нормування відносна

доля молекул зв'язаної води з енергією $E \le E_m$, в елементі об'єму тіла dV, виражається як:

$$n_V^b\ (\bar{r}) = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_b}{dV} = \frac{1}{\int e^{-\frac{U(\bar{r})}{k_b T}}} \int_0^{E_m} \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi (k_b T)^3}} e^{-\frac{U(\bar{r})+E}{k_b T}} dE$$

Відносна доля молекул вільної води в елементі об'єму тіла dV виражається аналогічно, але межі інтегрування беруться від E_m до ∞.

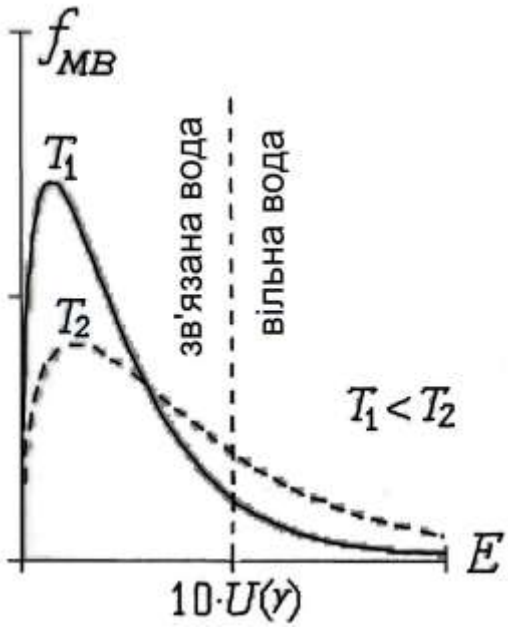


Рис. 4.2. Зміна розподілу води у вологому тілі зі зміною температури [46].

Доля молекул зв'язаної води в об'ємі тіла V розраховується в [46] за формулою:

$$A_b = \frac{N_b}{N} = \int_{V(\bar{r})} n_V^b(\bar{r})\, dr$$

А максимальна доля зв'язаної води в полікапілярному тілі за формулою:

$$A_b^0 = \int_0^{\infty} f_{\Pi}^*(R)\, dA_b(R)\, dR$$

де f_{Π}^* - нормована, безрозмірна диференціальна функція розподілу пор за радіусом R, у вигляді логарифмічно нормального розподілу:

$$f_{\Pi}^{*}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R R} \exp\left\{-\left[\ln(R) - m_R\right]^2 / 2\sigma_R^2\right\};$$

$dA_b(R) = dN_b(r)/ dN_b(R)$ – максимальна ємність капілярів радіусу R по відношенню до зв'язаної води.

Необхідні для розрахунку за цією формулою данні про енергію зв'язку моношару води U_0 і параметри диференціальної функції розподілу пор σ_R та m_R отримують за результатом усереднення температурних залежностей ізотерм сорбції-десорбції – з регресійної формули експерименту сорбції.

На основі запропонованої теоретичної моделі та літературних даних ізотерм сорбції-десорбції В.А. Потапов порахував значення максимальної долі зв'язаної води в полікапілярному тілі для ряду харчових продуктів. В тому числі, для яблука, моркви, буряку та картоплі. В табл. 4.2. наведено порівняння цих даних зі значеннями, отриманими методом ДСК в ході даного дисертаційного дослідження. Бачимо, що розраховані полуемпіричним методом [46] значення максимально можливої долі зв'язаної води співпадають зі значеннями, які були отримані методом ДСК, краще ніж зі значеннями, які були отримані лише з ізотерм сорбції-десорбції (табл. 4.1).

Таблиця 4.2.

Максимальна доля зв'язаної води в нативних рослинних тканинах, визначена за різними методами.

Тканина	Кількість зв'язаної води в нативних тканинах, частка у загальній воді	
	Розрахунок [46]	Експеримент ДСК
Паренхімна: - яблука	0,16	0,20
- картоплі	0,23*	0,14
Коренеплоду: - моркви	0,18	0,14
- столового буряку	0,20	0,17

* термооброблені тканини.

Значне розходження в даних для картоплі (0,14 проти 0,23) можна пояснити тим, що нами було досліджено стан води у тканинах без термообробки, тоді

як у [46] для розрахунку були використані данні з сорбції-десорбції гідротермооброблених тканин. Але, як показали наші дослідження (розд. 3.2, [127]), витрати на випаровування зв'язаної води з бланшованих тканин картоплі перевищують витрати на випаровування зв'язаної води з нативних тканин приблизно на 3%.

Різницю у розрахованих напівемпірічним методом [46] та отриманих нами з ДСК-експерименту значеннях максимально можливої долі зв'язаної води в паренхімних тканинах яблук можна пояснити, перш за все, тим, що при розрахунку ніяк не було враховано збільшення кількості зв'язаної води через гідратацію цукрів. Були враховані лише енергія зв'язку моношару та диференціальна функція розподілу пор у капілярно-пористому тілі. Проте відомо [36, 37, 45], що ступінь гідратації цукрів залежить від їх концентрації і найвищого значення вона набуває в розбавлених розчинах. В розчинах з загальним вмістом води 86 % кількість гідратної води, що зв'язана з 1 г сахарози дорівнює 1 г, а води, що зв'язана з 1 г фруктози чи глюкози – 1,2 г.

Ще одним, суто експериментальним, методом визначення стану води у вологих матеріалах є метод ЯМР-спектроскопії [151]. Результати дослідження цим методом рослинних тканин [46, 112] (рис. 1.15) досить добре співпадають з результатами наших досліджень методом ДСК.

Як бачимо, всі наявні методи теоретичного розрахунку кількості зв'язаної води потребують залучення даних експерименту. Вони, в тому чи іншому ступені, відрізняються від значень, отриманих шляхом виміру за допомогою калориметрії чи ЯМР-спектроскопії, які, на сьогодні, дають найбільш точні та достовірні дані щодо стану води у вологих матеріалах. Крім того, наявні розрахункові методи дозволяють врахувати лише фізичну структуру матеріалу, залучаючи до розрахунків інформацію про загальну пористість, диференціальну функцію розподілу пор за радіусам [1, 9, 46] та її зміну через деформування матеріалу при сушінні [46-48, 128].

Таким чином, на сьогодні, визначення стану води в рослинних тканинах експериментальними методами є досить актуальним.

4.2. Аналіз результатів визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин

Знання кількості зв'язаної води у вихідної рослинної сировині та зміни цієї кількості під час сушіння ще не дає можливості розраховувати енергетичні витрати на її видалення. Для цього необхідно знати енергію зв'язку води з іншими речовинами рослинної тканини.

Необхідні енергетичні характеристики можна отримати шляхом розрахунку, використовуючи криві сорбції рослинних тканин при різних температурах – за ізотерами сорбції. Таким способом розраховують теплоту випаровування лише гігроскопічної вологи – води, яка утримується силами *адсорбційного, капілярного та осмотичного* зв'язування. При цьому вважається, що витрати теплоти на випаровування води, яка знаходиться в тканинах понад межею гігроскопічності дорівнюють витратам теплоти на випаровування чистої води.

За О.В. Ликовим [1], *адсорбційно зв'язана вода* в основному представлена мономолекулярнім шаром на внутрішніх та зовнішніх поверхнях капілярно-пористого тіла. Загалом вона може зв'язуватися як за рахунок зменшення поверхневої енергії через просту адсорбцію молекул на поверхні, так і за рахунок хімічної реакції з речовинами на поверхні адсорбенту. У випадку хімічної реакції поверхнева енергія може навіть зрости при зменшенні енергії всієї системи. Енергія адсорбційного зв'язку в гігроскопічній області матеріалу $E = RT \ln (p/p_S)$ становить величину порядку 10^{10}ерг /моль.

Отримана за ізотермами сорбції вона називається ізостеричною теплотою адсорбції та розраховується за допомогою рівняння Клаузіуса-Клайперона [152]:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} = \frac{q_{st}}{RT^2}$$

За інтегральною формою цього рівняння та з використанням двох ізотерм сорбції, отриманих при різних температурах, можна визначити чисту теплоту адсорбції для фіксованих значень вологовмісту матеріалу:

$$q_{st} = \left[\ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\right) / \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \right] R,$$

де $\varphi = p/p_s$ – парціальний тиск пари над вологим матеріалом за даної температури.

Вода в капілярах є зв'язаною адсорбційно лише у стінок капілярів. Однак, через наявність меніску тиск пари в капілярі відрізняється від тиску над плаской поверхнею. Таке зниження тиску формально характеризує енергію зв'язку води у капілярах [1]:

$$q_{кап} = \frac{2\sigma}{r} v_0$$

де v_0 – питомий об'єм;

r – радіус капіляру;

σ – поверхневий натяг води.

Поверхневий натяг води залишається таким як для вільної води до радіусу капілярів $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ см [153].

Уявлення про енергію капілярного зв'язку дають наступні данні [1]: при зменшенні діаметру капіляра від 10^{-3} до 10^{-6} см енергія зв'язку зростає від $5{,}3 \cdot 10^3$ до $5{,}3 \cdot 10^6$ ерг/моль.

Осмотичний характер зв'язування води [1] найбільш ярко проявляється в розведених розчинах та визначається ентропійними силами. Над розчином відбувається деяке зниження тиску пари у відповідності до закону Рауля, яке є наслідком гідратації розчиненої речовини:

$$p_П = p_0 X_{H_2O},$$

де p_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником;

X_{H_2O} – мольна частка води у розчині:

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_s}$$

Неспецифічність цього зниження тиску свідчить про неадсорбційний характер зв'язування розчинника. Ентропійна природа такого зв'язку означає, що ізотермічне розчинення супроводжується зменшенням вільної енергії не через зменшення внутрішньої енергії ($\Delta E = 0$) або ентальпії ($\Delta H = 0$), але через збільшення ентропії: $\Delta S > 0$. Оскільки зміни внутрішньої енергії та ентальпії при цьому не відбувається, вільна енергія такого зв'язку становить

$$\Delta F = RT \ln X_{H_2O}$$

Значення ізостеричної теплоти адсорбції для паренхімних тканин яблука та ананасу різної вологості, з врахуванням теплоти осмотичного зв'язування, отримані у роботі [114]. При сушінні рослинних матеріалів до рівноважної (W^C = 20 %) та низької (W^C = 5 %) абсолютної вологості збільшення теплоти випаровування в порівнянні з теплотою пароутворення чистої води при температурі 60°C становило (рис. 4.3), відповідно, 5,4 і 24 % для ананаса, 6,7 і 21 % для яблука.

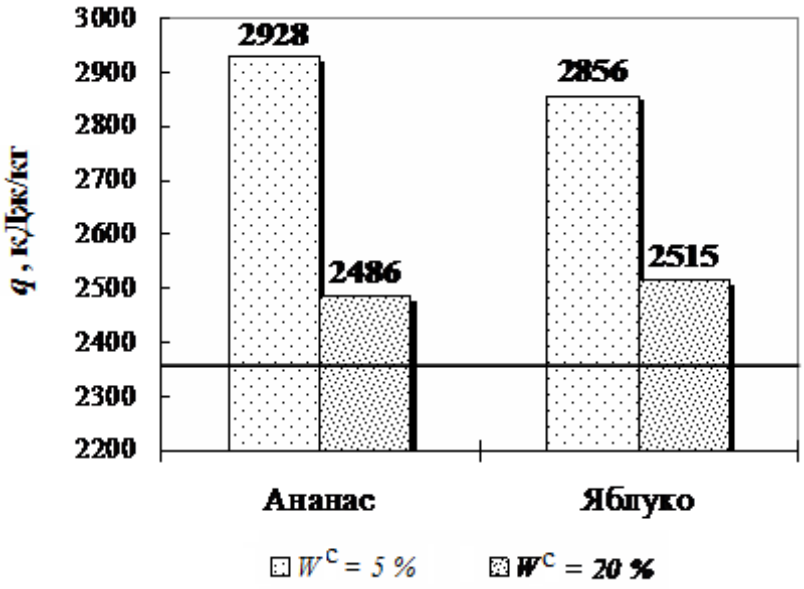


Рис. 4.3. Питомі витрати енергії при сушінні рослинних матеріалів в залежності від залишкової абсолютної вологості. Горизонтальна лінія – теплота пароутворення води при температурі 60 °C [114].

Ці результати задовільно співпадають з величинами перевищення теплоти випаровування води з паренхімних тканин яблука над теплотою випаровування чистої води, отриманими шляхом прямого вимірювання в ДМКИ-01 при 60°С (рис. 3.10). За нашими даними вони складають 7…8% при сушінні тканин яблука до W^C = 20 % та 8…13% при досушуванні до W^C = 10…12 % і залежать від режиму сушіння. При цьому, загальні витрати на випаровування, при сушінні яблука до межі гігроскопічності, перевищили теплоту пароутворення чистої води приблизно на 5,6 %, незалежно від застосованого режиму сушіння (розд. 3.2). Ця величина добре узгоджується зі значенням 6,7% [114] при досушуванні яблука до вологовмісту W^C = 20 %.

Але енергетичні характеристики зв'язування вологи в рослинних тканинах при вологості більшій, ніж гігроскопічна, шляхом вищенаведеного розрахунку за ізотермами сорбції визначити неможливо.

Розроблена автором роботи [46] методика аналізу ізотерм сорбції-десорбції дозволила йому провести класифікацію харчової сировини за структурно-енергетичним параметром Q_b^*, що являє собою співвідношення середніх витрат енергії на видалення зв'язаної води з колоїдного капілярно-пористого матеріалу до витрат на видалення з нього вільної води:

$$Q^*_{b\,st} = \frac{m_b \overline{r_b}}{m_f r_f} = \frac{A_b^0}{A_f^0} \frac{\left(r_f + \Delta \overline{r_b}\right)}{r_f} = \frac{A_b^0}{1 - A_b^0} \left(1 + \frac{\Delta \overline{r_b}}{r_f}\right).$$

Величина структурно-енергетичного параметру Q_b^*, в першу чергу, залежить від вмісту зв'язаної води в матеріалі A_b^0.

Порівняння теоретичного розрахунку параметру Q_b^* [46] з даними, отриманими нами за результатами експериментального дослідження витрат теплоти на випаровування води з рослинних тканин для відповідного виду рослинної сировини (розд. 3.2), проведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3.

Співвідношення середніх витрат енергії на видалення зв'язаної води з рослинних тканин до витрат на видалення вільної води (Q_b^*), визначене за різними методами

Тканина	Розрахунок [46]		Експеримент ДКВ	
	A_b^0	Q_b^*	A_b^0	Q_b^*
Паренхімна яблука	0,16	0,20	0,20	0,27
Паренхімна картоплі	0,23	0,30	0,14	0,18
Коренеплоду столового буряку	0,20	0,25	0,17	0,22**

** Результати визначення енергії випаровування води з тканин коренеплоду столового буряку наведені в [154, 155]

Ще один напівемпіричний метод розрахунку теплоти випаровування води з вологих матеріалів базується на припущенні, що реакція випаровування води з вологого тіла є хімічною реакцією відриву молекули води від молекул його сухих речовин, та на використанні формули Арреніуса для швидкості хімічних реакції: [156, 157]:

$$k_{хім} = A \exp^{-E/RT} \qquad (4.1)$$

де $k_{хім}$ – швидкість хімічної реакції, $с^{-1}$;

A – константа хімічної реакції, $с^{-1}$;

E – величина енергії активації хімічної реакції, Дж/моль;

R – молярна газова константа, Дж/(моль·К);

T – температура, при якій відбувається хімічна реакція, К.

Величину $k_{хім}$ тут визначають в припущенні щодо рівності $k_{хім} = k_{суш}$, з рівняння сушіння, проведеного при температурі T :

$$m = m_{max} \cdot \exp(-k_{суш} \cdot \tau), \qquad (4.2)$$

де m – поточна маса вологого матеріалу, кг;

$k_{суш}$ – константа швидкості сушіння, $с^{-1}$;

τ – поточний час сушіння, с.

Величину $k_{суш}$ для конкретної температури сушіння визначають як тангенс кута нахилу залежності $\ln(m/m_{max})$ від τ. А величину енергії активації реакції відриву молекул води (теплоту випаровування води з вологого тіла) E – як тангенс кута нахилу залежності $\ln k_{хім}$ від $1/T$ (де $k_{хім} \to k_{суш}$) для декількох дослідів з сушіння, проведених в невеликому температурному інтервалі.

Припущення, щодо рівності $k_{хім} = k_{суш}$ базується на формулі Гіббса-Дюгейма, яка пов'язує значення зміни енергії Гіббса ΔG в ході ізотермічно-ізобарної реакції зі значенням хімічного потенціалу цієї реакції:

$$SdT - Vdp = -\sum_i n_i d\mu_i = \Delta G$$

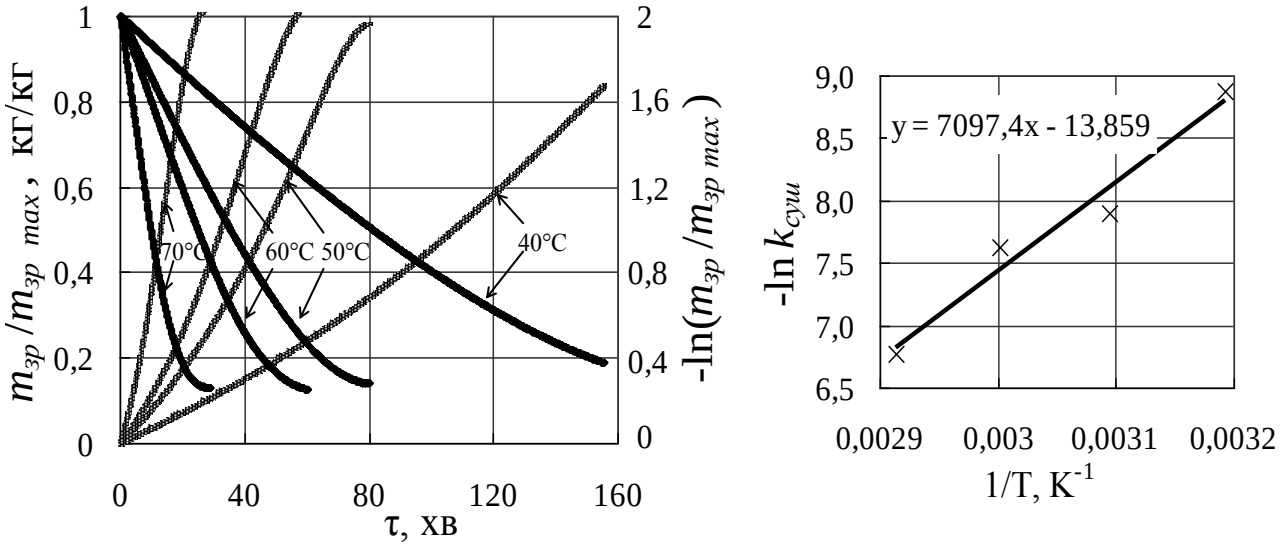
При цьому важливо пам'ятати, що зміна ΔG в ізотермічно-ізобарній реакції показує максимально можливу енергію, яку теоретично можна отримати в цій реакції. Крім того реакція повинна проходити настільки повільно, щоб встигли закінчитись всі хімічні зміни у системі.

О.В. Ликов зауважував [1], що таке припущення може бути справедливим лише в області гігроскопічного зв'язування. Проте гіпотеза Дюгейма про рівність величини енергії зв'язку вологи з матеріалом та хімічного потенціалу переносу використана Л.М. Нікітіною [109] при обробці значної кількості ізотерм сорбції та десорбції вологих матеріалів.

Цей метод напівемпіричного розрахунку енергії зв'язування було застосовано А.С. Холманським [158] при дослідженні кінетики сушіння рослинних тканин. Для паренхімних тканин яблука він отримав значення енергії активації реакції дегідратації на рівні 55 кДж/моль (3055 кДж/кг) при сушінні в інтервалі 23…66 °С. Тобто, загальне максимально можливе перевищення енергії активації реакції дегідратації тканин яблука над теплотою пароутворення чистої води склало біля 29%. Це значення досить добре узгоджується з розрахунком теплоти випаровування за ізотермами сорбції в [114]: 21% при вологості тканин 5%.

Оскільки при визначенні теплоти випаровування за допомогою приладу ДМКИ-01 були записані криві сушіння (розд. 2.2), можна порівняти значення

теплоти випаровування, отримані прямим виміром теплових потоків, зі значеннями теплоти випаровування, отриманих шляхом розрахунку за формулою Арреніуса та константою швидкості сушіння. Розрахункове значення максимально можливих витрат теплоти на випаровування, отримане нами з кривих сушіння яблука при 40…70 °С, при швидкості повітря 0,8 см/с і його вологовмісті 3 г/кг сух., становило 3272 кДж/кг (рис. 4.4). А з кривих сушіння при швидкості повітря 0,4 см/с і його вологовмісті 8 г/кг сух. – 2917 кДж/кг. Тобто, теоретично, загальне максимально можливе перевищення теплоти відриву молекул води від тканин яблука в наших експериментах могло становити біля 36%. Але в реальних дослідах воно досягнуто не було, через практичну неможливість довести процес сушіння рослинних тканин до абсолютно сухого стану, а склало 2547… 2641 кДж/кг в залежності від режиму сушіння та досягнутої кінцевої вологості.



а) *б*)

Рис. 4.4. Криві сушіння яблука (▬) і їх полулогарифмічні анаморфози (▬) (*а*) та залежність ln $k_{суш}$ від температури сушіння (*б*).

Таким чином, виходячи з результатів проведеного порівняльного аналізу, можемо сказати, що отримані в ході даного дисертаційного дослідження експериментальні данні щодо теплоти випаровування води з рослинних тканин знаходяться у задовільній відповідності з теоретичними припущеннями та напівемпіричними розрахунками цієї величини.

4.3. Аналіз результатів визначення теплоємності рослинних тканин

Теплоємність сировини – одна з теплофізичних характеристик, необхідних для теплових розрахунків ефективності процесу сушіння. В даній роботі значення питомої теплоємності рослинних тканин при різних температурі і вологості були отримані експериментально. Теоретичний розрахунок питомої теплоємності вологих матеріалів базується на правилі адитивності (формула (1.1), розд. 1.3). Використання цього правила припускає, що сухі речовини матеріалу і вода інертні по відношенню одне до одного – змішування та розділення їх не супроводжується тепловим ефектом.

При визначенні теплоємності вологих рослинних матеріалів за правилом адитивності найбільшу проблему становить визначення теплоємності сухих речовин. Теоретичний розрахунок потребує точного визначення їх хімічного складу, що саме по собі є доволі громіздкою задачею. Визначення теплоємності сухих речовин експериментальними методами також утруднено через значні витрати часу на сушіння рослинних тканин до абсолютно сухого стану та їх високу гігроскопічність: висушений до абсолютно сухого стану зразок рослинних тканин, особливо з високим вмістом цукрів, досить швидко поглинає вологу з навколишнього середовища.

Саме щоб оминути ці експериментальні труднощі, при визначенні питомої теплоємності абсолютно сухих речовин рослинних тканин в ДСМ-2М, негерметичний контейнер з максимально підсушеним при температурі 60°С зразком розміщували в калориметричний блок, через який продувався осушений гелій, і витримували при температурі 105°С до встановлення в калориметрі ізотермічного режиму – для видалення залишкової вологи. При роботі на ДМКИ-01 абсолютно сухого стану досягали в сушильній шафі при температурі 105°С протягом 2 годин [88]. Потім зразок швидко переносили в робочу комірку калориметра, яку закупорювали. Через те, що маса зразків була досить значною (порівняно з масою зразків для ДСМ-2М), а процес герметизації швидким, при-

пускали, що зразки не встигали адсорбувати скільки-небудь значної кількості води з навколишнього повітря.

В результаті експериментів в ДСМ-2М та ДМКИ-01 було визначено питому теплоємність паренхімних тканин яблука та картоплі і деревовидних тканин верби різної вологості при температурах, що застосовуються в технологічних процесах сушіння. Одночасно, ці експериментальні данні дали можливість перевірити коректність використання правила адитивності для розрахункового визначення питомої теплоємності вологих рослинних тканин. Для цього данні з питомої теплоємності рослинних тканин (розд. 3.3) було представлено у вигляді залежностей від вологості при фіксованій температурі.

На залежностях теплоємності тканин яблука від їх вологості при різних температурах (рис. 4.5), отриманих з дослідів на ДСМ-2М, можна виділити дві характерні ділянки: одна в інтервалі вологості від 90 до 6,8% і друга в інтервалі вологості від 0 до 6,8%.

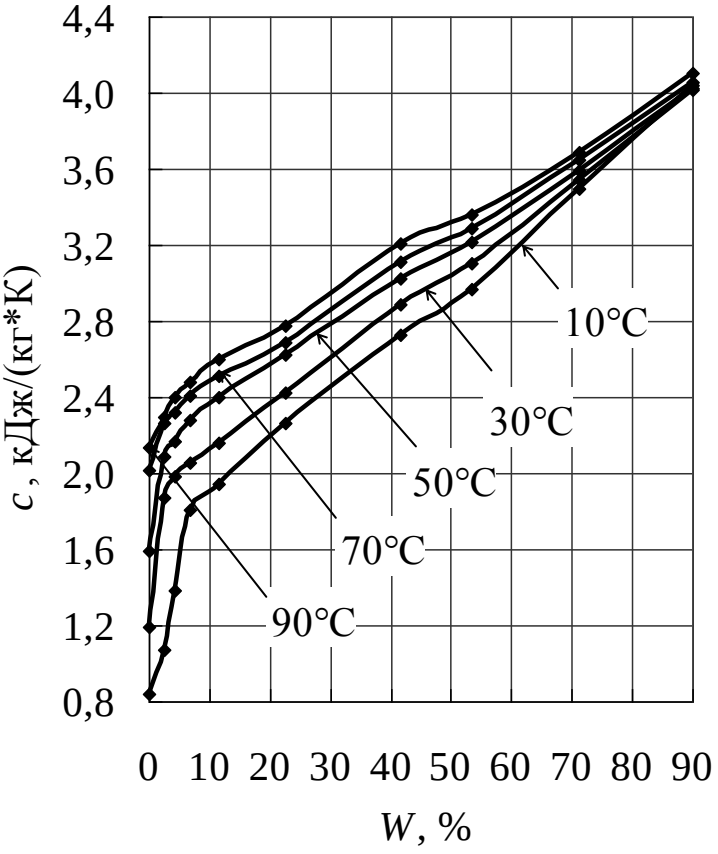


Рис 4.5. Залежність питомої теплоємності паренхімних тканин яблука від вологості при різних температурах.

Відсутність прямої пропорційності між вологістю і теплоємністю в області вологості меншої ніж 6,8%, яка повинна була б існувати, якби справджувався закон адитивності, свідчить про існування значної взаємодії води і сухих речовин яблука при низькому вологовмісті паренхімних тканин. Таким чином вже на цьому етапі дослідження стає зрозумілим, що теплоємність вологого яблука не можна розрахувати за правилом адитивності, припускаючи інертність води і сухих речовин яблука по відношенню одне до одного. Існують синергетичні ефекти їх взаємодії, а саме пластифікуюча дія води на сухі речовини [132-138, 144-145, 160].

Приблизно лінійний характер експериментальної залежності питомої теплоємності яблука від вологості 90% і до 6,8% відн. (рис. 4.5) дозволив провести лінійну апроксимацію отриманих даних в діапазоні температур t = 10…90°С. В результаті математичної обробки отриманих лінійних апроксимацій було виведено загальну аналітичну залежність питомої теплоємності паренхімних тканин яблука від температури і вологості в даних діапазонах їх зміни:

$$c(t,W) = 1{,}605 + 0{,}026W + 0{,}009t - 9{,}2\cdot10^{-5}\,Wt \qquad (4.4)$$

де c – питома теплоємність, кДж/(кг·К);

t – температура, °С;

W – відносна вологість, %.

Формула (4.4) цілком придатна для використання при теплових розрахунках процесу сушіння. Вона дозволяє розрахувати питому теплоємність паренхімних тканин яблук та визначити кількість теплоти, яку необхідно витратити на їх нагрівання в технологічному процесі сушіння.

Дані, розраховані за формулою (4.4), представлено на рисунку 4.6 *а*. В області високого вмісту вологи в тканинах яблука значення питомої теплоємності, розраховані за формулою (4.4), відрізняються від отриманих експериментально менш ніж на 1%, а при вологості близькій до 10% невідповідність зростає до 5%. Застосування отриманої формули (4.4) для визначення питомої теплоєм-

ності сухих речовин (умовний 0% вологості на рис. 4.5 *а*) дає різку невідповідність з експериментально отриманими даними (рис. 3.15) для питомої теплоємності сухих речовин паренхімних тканин яблука.

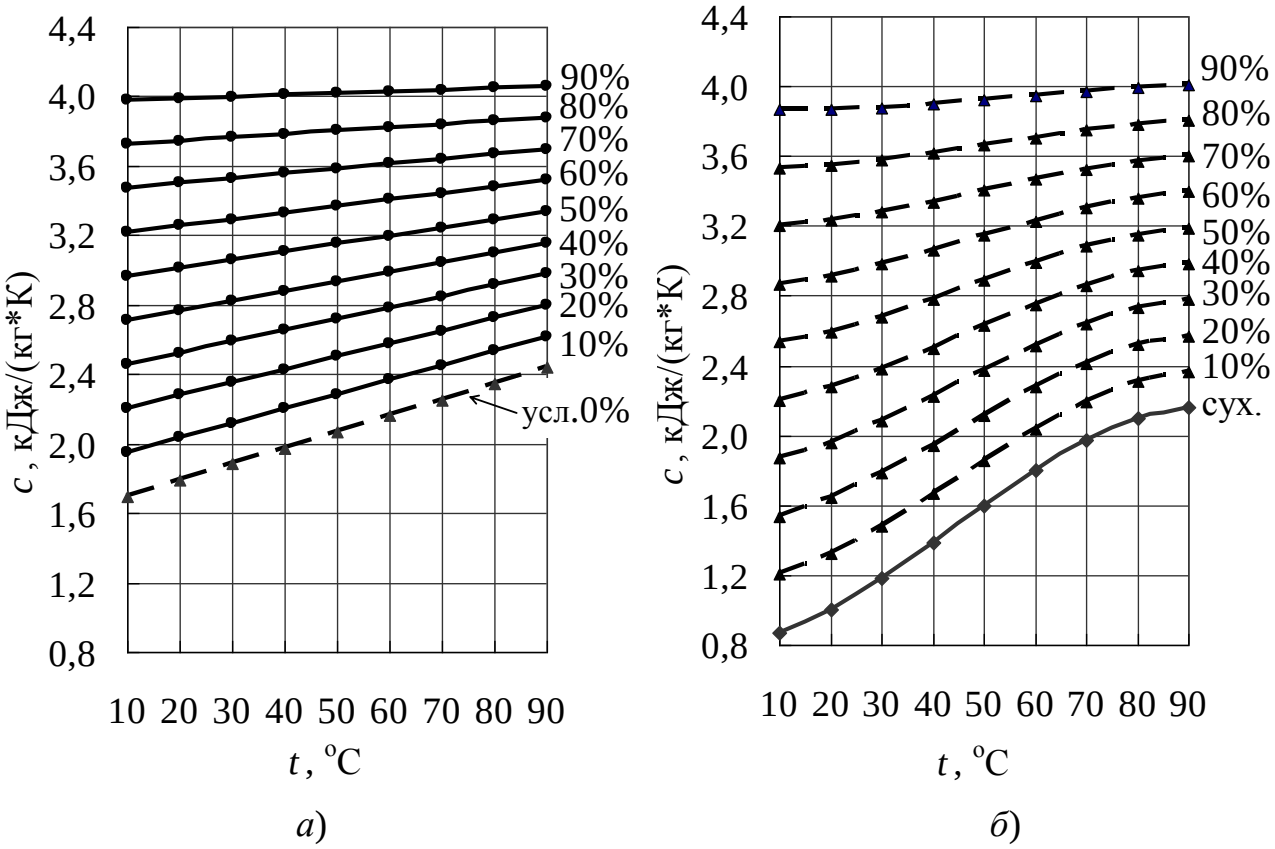


Рис. 4.6. Розрахункові залежності питомої теплоємності паренхімних тканин яблука від температури при різній вологості за математичною апроксимацією експериментальних даних (а) і за правилом адитивності при використанні експериментальних даних з питомої теплоємності сухих речовин яблука (б).

Намагання розрахувати теплоємність вологих тканин за правилом адитивності на підґрунті експериментальних даних з теплоємності сухої речовини (рис. 4.6 *б*) призводить до повного викривлення та невідповідності розрахункових даних експериментально отриманим (рис. 3.15). Тобто, проведені розрахунки ще раз підтвердили, що теплоємність вологих тканин яблука не можна визначати в припущенні інертності води по відношенню до сухих речовин яблука.

Одначе, як виявилось при більш уважному розгляді та в результаті додаткових розрахунків, правило адитивності цілком можна застосовувати в тепло-

технічних розрахунках теплоємності досить вологих тканин яблука. Для цього необхідно лише вирішити обернену задачу, та вирахувати теплоємність умовно «сухих» тканин за експериментально визначеною теплоємністю вологих. Але, при цьому, замість реальної теплоємності абсолютно сухих речовин отримуємо значення теплоємності тканини, що має деяку залишкову вологість (~ 5% для тканин яблука, як випливає з рис. 4.5), яка обумовлена сильно зв'язаною водою рослинних тканин.

Можна припустити, що така рослинна тканина є матеріалом відмінним від простої суміші сухих речовин та води, з властивостями, які відрізняються від властивостей простої суміші сухих речовин та води. Дійсно, досягнення паренхімними тканинами яблук вологості 5% відповідає моменту, коли вони різко міняють свої технологічні та фізичні властивості, оскільки при цьому вся вода є адсорбційно зв'язаною та може бути представлена полімолекулярним шаром на внутрішніх і зовнішніх поверхнях капілярно-пористого тіла [114]. Тобто, паренхімні тканини яблука вологістю менш ніж 5% поводять себе скоріш як цільне тверде тіло, ніж як суміш води і сухих речовин.

Тобто, на практиці цілком можливо розрахувати питому теплоємність вологих рослинних тканин, маючи експериментальні значення питомої теплоємності свіжих рослин вихідної вологості та вирішуючи обернену задачу правила адитивності.

Результати експериментального визначення питомої теплоємності паренхімних тканин яблука, підданих попередньої гігротермічної обробці (рис. 3.17). також було представлено у вигляді залежностей їх вологості при фіксованих температурах (рис. 4.7). Тут також спостерігається відсутність прямої пропорційності між вологістю тканин і їх теплоємністю в області малого вологовмісту. Лінійний характер залежностей в області високого вологовмісту дозволив провести лінійну апроксимацію цих даних. В результаті математичної обробки було отримано аналітичну залежність питомої теплоємності бланшованих паренхімних тканин яблука від температури і відносної вологості в діапазонах $\boldsymbol{t}$ = 10…90°C та W = 14,7…90%.:

$$c(t, W) = 1{,}952 + 0{,}021W + 0{,}008t - 8{,}4\cdot10^{-5}\,Wt, \quad \text{кДж/(кг·К)} \qquad (4.5)$$

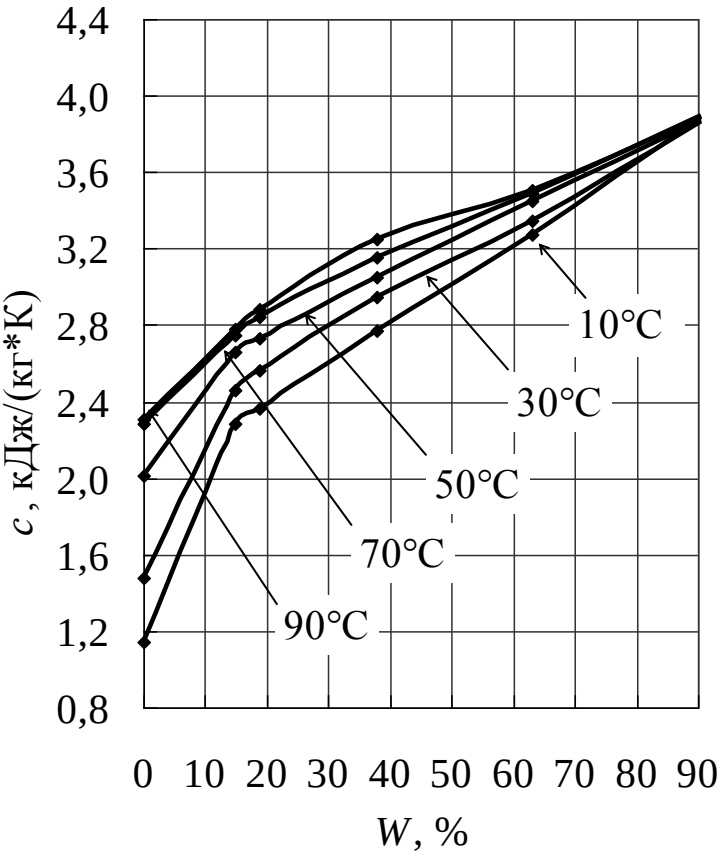


Рис 4.7. Залежності питомої теплоємності гігротермічно оброблених паренхімних тканин яблука від вологості при різних температурах.

Таку ж обробку експериментальних результатів було застосовано до даних з питомої теплоємності гідротермічно оброблених та не оброблених тканин картоплі: данні з їх питомої теплоємності (рис. 3.18) було представлено у вигляді залежностей від вологості при фіксованій температурі.

Для зразків картоплі, що не була гідротермічно оброблена (рис.4.8), також спостерігається відсутність прямої пропорційності між вологовмістом і теплоємністю в області малої вологості тканин. Вона менш виражена (порівняно з яблуком), але вона є. Це дає право припустити наявність пластифікуючої дії малої кількості води і на сухі речовини необробленої картоплі.

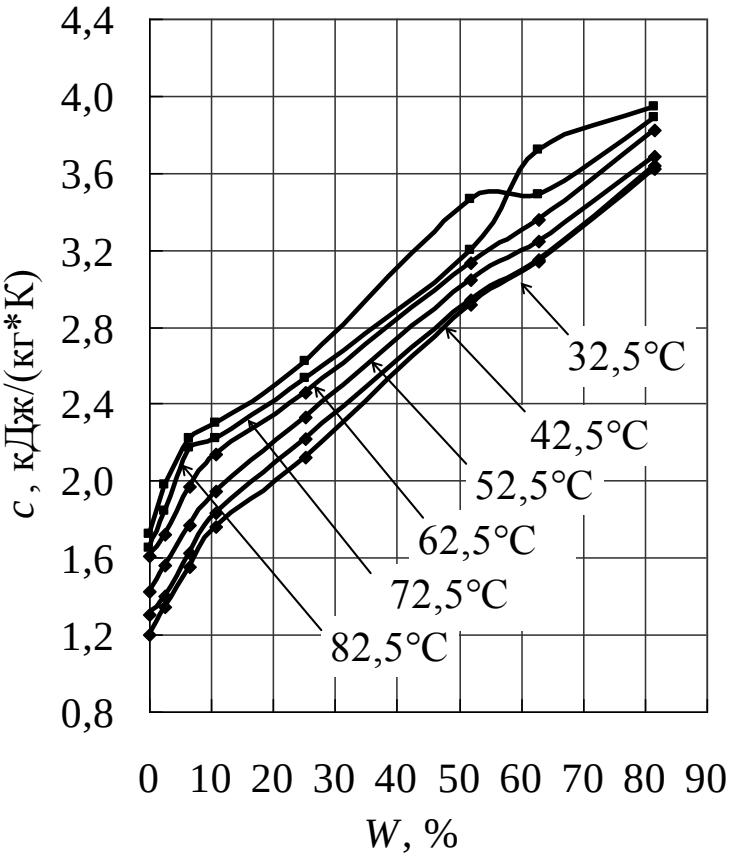


Рис 4.8. Залежності питомої теплоємності не оброблених паренхімних тканин картоплі від вологості при різних температурах.

Для зразків же картоплі, бланшованих у киплячій воді до досягнення ними 95 °С, залежність питомої теплоємності від вологості тканин можна апроксимувати прямими лініями у всьому діапазоні зміни вологості (рис.4.9). Тобто, можна припустити, що в даному випадку правило адитивності справджується. Перевірка виконання правила адитивності для теплоємності зразків гідротермічно обробленої картоплі, шляхом підстановки значень питомої теплоємності абсолютно сухих тканин у формулу (1.1), підтвердила це припущення. Ймовірною причиною цього явища можна назвати деструкцію рослинної тканини під час застосованої гідротермічної обробки до стану, який виключає можливість виникнення явищ синергії, притаманних живій рослинний тканині, тим, що сухі речовини картоплі втратили здатність до пластифікації під впливом води через порушення їх вихідної природної структури.

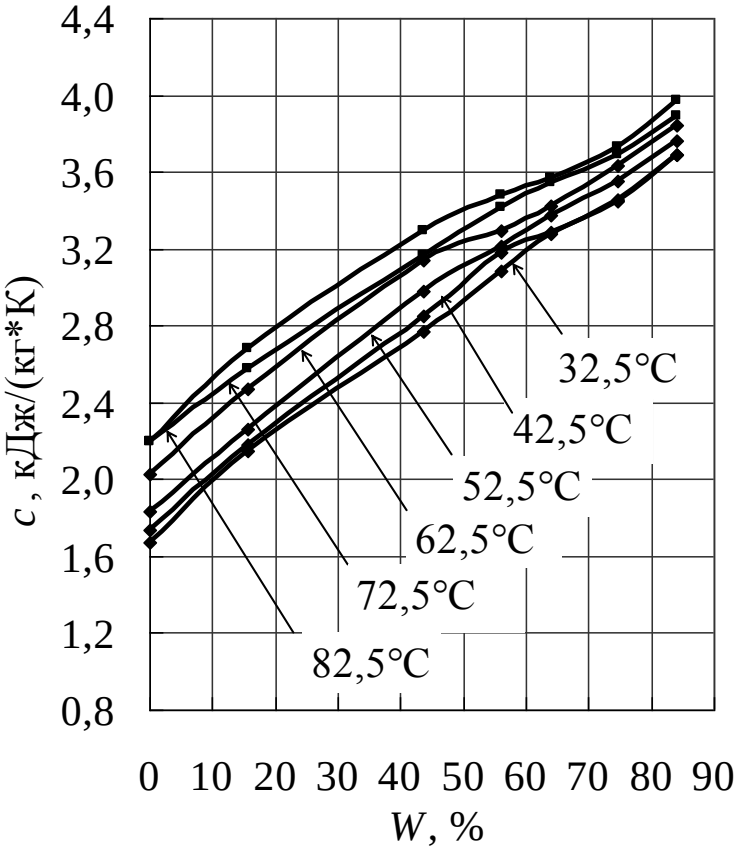


Рис 4.9. Залежності питомої теплоємності гідротермічно оброблених паренхімних тканин картоплі від вологості при різних температурах.

Наявність лінійного характеру залежностей (рис. 4.8, 4.9) в деяких областях вологості дозволила провести лінійну апроксимацію отриманих даних в цих областях вологості. При цьому, апроксимацію даних для не обробленої картоплі проведено без врахування теплового ефекту клейстеризації крохмалю. В результаті математичної обробки було отримано загальну аналітичну залежність питомої теплоємності від температури і відносної вологості необроблених паренхімних тканин картоплі в діапазонах t = 32,5…87,5°С та W = 6,6…81,4%:

$$c = 1{,}101 + 0{,}029\ W + 0{,}012\ t - 7{*}10^{-5}\ W\ t,\ \text{кДж/(кг·К)} \qquad (4.6)$$

та бланшованих тканин картоплі в діапазонах t = 32,5…87,5 °С та W = 0…83,9%.:

$$c = 1{,}330 + 0{,}026\ W + 0{,}013\ t - 9{*}10^{-5}\ W\ t,\ \text{кДж/(кг·К)}. \qquad (4.7)$$

Таку ж обробку було застосовано для результатів експериментального визначення теплоємності пагонів верби (рис. 4.10). Для них спостерігається відсутність прямої пропорційності між вологовмістом і теплоємністю в області як малої (W<17,9%), так і великої (W>45,8%) вологості. Ця непропорційність менш виражена, ніж для необроблених яблука та картоплі, але вона є. Тобто, застосування правила адитивності для визначення теплоємності верби вносить деяку неточність в отриманий результат, як в області низької, так і високої вологості. Але ця неточність мала (< 2%), тому на практиці нею можна нехтувати.

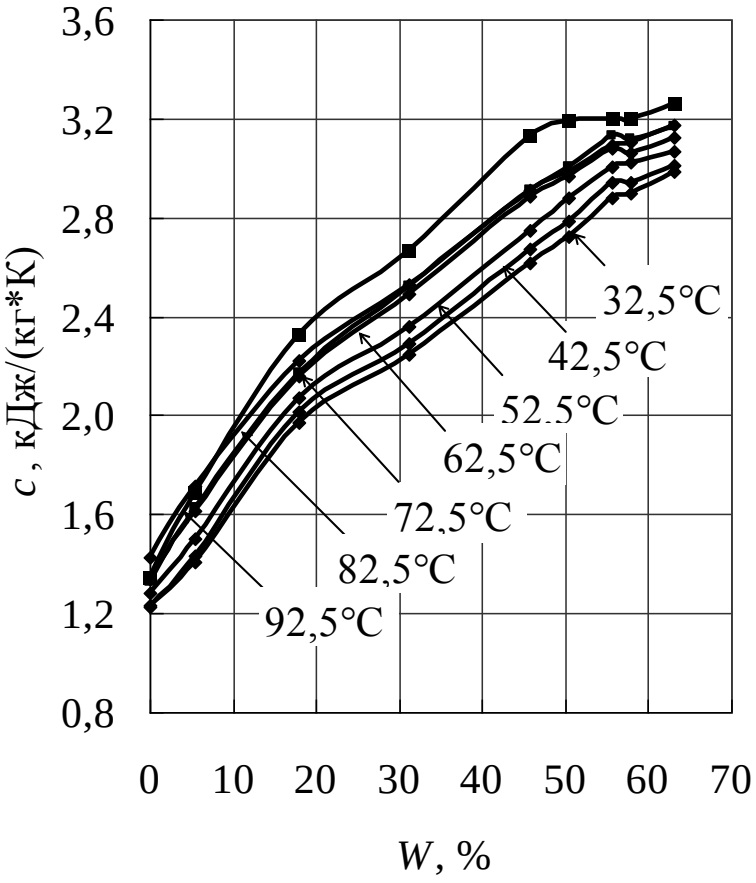


Рис 4.10. Залежності питомої теплоємності пагонів верби від вологості при різних температурах.

В результаті математичної обробки отриманих експериментальних даних, наведених на рис. 4.10, у припущенні лінійності кривих в діапазоні температур t = 32,5…92,5°C і відносної вологості W = 0…63%, було виведено загальну аналітичну залежність питомої теплоємності деревовидних тканин однорічних пагонів вербі від температури і вологості:

$$c(t,W) = 1{,}075 + 0{,}029W + 0{,}007t - 1*10^{-5}\,Wt, \quad кДж/(кг*К). \qquad (4.8)$$

Порівняння отриманих аналітичних значень теплоємності деревовидних тканин однорічних пагонів верби з літературними даними [18, 75] показало, що вони перевищують значення теплоємності деревини не більше ніж на 12%.

Таким чином, виходячи з результатів проведеного аналізу, можемо стверджувати, що:

- правило адитивності порушується для питомої теплоємності вологих рослинних тканин через синергетичний ефект, обумовленій специфікою взаємодії води с компонентами сухих речовин рослин;

- отримана аналітична залежність питомої теплоємності вологих паренхімних тканин яблука від двох характеристик в широких діапазонах їх зміни (W = 6,8…90%, t = 10…90°С) цілком придатна для використання в теплових розрахунках процесу сушіння;

- аналітичні залежності від температури та вологості питомої теплоємності тканин верби, попередньо термооброблених тканин яблука, необроблених та попередньо термооброблених тканин картоплі не мають такого значення та універсальності, оскільки на теплоємність картоплі має вплив її хімічний склад, дуже різний для різних сортів (на відміну від сортів яблука), теплоємність попередньо термооброблених тканин буде залежати від ступеню обробки, а теплоємність пагонів верби визначається, в основному, теплоємністю деревини.

Висновки до розділу 4

1. Всі наявні методи теоретичного розрахунку кількості зв’язаної води в рослинних тканинах потребують залучення даних експерименту та дозволяють врахувати лише фізичну структуру тканин, не враховуючи наявність у них розчинених речовин. Тому розрахункові значення кількості зв’язаної води в рослинних тканинах відрізняються від значень, отриманих за допомогою калориметрії. Тобто, визначення стану води експериментальними методами, в тому числі калориметричними, є необхідним та актуальним.

2. Результати проведеного порівняльного аналізу визначення теплоти випаровування води з рослинних тканин за розрахунковими методами та шляхом прямого калориметричного виміру показали, що отримані експериментальні данні знаходяться у задовільної відповідності з теоретичними припущеннями та напівемпіричними розрахунками.

4. Вперше було отримано аналітичну залежність питомої теплоємності вологих паренхімних тканин яблука від двох характеристик (W = 6,8…90%, t = 10…90°C), яка є цілком придатною для використання в теплових розрахунках процесу їх сушіння.

5. Вперше експериментально доведено порушення правила адитивності для питомої теплоємності вологих рослинних тканин через синергетичний ефект, обумовленій специфікою взаємодії води с компонентами сухих речовин рослин. Встановлено, що застосування правила адитивності вносить похибку (~1%) в дані щодо теплоємності паренхімних тканин яблука вихідної вологості, і ця похибка зростає до 5% при зменшенні вологості тканин до 10%.

6. Визначення питомої теплоємності рослинних тканин за правилом адитивності є коректним при заміні в розрахунковій формулі значення питомої теплоємності сухих речовин на значення питомої теплоємності тканин, які досягли полімолекулярного насичення водою.

7. Шляхом математичної апроксимації експериментальних даних були отримані, також, аналітичні залежності від температури та вологості питомої теплоємності тканин верби, попередньо термооброблених тканин яблука, необроблених та попередньо термооброблених тканин картоплі. Але ці аналітичні залежності не мають такого значення та універсальності, як залежність для теплоємності необроблених тканин яблука, оскільки зміна теплоємності попередньо термооброблених тканин залежить від ступеню обробки, на теплоємність тканин картоплі має вплив їх хімічний склад, дуже різний для різних сортів (на відміну від сортів яблука), а теплоємність пагонів верби мало відрізняється від теплоємності деревини, яка є добре вивченою.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [127, 129, 130].

РОЗДІЛ 5
ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ПРИ АНАЛІЗІ ТА ТЕПЛОВИХ РОЗРАХУНКАХ ПРОЦЕСУ СУШІННЯ

5.1. Вплив хімічного складу рослинних тканин на стан води в них, теплоту її випаровування та питому теплоємність рослинних тканин

В теорії та практиці сушіння традиційно вважається, що суттєве зростання енерговитрат при сушінні капілярно-пористих тіл обумовлено видаленням міцно зв'язаної з каркасом тіла вологи і відбувається на заключному етапі сушіння – при видаленні адсорбційно-зв'язаної вологи. Також традиційно припускають, що на протязі всього часу видалення вільної води кількість зв'язаної води не змінюється і тому збільшення енерговитрат в цей час не відбувається.

Однак в рослинних тканинах тільки частина води утримується біополімерами м'якоті, решта – виступає в ролі розчинника. Причому і та, і інша вода може знаходитись в двох різних станах. В одному – вона має властивості, схожі з властивостями чистої води (вільна або замерзаюча), в другому – відмінні від властивостей чистої води (зв'язана або незамерзаюча) [3]. Зв'язування води відбувається в результаті енергетично вигідних взаємодій її молекул не тільки з біополімерами клітинного каркасу рослин, але й з молекулами і іонами клітинного соку. Тому була поставлена задача дослідити вплив розчинних і нерозчинних речовин рослинних тканин на стан води в них та теплоту випаровування з них вологи.

Наведені в розд. 3.1 результати дослідження стану води в рослинних тканинах показали, що кількість вільної і зв'язаний води в нативних тканинах співвідноситься приблизно як 4:1 для яблука, 5:1 для картоплі та 3:1 для верби, причому, кількість зв'язаної води залежить від виду рослини та помітно зменшується в ряду: яблуко > картопля > верба (рис. 3.6 та 5.1 *а*). Питомий вміст зв'язаної води при сушінні починає зніжуватися задовго до досягнення тканинами граничного вмісту вільної води (ГВ), визначеного за методом ДСК. Рів-

ність між кількістю вільної та зв'язаної води в рослинних тканинах досягається при відносній вологості 52 % для яблука, 47 % для картоплі та 37% для пагонів верби (рис. 3.5).

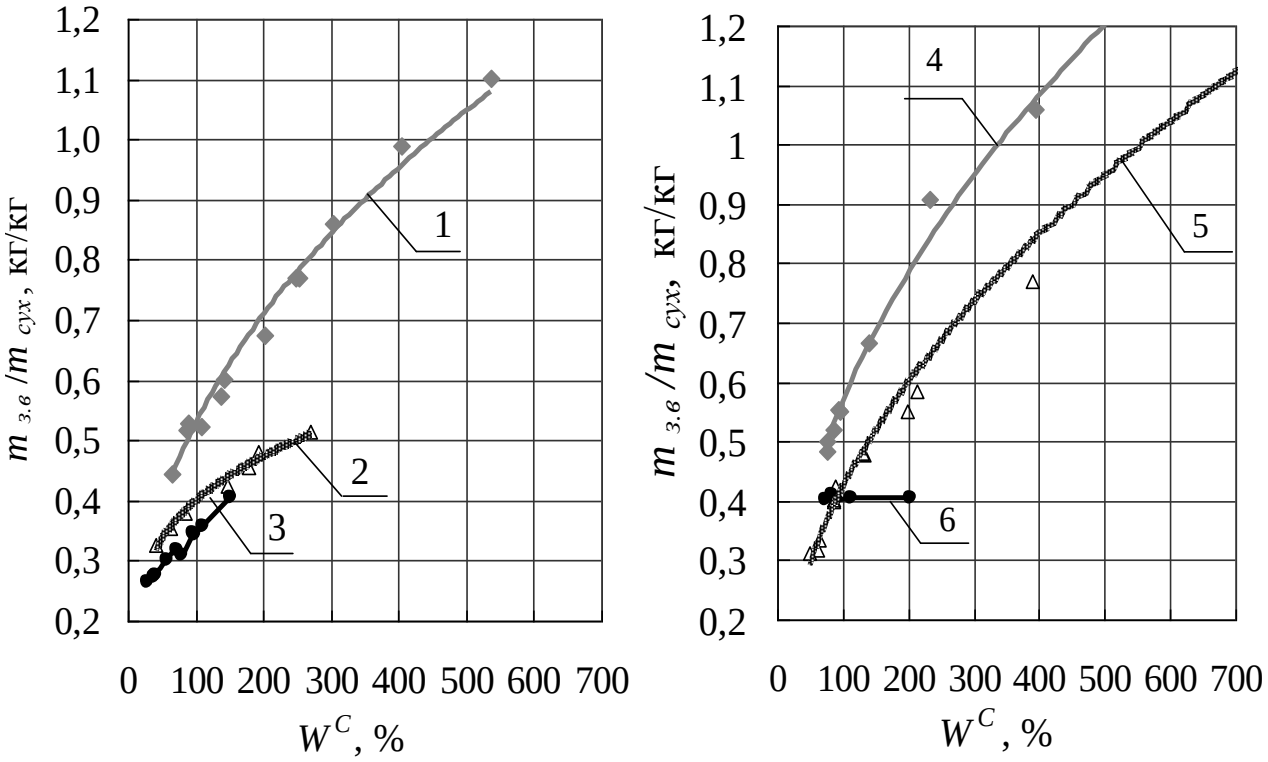


Рис. 5.1. Зміна питомої кількості зв'язаної води при зневодненні рослинних тканин (а) та розчинів вуглеводів (б).

1 – паренхіма яблука, 2 – паренхіма картоплі, 3 – пагони верби,
4 – розчини глюкози та фруктози (перерахунок з [39]), 5 – розчин сахарози (перерахунок з [39]), 6 – суспензія крохмалю (перерахунок з [40]).

Вибрані для порівняння рослинні тканини мають різний склад основних водоутримуючих речовин (табл. 5.1). Порівняння значень кількості води, зв'язаної сухими речовинами цих рослинних тканин, та характеру зміни її при сушінні з аналогічними характеристиками для розчинних вуглеводів (рис. 5.1 *а* та рис. 5.1 *б*) показує, що вони корелюють між собою при сушінні від вихідної вологості і до ГВ.

Таблиця 5.1.

Граничний вологовміст та основні водоутримуючи речовини рослинних тканин

Тканина	Граничний вологовміст, % абс.	Основні водоутримуючі речовини, % сух. [25, 111]
Паренхімна яблука	47,7	66 розчинні фруктоза, глюкоза, сахароза
Паренхімна картоплі	32,8	73,8 крохмаль
Деревинна верби	24,8	~39 целюлоза ~35 геміцелюлоза

З табл. 5.1 бачимо, що водоутримуюча здатність паренхімних тканин яблука визначається, в основному, наявними в них розчинними фруктозою, глюкозою та сахарозою, які становлять 66 % сухої речовини. З рис. 5.1 бачимо, що величина та характер зміни водоутримуючої здатності паренхімних тканин яблука при зневодненні (крива 1 на рис. 5.1 *а*) досить добре корелює з величиною та характером зміни водоутримуючої здатності глюкози, фруктози та цукрози (криві 4 та 5 на рис. 5.1 *б*). Тобто, при зневодненні тканин яблука, задовго до досягнення ними ГВ, крім вільної вологи, видаляється вода з гідратних оболонок розчинених в клітинному соку молекул цукрів.

Основною водоутримуючою речовиною в тканинах картоплі є нерозчинний крохмаль (73,8 % сухої речовини) – в діапазоні до ГВ він практично не віддає воду, яку утримує (крива 6 на рис. 5.1 *б*). Тоді, характер зміни водоутримуючої здатності тканин картоплі (крива 2 на рис. 5.1 *а*), при зневодненні до ГВ визначається, в основному, наявними в них в невеликої кількості іншими водоутримуючими речовинами – вуглеводами, білками та мінеральними речовинами (табл. 3.1). Загалом, характер зміни питомої кількості зв'язаної води в тканинах картоплі відповідає такому розчинних цукрів (криві 4 і 5 на рис. 5.1 *б*). Оскільки ж в картоплі їх досить мало – всього 7,3 % сухої речовини, – кількість води, яку вони утримують при певної вологості тканин, значно менше кількості води, яку утримують тканини яблука при тієї же вологості: 0,5 г/$г_{сух}$ проти 0,8 г/$г_{сух}$ при абсолютної вологості тканин 280% (криві 1 і 2 на рис. 5.1 *а*).

Основними водоутримуючими речовинами в деревинних тканинах пагонів верби (табл. 5.1) є целюлоза і геміцелюлоза (39 і 35 % сухої речовини), які утворюють разом з лігніном жорсткій каркас рослинних клітинних стінок. При цьому, молекули води всередині клітинних стінок утримуються поміж молекулами целюлози завдяки двом водневим зв'язкам (розд. 1.1). Тобто, видалення вологі з клітинних стінок рослин потребує значно більших енергетичних витрат ніж видалення вологи з клітинного соку і повинно відбуватися в останню чергу, після зневоднення міжклітинного простору та клітинних порожнин [111]. Тому деяке зменшення кількості зв'язаної вологи в тканинах пагонів верби в діапазоні вологості від вихідної і до ГВ (крива 3 на рис. 5.1 *а*) можна пояснити лише видаленням молекул води з гідратних оболонок розчинених молекул. Оскільки однієї із функцій деревовидних тканини є транспорт поживних речовин, характер зменшення питомого вмісту зв'язаної води в них значно відрізняється від такого для паренхімних тканин яблука та картоплі, основним призначенням яких є накопичення поживних речовин.

Проте, при розрахунках енергетичних витрат на сушіння необхідне знання не зміни кількості зв'язаної води, але знання викликаної нею зміни питомої теплоти випаровування води. Як бачимо з рис. 5.2, де представлені отримані в даній роботі експериментальні залежності, величина теплоти випаровування води з різних рослинних тканин при 60 °С близька до табличного значення теплоти пароутворення чистої води ($r_{таб}$ = 2357,7 кДж/кг) лише на початку процесу сушіння. Причому, теплота випаровування води на початку сушіння була визначена лише для тканин яблука та картоплі, які прогрілись значно швидше, ніж закінчився процес випаровування з них виключно вільної вологи. Для зразка тканин верби експериментально отримати співпадання теплоти випаровування води з табличним значенням теплоти пароутворення чистої води на початку сушіння не вдалось, через те, що процес випаровування лише вільної води був короткочасним, а відокремити використаним методом вимірювання теплоту, витрачену на прогрів зразка, від теплоти, витраченої на випаровування вологи неможливо.

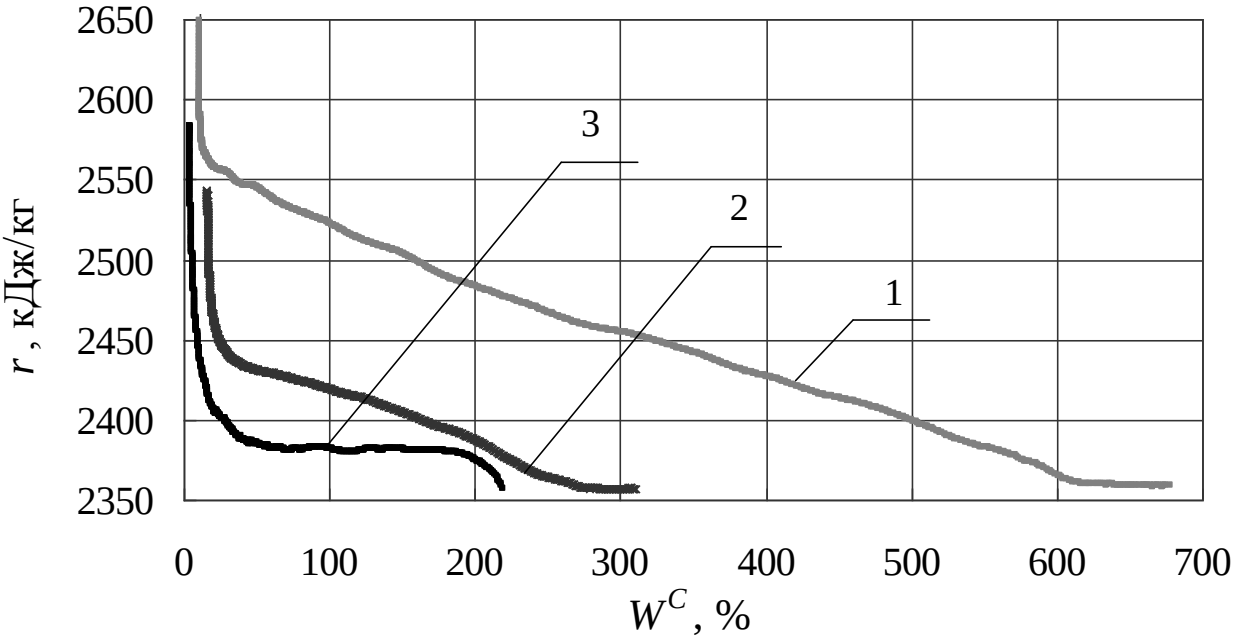


Рис. 5.2. Залежності питомої теплоти випаровування води з рослинних тканин від їх волості, отримані під час конвективно-кондуктивного сушіння в ДМКИ-01 при 60 °С, швидкості повітря 0,8 см/с і його вологовмісті 3 г/кг сух. для яблука і картоплі та 11 г/кг сух. для верби.

1 – паренхімні тканини яблука, 2 – паренхімні тканини картоплі,

3 – деревовидні тканини пагонів верби.

На наступному етапі сушіння починається зростання приведеної питомої теплоти випаровування води зі зразків для всіх досліджених рослинних тканин. Для паренхімних тканин яблука та картоплі це зростання має подібний характер. Очевидно тому, що на цьому етапі сушіння в тканинах і яблука, і картоплі відбувається зменшення кількості зв’язаної води завдяки видаленню молекул з гідратних оболонок розчинених цукрів. Це зменшення поступово стає більш інтенсивним (рис. 5.1 *а*, криві 1 та 2) тому відбувається поступове зростання витрат теплоти на випаровування (рис. 5.2, криві 1 та 2). Для деревовидних тканин верби (рис. 5.2, крива 3) після деякого зростання теплоти випаровування, обумовленого закінченням періоду видалення виключно вільної вологи та початком видалення зв’язаної, її значення стабілізується на деякій малій величині, яка ледве відрізняється від межі похибки виміру. Оскільки зменшення кількості

зв'язаної води в тканинах верби (рис. 5.1 *а* крива 3) на цьому етапі зневоднення відбувається, практично, за лінійним законом, тобто їде з однаковою швидкістю, подальшого наростання витрат теплоти на випаровування тут не спостерігається.

Різке зростання витрат теплоти на випаровування води зі всіх досліджених зразків наприкінці процесу сушіння обумовлено досягненням ними межі наявності вільної води, та початком періоду видалення виключно зв'язаної, кількість та енергія зв'язування якої різні для різних рослини.

Інша теплофізична характеристика рослинних тканин, знання якої є необхідним при розрахунках енергетичних витрат на їх сушіння, – питома теплоємність. Повний об'їм експериментально отриманої інформації щодо питомої теплоємності паренхімних тканини яблука та картоплі і деревовидних пагонів верби наведено в главах 3.3 та 4.3. В цій главі зробимо порівняння цих даних при температурі 60° С (рис. 5.3).

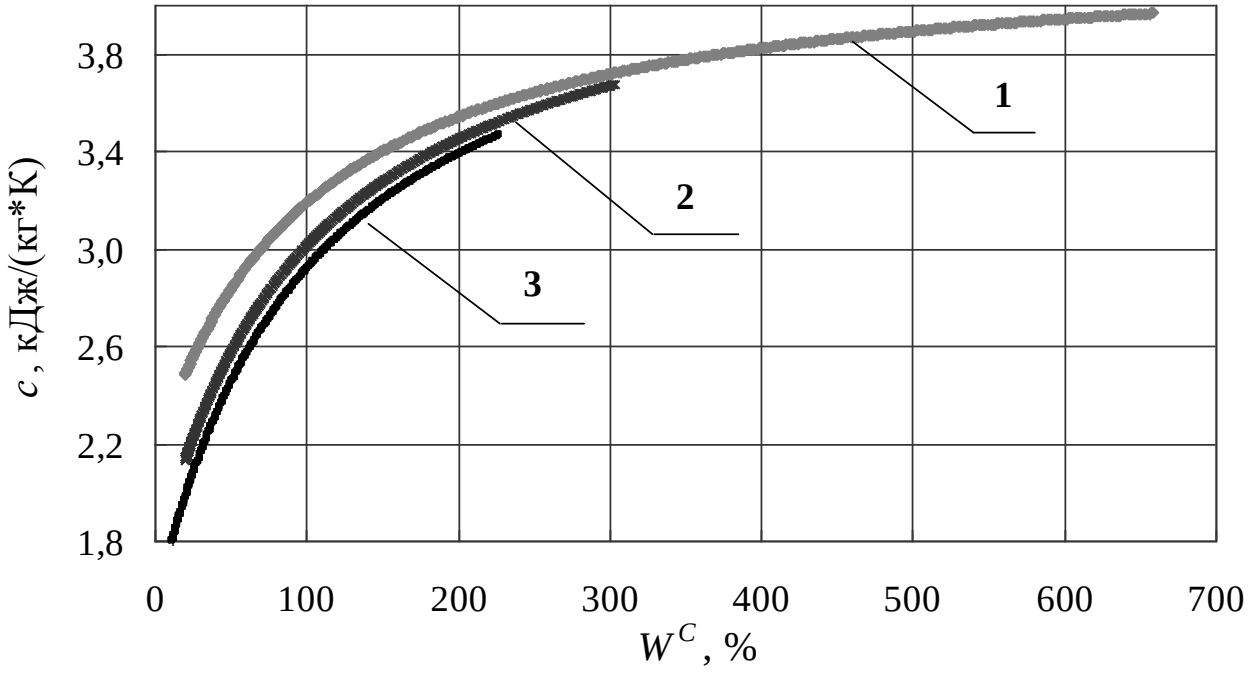


Рис. 5.3. Залежність питомої теплоємності рослинних тканин від їх волості при 60 °С, отримана з апроксимації експериментальних даних:
1 – паренхімні тканини яблука, 2 – паренхімні тканини картоплі,
3 – деревовидні тканини пагонів верби.

Як бачимо з рис. 5.3, зміна питомої теплоємності різних досліджених рослинних тканин зі зміною їх абсолютної вологості при 60° С має подібний характер. Зі зменшенням абсолютної вологості рослинних тканин їх питома теплоємність зменшується та прямує до питомої теплоємності їх сухих речовин. Зі зростанням абсолютної вологості тканин їх питома теплоємність збільшується та прямує до табличного значення питомої теплоємності води при 60° С (4,1836 кДж/(кг*К)) [160]. Різниця у теплоємності рослинних тканин різного типу та хімічного складу збільшується відповідно до збільшення ступеню їх зневоднення (до ~ 15 % відносних при вологості тканин 20 % абсолютних). Тобто сухі речовини досліджених рослин мають більш значний вплив на різницю у їх питомої теплоємності наприкінці процесу сушіння тканин.

Таким чином, отримані результати дозволяють стверджувати, що хімічний склад рослинних тканин оказує характерний вплив на стан води в них та на його зміну в процесі сушіння. А стан води, в свою чергу, впливає на питому теплоємність рослинних тканинах і теплоту випаровування з них води.

Проведені дослідження вказують на залежність характеру зміни теплоти випаровування води під час сушіння від різниці у хімічному складі водоутримуючих речовин рослинних тканин. Витрати на прогрів тканин під час сушіння, яки є залежними від їх поточної теплоємності, також різняться згідно різниці у хімічному складі тканин. Вплив хімічного складу рослинних тканин на їх теплоємність та теплоту випаровування з них води зростає по мірі їх зневоднення.

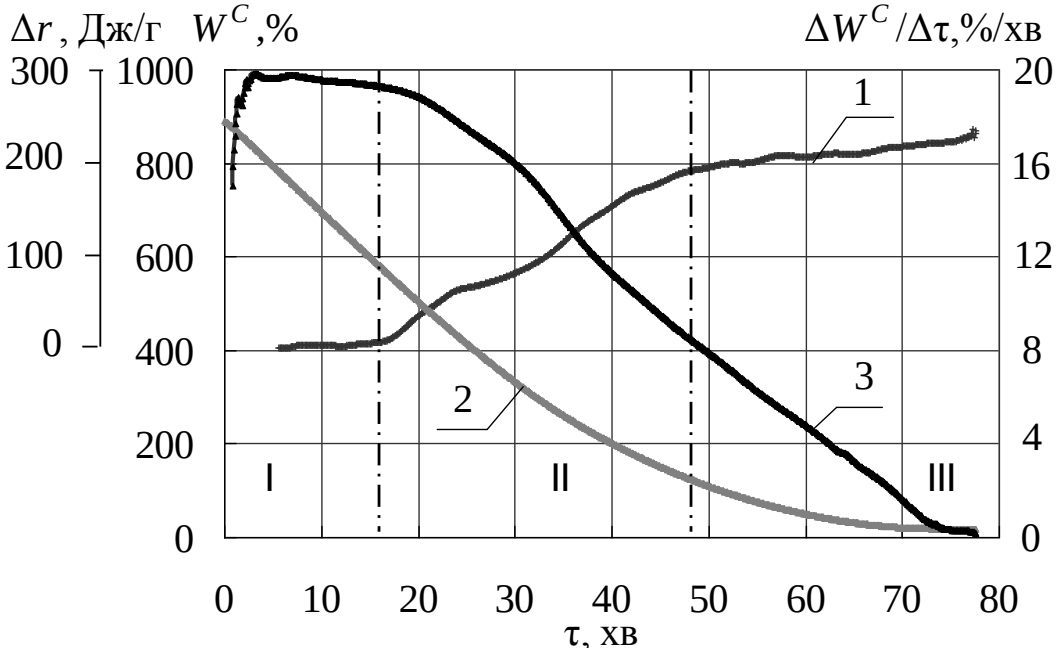
5.2. Вплив стану води в рослинних тканинах на кінетику їх сушіння

Для дослідження впливу стану води на процес сушіння рослинних тканин було використано результати їх конвективно-кондуктивного сушіння в калориметричній камері теплового блоку ДМКИ-01 при 60 ºС, швидкості повітря 0,8 см/с та його вологовмісті 3 г/кг сух. для паренхімних тканин яблука і картоплі та 11 г/кг сух. для пагонів верби. Робота виконана в співавторстві, її результати опубликовано в [95, 105, 107, 123, 125, 161].

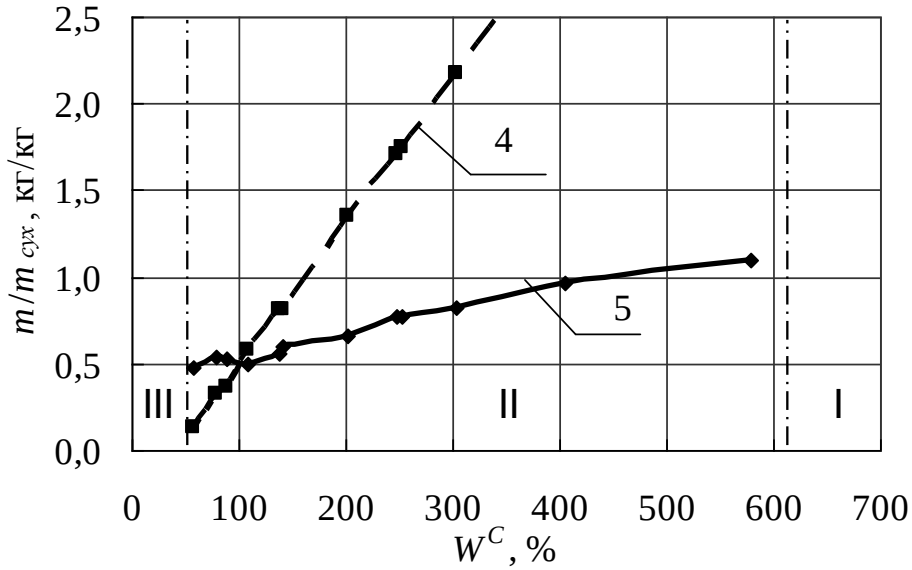
Оскільки реєстрацію теплових витрат при зневодненні в ДМКИ-01 синхронізовано з реєстрацією зміни маси зразка, ми мали можливість представити результати дослідів у вигляді суміщених на одному малюнку кривих залежності від часу (τ): абсолютної вологості зразка (W^C); швидкості його сушіння ($\Delta W^C/\Delta\tau$) та енергограми сушіння, представленої у вигляді різниці між експериментально визначеною теплотою випаровування і табличним значенням теплоти пароутворення чистої води (Δr). Це дозволило визначити періоди сушіння рослинних тканин та зіставити їх зі змінами теплоти випаровування води з них (розд. 3.2 та рис. 5.2). А порівняння цих результатів з результатами ДСК-дослідження стану води в рослинних тканинах (розд. 3.1 та рис. 5.1 *а*) дозволило прояснити його вплив на кінетику їх сушіння.

З результатів дослідів з нативними паренхімними тканинами яблука (рис. 5.4) бачимо, що в перший (I) період сушіння, до абсолютної вологості 600 %, швидкість сушіння близька до постійної величини (крива 3 на рис. 5.4 *а*). В цьому періоді не спостерігається змін питомої теплоти випаровування, а експериментально отримане її значення (крива 1 на рис. 5.4 *а*) приблизно дорівнює табличним значенням питомої теплоті випаровування чистої води з вільної поверхні ($\Delta r \sim 0$ Дж/г). Тобто, тут відбувається видалення переважно вільної води з соку на поверхні зрізу рослинної тканини. В дослідженні стану води (рис. 5.4 *б*), через особливості застосованої експериментальної методики, цей період сушіння зафіксувати не вдалось.

В другом (II) періоді сушіння реєструється значне зменшення швидкості сушіння тканин яблука та істотне (до ~ 10 %) зростання питомої теплоти випаровування. Це зростання обумовлено збільшенням витрат на видалення зв’язаної води з тканин яблука, що підтверджують результати дослідів в ДСМ-2М (рис. 5.4 *б*). Бачимо, що в цьому періоді поступово зростає доля зв’язаної води у волозі, яка видаляється. У розд. 5.1 ми з’ясували, що це зростання обумовлено, перш за все, зростанням витрат теплоти на видалення молекул води з гідратних оболонок розчинних вуглеводів при згущенні соку [32, 35-37].



а)



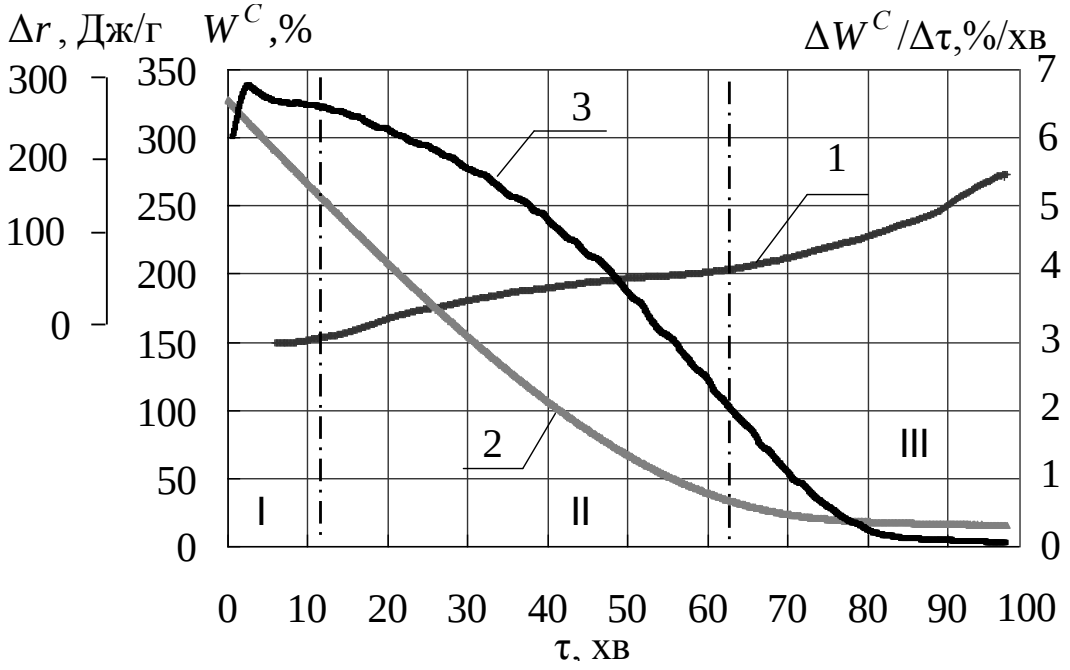
б)

Рис. 5.4. Криві конвективно-кондуктивного сушіння при 60 °С нативних паренхімних тканин яблука (а) та зміни стану води в них (б) .
1 – енергограма, 2 – крива сушіння, 3 – крива швидкості сушіння,
4 – вільна вода; 5 – зв’язана вода.

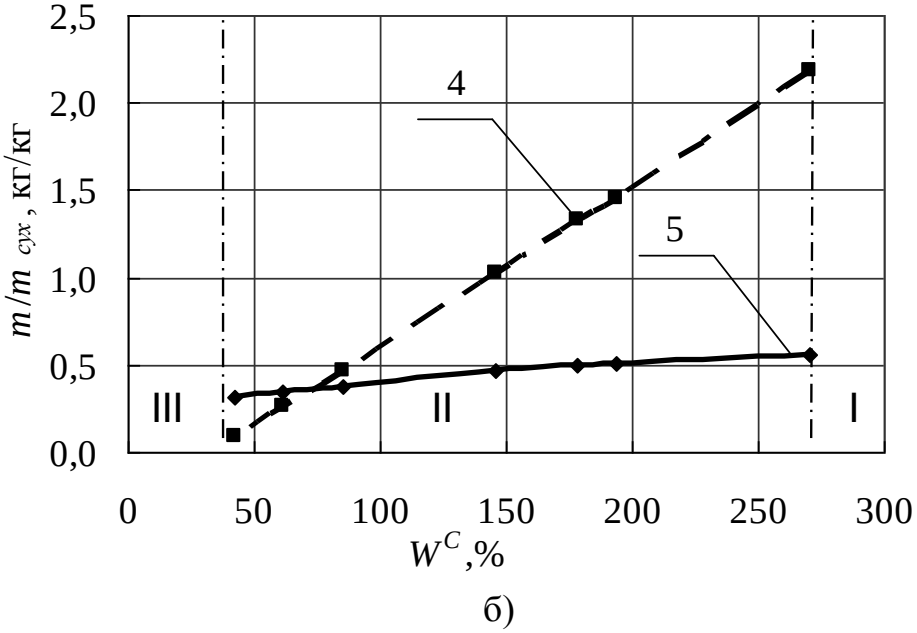
В третьому (III) періоді сушіння паренхімних тканин яблук бачимо майже лінійне зниження швидкості сушіння (крива 3 на рис. 5.4 *а*), обумовлене значним утрудненням дифузії вологи через поступове заглиблення поверхні випаровування. На тлі значного зниження швидкості сушіння відбувається подальше зростання витрат теплоти на випаровування, яке пов’язане з закінченням

видалення вільної води (рис. 5.4 *б*) та початком видалення виключно зв'язаної. Момент, коли витрати теплоти на випаровування починають зростати більш різко, пов'язаний з початком видаленням моношарів адсорбованої води.

Результати дослідження процесу сушіння нативних паренхімних тканин картоплі наведено на рис. 5.5.



а)



б)

Рис. 5.5. Криві конвективно-кондуктивного сушіння при 60 °С нативних паренхімних тканин картоплі (а) та зміни стану води в них (б).

1 – енергограма, 2 – крива сушіння, 3 – крива швидкості сушіння,

4 – вільна вода; 5 – зв'язана вода.

З рис. 5.5 *а* бачимо, що до вологості 270 % абс. спостерігається перший період сушіння, коли швидкість сушіння (крива 3) близька до постійної величини, а експериментально отримане значення питомої теплоті випаровування води з тканин (крива 1) приблизно дорівнює табличним значенням питомої теплоти пароутворення чистої води ($\Delta r \sim 0$ Дж/г). Тобто, тут відбувається видалення переважно вільної води з розчину на поверхні зрізу рослинної тканини. В дослідженні стану води (рис. 5.5 *б*), через особливості застосованої методики експерименту, цей період сушіння зафіксувати не вдалось.

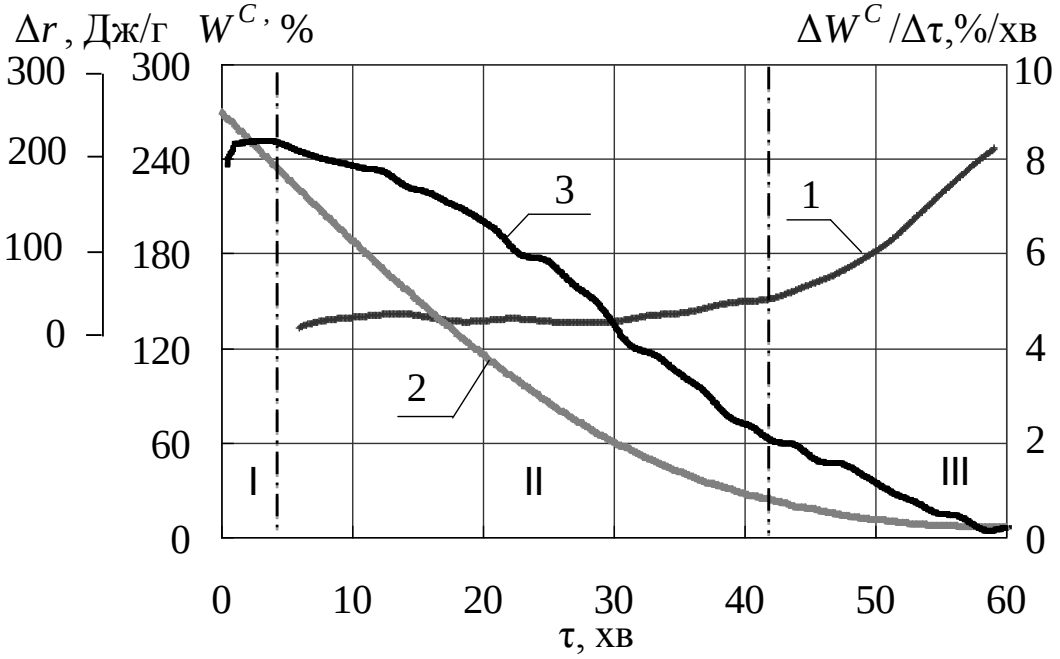
В другому періоді сушіння тканин картоплі реєструється поступове зменшення швидкості сушіння та зростання теплоти випаровування, яке обумовлене додатковими витратами теплоти на видалення молекул води з гідратних оболонок розчинних речовин клітинного соку при його згущенні. Цей приріст менший, ніж для яблука, бо в тканинах картоплі значно менше розчинних вуглеводів (табл. 3.1). Ці результати задовільно корелюють з результатами дослідження стану води методом ДСК (рис. 5.5 *б*), які показують, що питома кількість зв'язаної води в тканинах картоплі в другому періоді сушіння зменшується значно менше (з 0,5 до 0,3 кг/кг$_{сух}$), ніж у тканинах яблука (з 1 до 0,5 кг/кг$_{сух.}$).

В третьому періоді сушіння тканин картоплі, як і при сушінні тканин яблука, бачимо майже лінійне спадання швидкості сушіння при подальшому зростанні теплоти випаровування (криві 3 та 1 на рис. 5.5 *а*). Лінійне спадання швидкості сушіння на фоні пришвидшення зростання витрат теплоти на випаровування, пов'язане з закінченням видалення з тканин вільної води та початком видаленням виключно зв'язаної (рис. 5.5 *б*). Тривалість цього періоду майже вдвічі більша за аналогічний період сушіння тканин яблука, через необхідність видалення води, зв'язаної зернами крохмалю та утрудненням її дифузії.

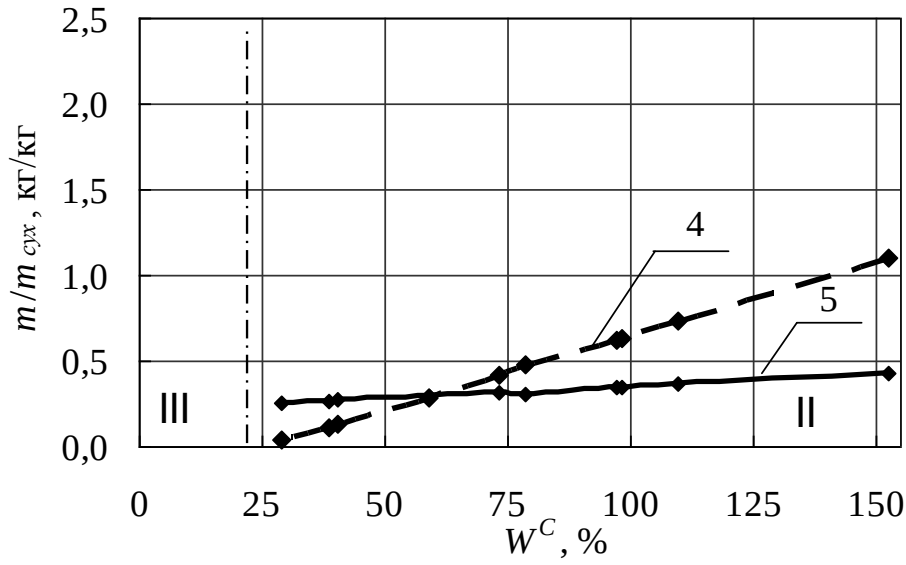
Більш різке збільшення питомої теплоти випаровування наприкінці цього періоду пов'язане з видаленням води, адсорбованої в моношарі на поверхні біополімерів.

З результатів сушіння тканин пагонів верби (рис. 5.6 а) бачимо, що до вологості 230 % абс. не були виміряні витрати теплоти на випаровування. Але

аналіз зміни швидкості сушіння (крива 3) свідчить, що тут був-таки малий відрізок часу, коли випаровувалась лише вільна вода ($\Delta r \rightarrow 0$ Дж/г), бо існує ділянка де швидкість сушіння постійна.



а)



б)

Рис. 5.6. Криві конвективно-кондуктивного сушіння при 60 °С нативних тканин пагонів верби (а) та зміни стану води в них (б).

1 – енергограма, 2 – крива сушіння, 3 – крива швидкості сушіння,

4 – вільна вода; 5 – зв’язана вода.

В другому період сушіння пагонів верби реєструється поступове спадання швидкості сушіння, при незначному (~ 1 %) зростанні питомої теплоти випаровування. Поступове спадання швидкості сушіння в цьому періоді можна пояснити наростаючим опором дифузії вологи через збігання тканин. Незначне ж зростання питомої теплоти випаровування можна пов’язати, переважно, з додатковими витратами на видалення води з гідратних оболонок розчинених речовин клітинного соку пагонів верби при його концентруванні.

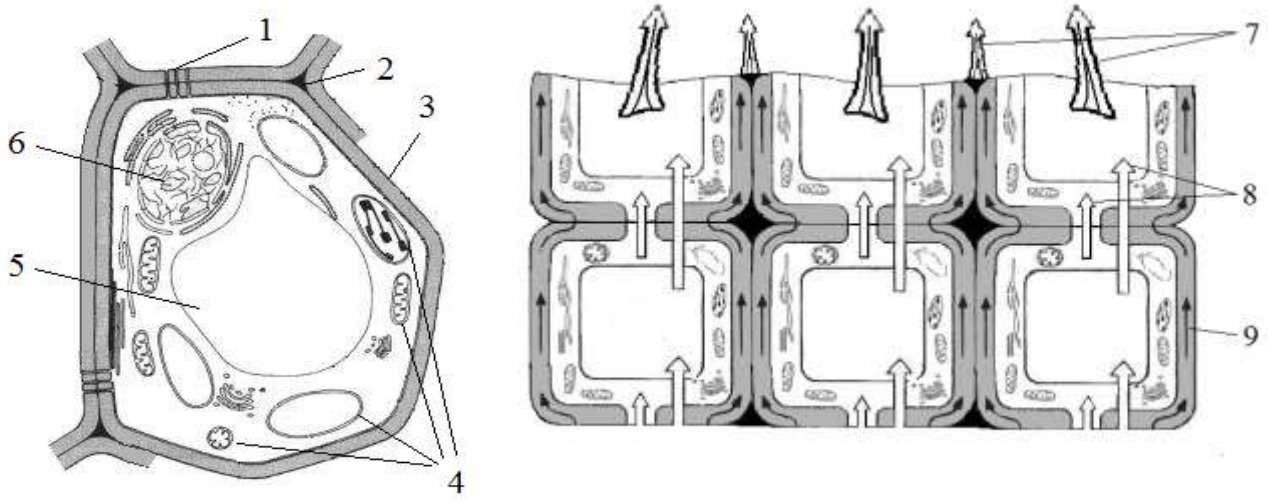
В третьому періоді сушіння пагонів верби, як і при сушінні тканин яблука та картоплі, бачимо майже лінійне спадання швидкості сушіння (крива 3 на рис. 5.6 *а*) на фоні різкого та значного зростання питомої теплоти випаровування, яке обумовлено переважанням частки зв’язаної води у волозі, що видаляється (рис. 5.6 *б*). Тут відбувається перехід матеріалу від вологого стану до, так званого, гігроскопічного, та розпочинається видалення адсорбційно-зв’язаної води з клітинних стінок. Її видалення з пагонів верби потребує значно більших витрат, ніж аналогічне видалення з паренхімних тканин яблука та картоплі, бо в жорсткому каркасі клітинних стінок деревовидних тканин целюлоза становить значно більшу долю сухої речовини (табл. 3.1 та 5.1).

Наприкінці сушіння пагонів верби перевищення виміряної теплоти випаровування над табличним значенням теплоти пароутворення чистої води досягає ~ 10%. Тут відбувається значне зростання витрат теплоти на випаровування при спаданні до мінімуму швидкості сушіння.

Таким чином, сумісний аналіз стану води, енергограм, кривих сушіння та кривих швидкості сушіння показав, що критичні точки процесу сушіння знаходяться у відповідності з динамікою зміни стану води в рослинних тканинах та енергетики її випаровування. Хід кривих кінетики і швидкості сушіння досліджених рослинних тканин обумовлений певною послідовністю видалення води різної форми зв’язування (рис. 5.7) та визначається станом води в тканинах і ступенем її утримування.

Як показав сумісний аналіз результатів сушіння рослинних тканин при 60°С, в першому періоді сушіння (при його наявності) швидкість сушіння бли-

зька до постійної величини, а значення теплоти випаровування приблизно дорівнює табличним значенням питомої теплоти випаровування чистої води з вільної поверхні. Це супроводжується зменшенням кількості вільної води в рослинних тканинах при незначному зменшенні, або відсутності зменшення, кількості зв'язаної. Тобто, в перший період сушіння при температурі матеріалу, що не перевищує температуру термічної деструкції білкових клітинних оболонок, видаляється вільна вода шляхом випаровування з поверхні рідини міжклітинних проміжків та клітин, розітнутих під час приготування зразка.



а) б)

Рис. 5.7. Рослинна клітина (а) та схема видалення вологи зі зрізу рослинної тканини під час сушіння (б).

1 – міжклітинні цитоплазматичні канали; 2 – міжклітинні проміжки; 3 – клітинна оболонка; 4 – органели; 5 – вакуоля; 6 – ядро; 7 – випаровування води з поверхні рідини міжклітинних проміжків та соку клітин, розітнутих під час приготування зразка; 8 – міграція та осмотична дифузія води клітинного соку; 9 – міграція та осмотична дифузія води клітинних оболонок.

В другому періоді сушіння швидкість видалення води плавно зменшується на фоні зростання питомої теплоти випаровування понад табличним значенням теплоти пароутворення чистої води.

Згідно традиційних уявлень щодо сушіння вологих капілярно-пористих тіл [1, 9] видалення води в другому періоді сушіння загальмовується завдяки наростаючому опору капілярної міграції та осмотичної дифузії вологи через збігання тканин. При цьому вважається, що питома теплота випаровування залишається незмінною, бо, коли концентрація позаклітинного розчину перевищує концентрацію внутріклітинного, до поверхні, за рахунок осмосу, починає дифундувати та випаровуватися вільна вода внутріклітинного розчину.

Згідно результатів даного дослідження, у випадку вибраних рослинних тканини, другий період їх сушіння можна пов’язати ще й з початком видалення води з гідратних оболонок розчинених в клітинному соку речовин. Така дегідратація супроводжується зростанням питомої теплоти випаровування води в цьому періоді, досить значним порівняно з традиційними уявленнями, та обумовленим збільшенням частки зв’язаної води у волозі, яка видаляється.

Третій період сушіння рослинних тканин наступає після видалення всієї вільної води. Цілком у відповідності з традиційними уявленнями щодо сушіння ККПТ тут відбувається стрімке спадання швидкості сушіння на фоні швидкого приросту витрат теплоти на випаровування, пов’язаного з початком видалення виключно зв’язаної води зі все глибших шарів, адсорбованих біополімерами клітинних оболонок, та з координаційних сфер розчинених речовин. Видалення мономолекулярних шарів води наприкінці цього періоду супроводжується ще більш різкім зростанням питомої теплоти її випаровування при падінні до мінімуму швидкості сушіння.

Таким чином, проведені дослідження наочно виявили кореляцію між кінетикою процесу сушіння рослинних тканин і енергетикою їх зневоднення, обумовленою поточним станом води в них. Отримані результати дозволяють стверджувати, що при зневодненні рослинних тканин уже в другому періоді їх сушіння відбувається значне зростання енерговитрат через початок видалення води з гідратних оболонок наявних в них розчинених речовин.

5.3. Визначення критерію Ребіндера теплової ефективності сушіння рослинних тканин

Ефективність теплових витрат в застосованому процесі сушіння ККПТ визначають за критеріями Косовича і Ребіндера [1, 9]. Критерій Косовича характеризує загальну ефективність процесу та дорівнює відношенню теплоти, витраченої на випаровування вологи з ККПТ, до теплоти, витраченої на нагрів матеріалу, за весь процес сушіння. Критерій Ребіндера (*Rb)* характеризує ефективність теплових витрат в кожний конкретний момент сушіння. Він дорівнює відношенню теплоти, витраченої за нескінченно малий проміжок часу на нагрів матеріалу, до теплоти, витраченої на випаровування з нього вологи, помноженому на температурний коефіцієнт сушіння:

$$Rb = \frac{c}{r} \cdot b = \frac{c}{r} \cdot \left| \frac{d\overline{T}}{d\overline{u}} \right|,$$

де *Rb* – критерій Ребіндера в поточний момент часу;

c – питома теплоємність матеріалу в поточний момент часу, кДж/(кг·К);

r – питома теплота випаровування в поточний момент часу, кДж/кг;

b – температурний коефіцієнт сушіння, який характеризує підвищення середньої температури матеріалу при зміні його середнього вологовмісту, К;

$d\overline{T}$ – зміна середньої температури матеріалу за малий проміжок часу, К;

$d\bar{u}$ – зміна середнього вологовмісту матеріалу за малий проміжок часу, кг/кг.

Загалом, характер зміни критерію *Rb* є аналогічним характеру зміни температурного коефіцієнту сушіння *b*. Згідно наявних літературних даних [1, 162], при зростанні температури сушіння значення критерію *Rb* зростає, а швидкість продування повітря та вологовміст повітря менше впливають на його значення.

Критерій *Rb* – центральна характеристика процесу сушіння в основному рівнянні кінетики сушіння. Для визначення критерію *Rb* необхідно знати зале-

жність теплоємності та теплоти випаровування вологи з конкретного матеріалу від його температури і вологості в поточний момент часу. Результати експериментального визначення цих характеристик для тканин яблука, картоплі та пагонів верби наведено в попередніх розділах дисертації. Ці данні, разом з даними щодо кінетики сушіння та температури зразків під час сушіння, дозволили вирахувати критерій *Rb* теплової ефективності конвективно-кондуктивного сушіння всередині теплового блоку ДМКИ-01 різних за хімічним складом рослинних тканин, нативних та підданих попередній термообробці.

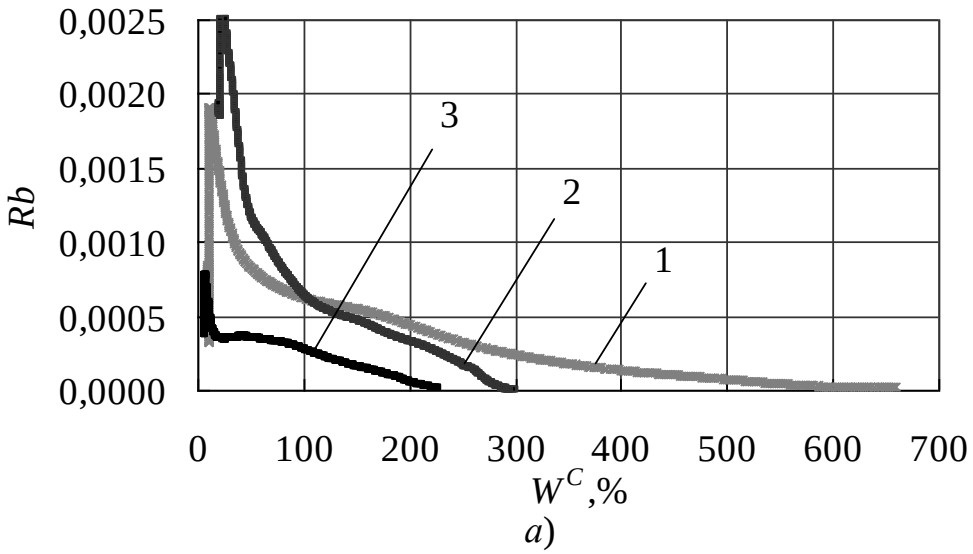
Значення критерію *Rb* ефективності сушіння при 60 °С нативних рослинних тканин, які було вирахувано з використанням експериментальних (розд. 3) та довідникових [18, 64, 99] даних щодо теплоємності рослин та теплоти випаровування води, наведено на рис. 5.8. Оскільки теплота випаровування за допомогою ДМКИ-01 може бути визначена лише після закінчення етапу попереднього прогріву зразків, критерій *Rb* було пораховано, починаючи з моменту закінчення попереднього прогріву зразків.

Значення критерію *Rb* (рис. 5.8), отримані для процесу сушіння тканин яблука та картоплі з використанням експериментальних та довідникових даних щодо теплоємності рослин та теплоти випаровування води, різняться: незначно на початку розрахунку та у 2 рази наприкінці сушіння. Оскільки температурний коефіцієнт сушіння *b* при розрахунках не змінювали, ця різниця пов’язана з відмінністю у значеннях питомої теплоємності та теплоти випаровування води для тканин яблука та картоплі за експериментальними і довідниковими даними. А теплоємність тканин та теплота випаровування з них води, як було показано раніш, залежать від форми зв’язку вологи з матеріалом.

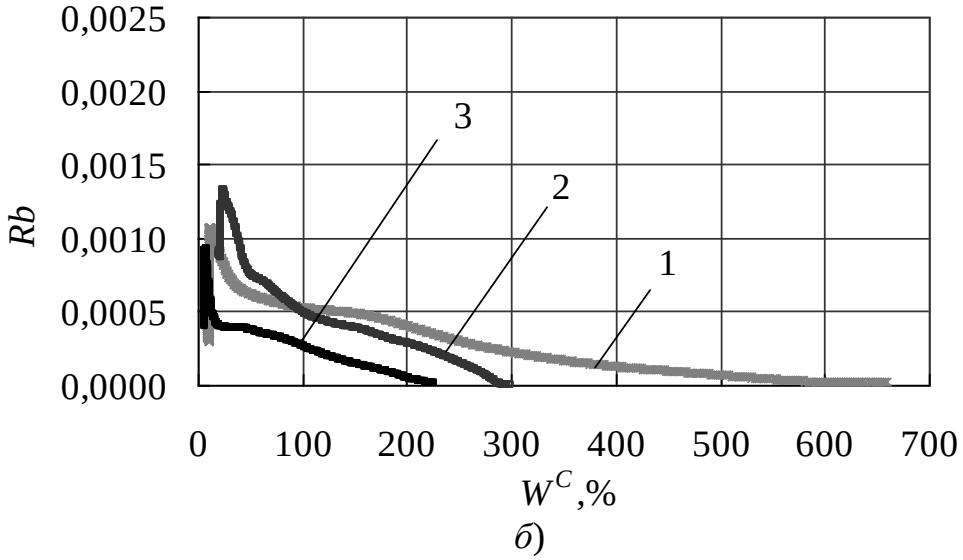
Значення критерію *Rb* теплової ефективності процесу сушіння пагонів верби, що були вирахувані з використанням експериментальних та довідникових даних щодо теплоємності рослин та теплоти випаровування води, відрізняються мало.

Тож, ймовірно, різницю в значеннях критерію *Rb* для тканин яблука і картоплі обумовлено впливом розчинних цукрів та крохмалю на теплоту випаро-

вування та процесу склування на теплоємність рослинних тканин при низькій вологості, як це було виявлено в ході даного дослідження (розд. 3).



а)



б)

Рис. 5.8. Зміна критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння нативних рослинних тканин (при 60 °С, вологовмісті повітря 3 г/кг сух. для яблука і картоплі і 11 г/кг сух. для пагонів верби та швидкості 0,8 см/с) за експериментальними (*а*) та довідниковими (*б*) даними щодо теплоємності тканин та теплоти випаровування води:
1 – яблуко; 2 – картопля; 3 – верба.

Критерій *Rb* (рис. 5.8) залежить, також, від виду рослини та помітно зменшується в ряду: яблуко > картопля > пагони верби, так само, як різниться вміст зв’язаної води в тканинах цих рослин (рис. 5.1 *а*). Зауважу, що значення

критерію *Rb* ефективності сушіння тканин яблука та буряку відрізняються мало [163] – через те, що і там, і там основною водоутримуючою речовиною є розчинні цукри, і тому вміст зв'язаної води та характер його змінення при зневодненні різняться мало (рис. 3.6 та 3.7), а тепловологообмін подібний.

Загалом, на кривих (рис. 5.8) спостерігається період сушіння, коли критерій *Rb* дорівнює нулю – теплота витрачається, в основному, на випаровування вологи, а швидкість сушіння постійна (рис. 5.4 - 5.6). Цей період відповідає першому періоду сушіння, коли теплота, що підводиться до рослинних тканин, витрачається в основному на випаровування вологи, а не на їх нагрівання. З початком другого періоду критерій *Rb* починає плавно зростати. Все більша частка енергії витрачається на нагрівання – температура тканин зростає, швидкість сушіння зменшується. З початком третього періоду критерій *Rb* починає зростати швидше. Це означає, що все більша частка теплоти витрачається на прогрів тканин. Коли ж, наприкінці сушіння, рослинні тканини повністю прогріваються до температури сушіння, теплота починає знов витрачатися, в основному, на випаровування вологи, і значення критерію *Rb* починає швидко спадати.

Криві зміни критерію *Rb* при сушінні верби та яблука (рис. 5.8) подобні за виглядом. При сушінні тканин картоплі більш різке зростання критерію *Rb* починається задовго до закінчення другого періоду сушіння та досягнення тканинами ГВ. Тобто теплові витрати на нагрівання тканин картоплі при вологості 120% зростають швидше, ніж при нагріванні тканин яблука та верби, при тому, що витрати на випаровування води з тканин картоплі змінюються мало (рис. 5.2 крива 2). Якщо подивитися на зміну теплоємності тканин картоплі (рис. 3.18), то побачимо, що при нагріванні до 60 °С в тих шарах, вологість яких ще є достатньо високою, повинен починатися процес клейстеризації крохмалю [40]. Цей процес потребує додаткових витрат теплоти, що закономірно викликає зростання критерію *Rb* більш значне, ніж при сушінні яблука та верби.

Таке пояснення підтверджують подальші розрахунки критерію *Rb* для процесу сушіння нативних та попередньо нагрітих у киплячій воді до 95° С тканин картоплі (рис. 5.9).

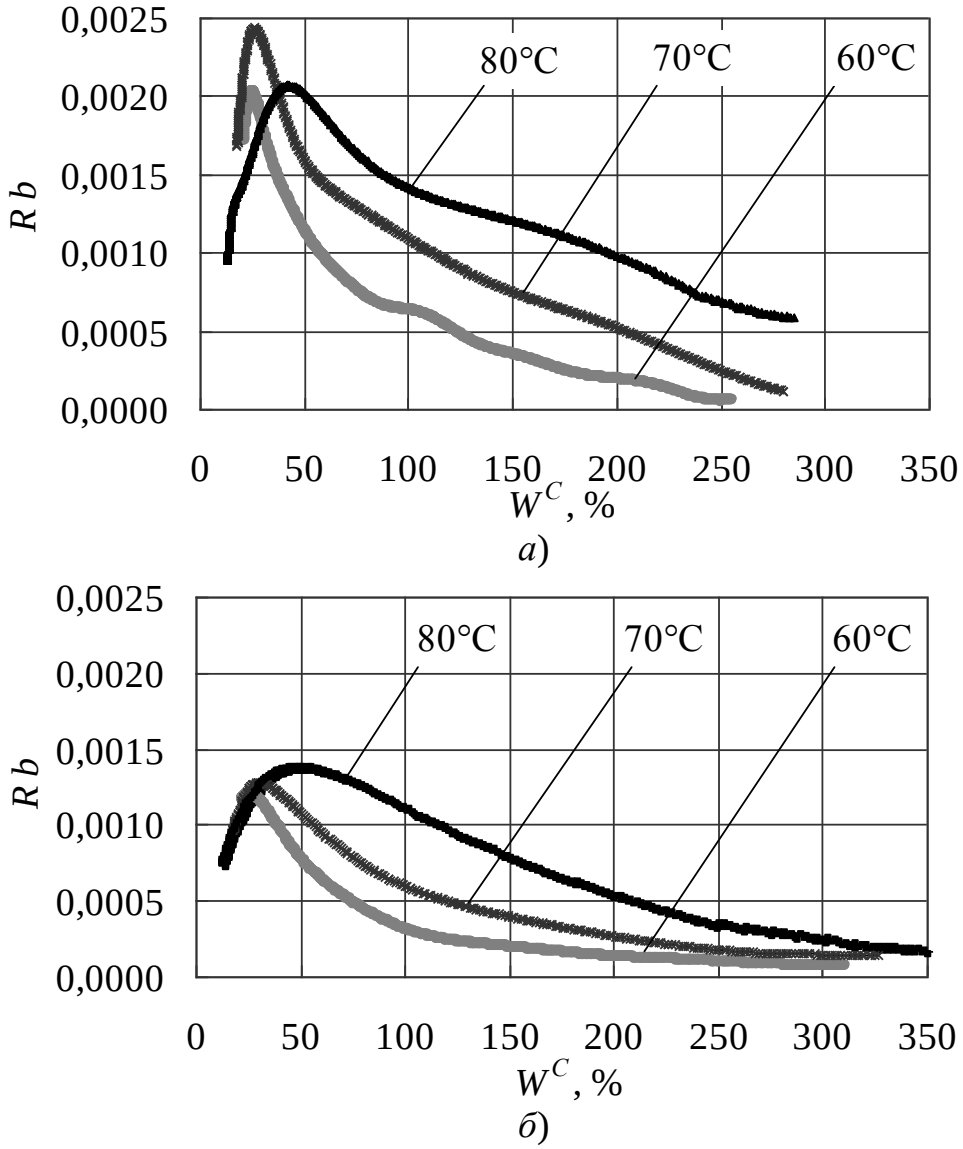


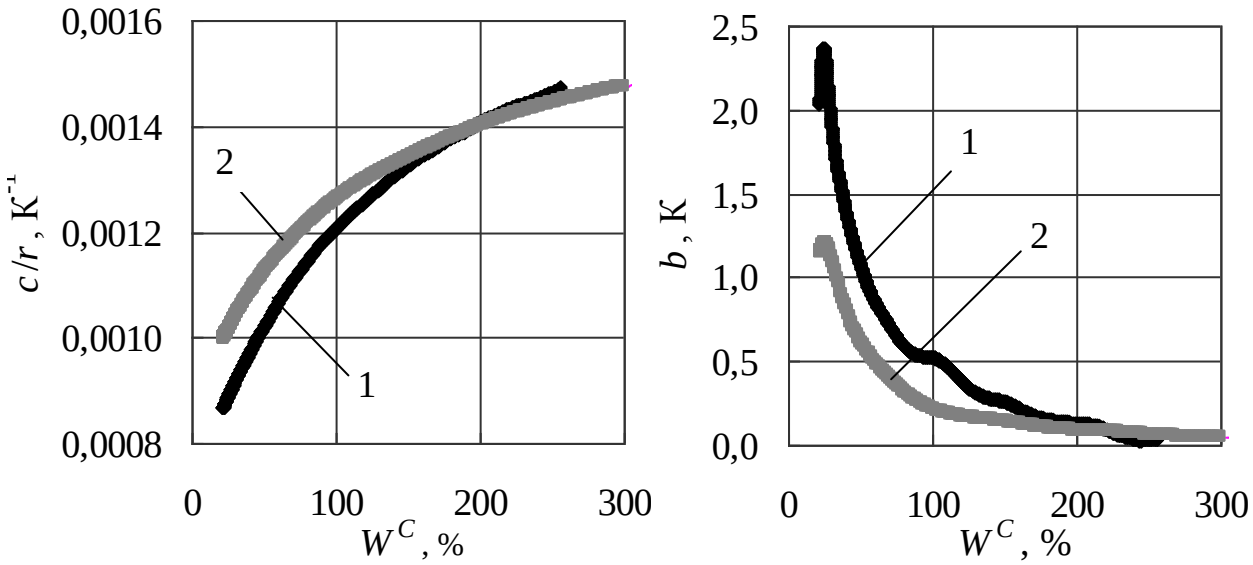
Рис. 5.9. Зміна критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння нативних (*а*) та гідротермічно оброблених (*б*) паренхімних тканин картоплі при різних температурах, вологовмісті повітря 3 г/кг сух. і швидкості 0,4 см/с.

.

Поточні значення критерію *Rb* ефективності сушіння попередньо термооброблених тканин картоплі (рис. 5.9 *б*) приблизно на 40% менші, ніж поточні значення критерію *Rb* ефективності сушіння нативних тканин картоплі (рис. 5.9 *а*). Також, після термообробки зникає крутий під'їм критерію *Rb* на ділянці зменшення вологості тканин від 120 до 50 % абсолютних. Але, при зменшенні на 40% критерію *Rb* ефективності сушіння нативних тканин картоплі з рис. 5.8 *а* та зникненні його підйому на ділянці зменшення вологості тканин картоплі від 120 до 50 %, його значення цілком вкладуться поміж кривими значень кри-

терію *Rb* ефективності сушіння тканин яблука та верби. Тобто зростання критерію *Rb* ефективності сушіння нативних тканин картоплі більш значне, ніж при сушінні яблука та верби, дійсно обумовлене процесом клейстеризації крохмалю.

Під час попередньої гідротермічної обробки відбуваються складні фізичні, фізико-хімічні та біохімічні перетворення тканин: інактивуються ферменти, клітини набухають, протоплазма коагулює і відстає від клітинних оболонок. Бланшування картоплі призводить до часткової або повної клейстеризації крохмалю. Все це призводить до змін у складі води в тканинах і, як наслідок, до змін їх теплоємності і теплоти випаровування вологи (розд. 3). Відповідно змінюється їх співвідношення і характер тепловологообміну в тканинах (рис. 5.10).



а) *б*)

Рис. 5.10. Зміна множників *c*/*r* (а) та *b* (б) критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння паренхімних тканин картоплі (при 60° С, вологовмісті повітря 3 г/кг сух. і швидкості 0,4 см/с).

1 – нативні, 2 – гідротермічно оброблені.

Не зважаючи на загальне зростання співвідношення теплоємності бланшованих тканин картоплі до теплоти випаровування з них вологи *c*/*r* (рис. 5.10. *а*), температурний коефіцієнт їх сушіння *b* для обрахованого діапазону абсолютної вологості загалом зменшується (рис. 5.10. *б*). В підсумку, критерій *Rb* ефективності сушіння бланшованих тканин картоплі зменшився за абсолютною

величиною. Це означає, що, за критерієм *Rb,* сушіння бланшованої картоплі є більш енергетично вигідним. Оскільки, до того ж, відбулось суттєве зменшення часу сушіння, режим попереднього бланшування картоплі є рекомендованим при промисловому виробництві картопляних чіпсів та порошку.

Дослідження впливу попереднього гігротермічного прогріву паренхімних тканин яблука до 95° С за допомогою насиченої пари на оптимізаційний критерій їх сушіння показало схожі результати (рис. 5.11).

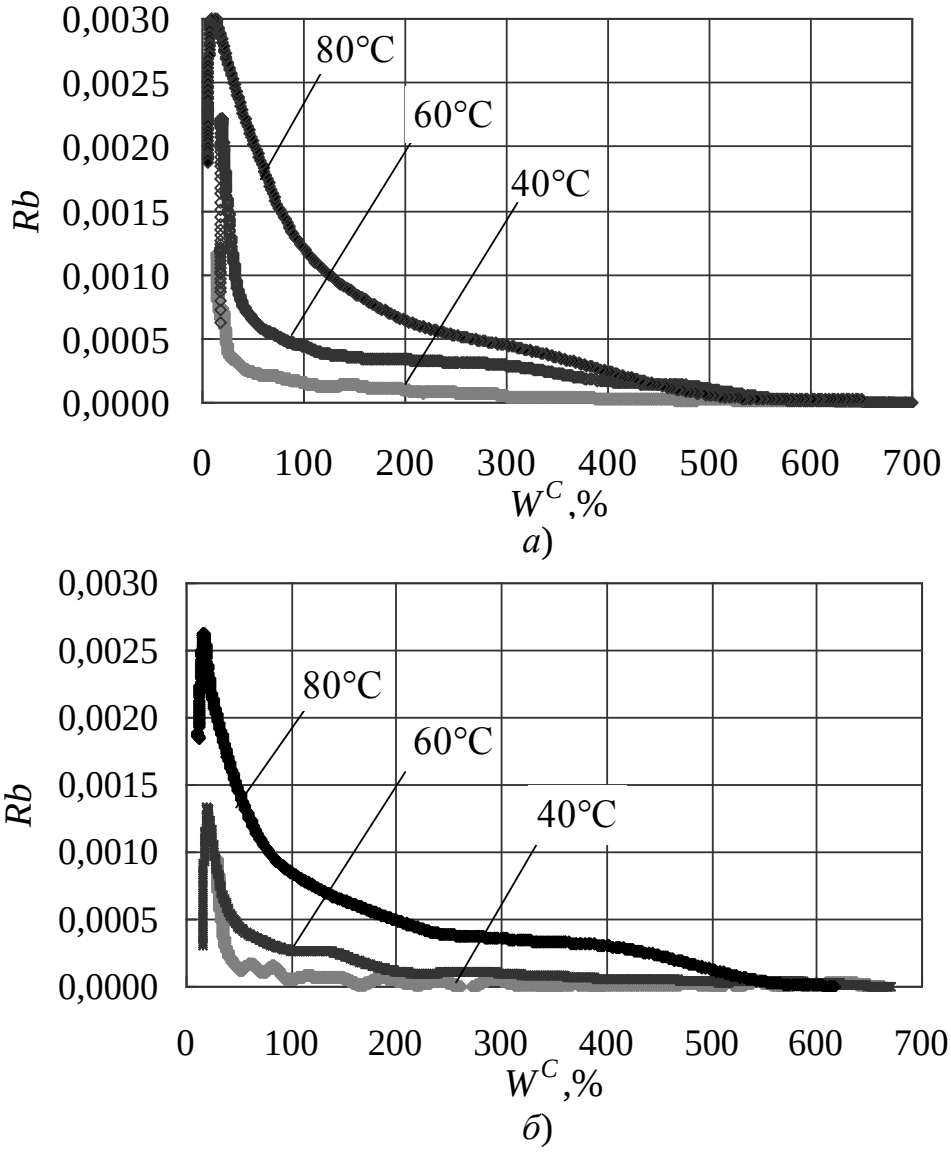


Рис. 5.11. Зміна критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння нативних (*а*) та гігротермічно оброблених (*б*) паренхімних тканин яблука при різних температурах, вологовмісті повітря 3 г/кг сух. і швидкості 0,4 см/с.

Після попередньої обробки парою відбулося загальне зменшення як співвідношення *c*/*r* (рис. 5.12 *а*), так і температурного коефіцієнту сушки *b* (рис. 5.12 *б*). В підсумку, критерій *Rb* для сушіння гігротермично оброблених тканин яблука зменшився приблизно на 17 % за абсолютною величиною, порівняно з сушінням нативних тканин. Це означає, що сушіння термооброблених тканин яблука є більш оптимальним за співвідношенням у витраті енергії на нагрів матеріалу к витратам на випаровування вологи. Але оскільки, при цьому, відбулось суттєве (на ~ 40%) зростання часу сушіння, що потребує додаткових витрат на підтримання процесу, режим попередньої гігротермічної обробки паренхімних тканин яблука не є рекомендованим при їх промисловому сушінні.

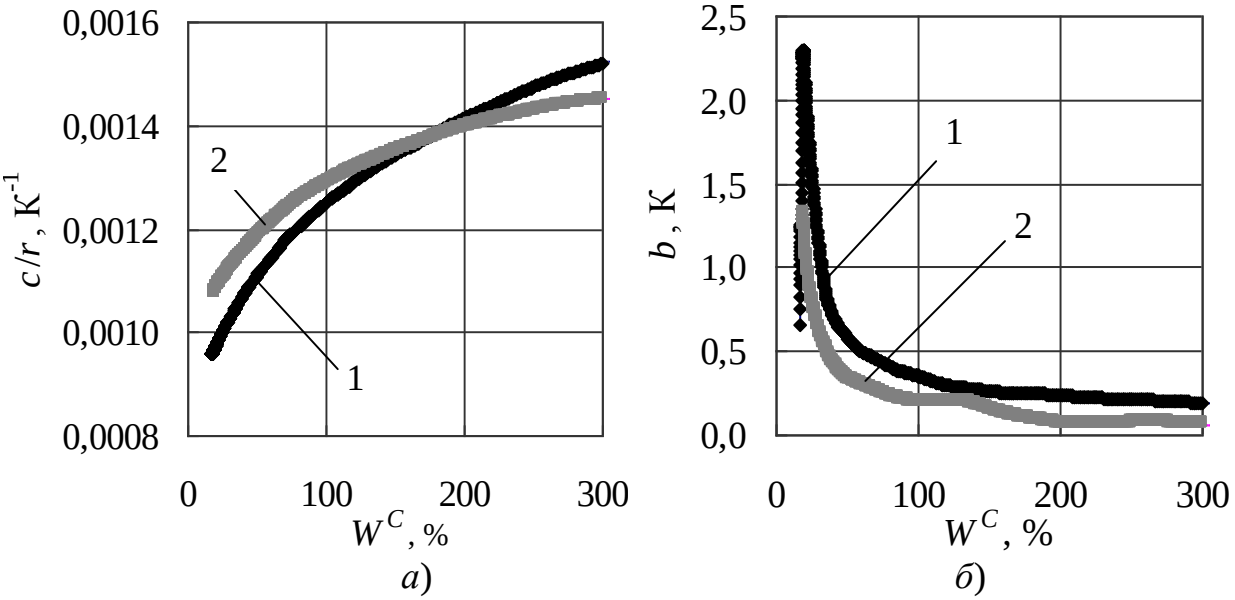
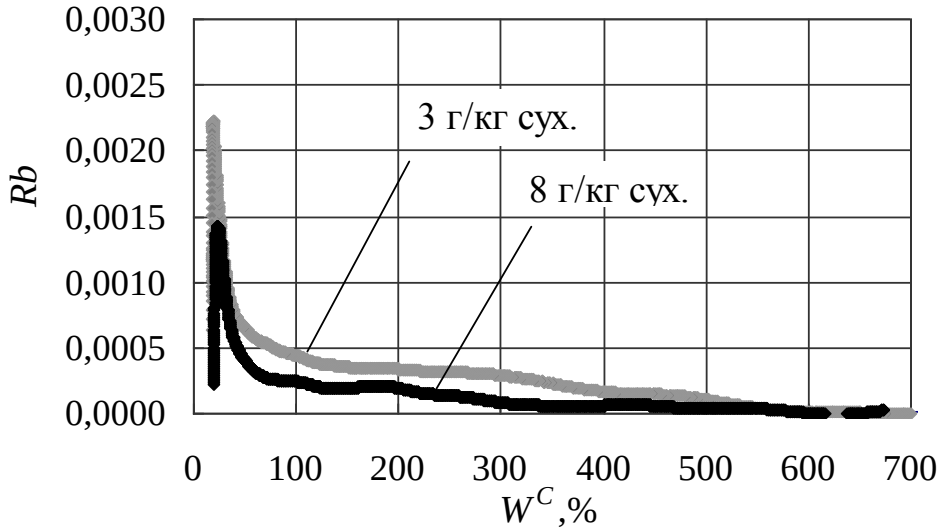


Рис. 5.12. Зміна множників *c*/*r* (а) та *b* (б) критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння паренхімних тканин яблука (при 60° С, вологовмісті повітря 3 г/кг сух. і швидкості 0,4 см/с).

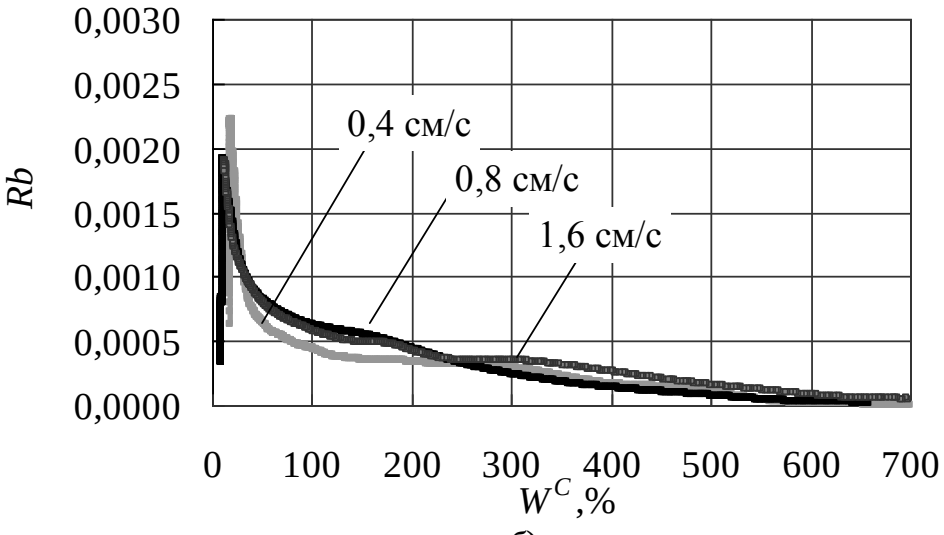
1 – нативні, 2 – гігротермічно оброблені.

З аналізу рис. 5.9 та 5.11 можна зробити додатковий висновок про значну залежність критерію *Rb* від температури сушіння. Перевірка залежності значення критерію *Rb* від вологовмісту повітря на прикладі сушіння тканин яблука (рис. 5.13 *а*) показала її відсутність на початку процесу та 40%-не зростання критерію *Rb* наприкінці, при зміні вологовмісту повітря від 8 до 3 г/кг сух. Пе-

ревірка залежності значення критерію *Rb* від швидкості продування повітря (рис. 5.13 *б*) показала практичну її відсутність в дослідженому діапазоні зміни. Ці результати ілюструють взаємозв'язок між процесами переносу вологи та теплоти всередині рослинних тканин при їх конвективно-кондуктивному сушінні.



а)



б)

Рис. 5.13. Зміна критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння нативних паренхімних тканин яблука при 60° С та зміні вологовмісту повітря (*а*) і швидкості його продування (*б*).

Загальний аналіз зміни значень критерію *Rb* під час конвективно-кондуктивного сушіння рослинних тканин всередині теплового блоку ДМКИ-01 показує, що вони на порядок менші отриманих при чисто конвективному підводі теплоти [1, 162-164]. Це обумовлено тим, що основна частка теплоти, яка

витрачається на випаровування вологи, тут підводиться кондуктивно від калориметричної платформи, нагрітої до температури сушіння. Тому температура поверхні зразка під час сушіння вища, ніж температура мокрого термометру, навіть в періоді постійної швидкості сушіння [1]. Отримані результати показують що, за критерієм *Rb,* конвективно-кондуктивне сушіння рослинних тканин в 10 разів ефективніше, ніж чисто конвективне.

Також, у підсумку, можна сказати, що за критерієм *Rb* найбільш ефективним серед досліджених процесів сушіння рослинних тканин є конвективно-кондуктивне сушіння деревовидних тканин пагонів верби. Воно приблизно у 2 рази ефективніше за сушіння паренхімних тканин яблука та картоплі, яке ускладнене додатковим тепловологообміном, через необхідність видалення води з гідратних оболонок розчинних вуглеводів, на які багатий їх сік.

Висновки до розділу 5

1. Хімічний склад рослинних тканин через різну гідратацію їх компонентів впливає на стан води, теплоту її випаровування та теплоємність тканин.

2. Хід видалення зв’язаної води з рослинних тканин корелює зі зміною ступеня гідратації їх компонентів.

3. Характер спадання швидкості сушіння корелює з характером зростанням теплоти випаровування води з рослинних тканин через зростання частки зв’язаної води у волозі, яка видаляється.

4. Характерний вплив на кінетику сушіння рослинних тканин, крім таких традиційно взятих до уваги характеристик фізичної структури як загальна пористість, диференціальна функція розподілу пор за радіусам та її зміна через деформування матеріалу при зневодненні, має хімічній склад тканин.

5. Розчинні речовини рослинного соку з високим ступенем гідратації впливають на кінетику сушіння рослинних тканин задовго до досягнення ними межі гігроскопічності. Видалення води, адсорбованої нерозчинними речовинами, впливає на кінетику сушіння після досягнення рослинними тканинами межі гігроскопічності.

6. Отримані експериментальні дані щодо зміни теплоємності та теплоти випаровування води з різних рослинних тканин під час їх зневоднення, разом з даними кінетики сушіння та температури матеріалу під час конвективно-кондуктивного сушіння всередині теплового блоку ДМКИ-01, дозволили розрахувати критерій Ребіндера теплової ефективності сушіння нативних та піддaних попередній термообробці рослинних тканин.

7. Значення критерію Ребіндера теплової ефективності конвективно-кондуктивного сушіння сушінні в тепловому блоці ДМКИ-01 пагонів верби, які отримані з використанням експериментальних та довідникових даних щодо теплоємності та теплоти випаровування води, відрізняються мало.

8. Значення критерію Ребіндера теплової ефективності конвективно-кондуктивного сушіння сушінні в тепловому блоці ДМКИ-01 паренхімних тканин яблука та картоплі, які отримані з використанням експериментальних та довідникових даних щодо теплоємності та теплоти випаровування, трохи відрізняються на початку процесу сушіння та майже у 2 рази наприкінці. Ця різниця обумовлена впливом розчинних цукрів та крохмалю на теплоту випаровування води та склопереходу на теплоємність тканин.

9. За критерієм Ребіндера найбільш ефективним серед досліджених є процес конвективно-кондуктивного сушіння пагонів верби. Він приблизно у 2 рази ефективніший за процеси сушіння паренхімних тканин яблука та картоплі, які ускладнено додатковим тепловологообміном, через необхідність видалення значних об’ємів води з гідратних оболонок розчинених в їх соку цукрів.

10. Процес попередньої термообробки рослинних тканин призвів до зменшення за абсолютною величиною критерію Ребіндера ефективності їх сушіння завдяки зміні характеру тепловологообміну в термооброблених тканинах через зміну у співвідношенні вільної та зв’язаної води в тканинах і, як наслідок, зміну їх теплоємності і теплоти випаровування з них вологи.

11. За критерієм Ребіндера конвективно-кондуктивне сушіння рослинних тканин на порядок ефективніше, ніж чисто конвективне.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [95, 105, 107, 123, 125-127, 129-131, 165].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В результаті дослідження методом диференціальної сканувальної калориметрії стану води в рослинних тканинах **вперше** встановлено характер і ступінь впливу на нього різниці в хімічному складі тканин, попередньої термообробки тканин та процесу сушіння тканин. Виявлено, що найвищий питомий вміст води, зв’язаної з сухими речовинами, мають рослини з високим вмістом цукрів, та що термічна обробка здатна призвести до зміни вмісту зв’язаної води в тканинах. Підтверджено факт зменшення питомого вмісту зв’язаної води в тканинах яблука, гарбуза, моркви, столового буряку, картоплі та пагонів верби при видаленні вільної.

2. Прямими вимірами в калориметрі випаровування **вперше** отримано експериментальні залежності зміни теплоти випаровування води з рослинних тканин різного хімічного складу, нативних та підданих попередній термообробці, від їх поточної вологості в процесі сушіння. Встановлено, що перевищення значень питомої теплоти випаровування води з рослинних тканин над теплотою випаровування чистої води з вільної поверхні починається вже на початкових етапах сушіння, відповідно до зменшення питомого вмісту зв’язаної води в них, і на момент видалення гігроскопічної вологи може сягати 10%. Тоді як перевищення загальних витрат теплоти над витратами на пароутворення чистої води складає на цей момент 6% для бланшованої картоплі, 5,6% для яблука та 1% для пагонів верби.

3. В результаті калориметричних досліджень методом покрокового сканування **вперше** отримано аналітичну залежність питомої теплоємності вологих паренхімних тканин яблука та деревовидних тканин однорічних пагонів верби від двох характеристик (температури та вологості) в широких діапазонах їх зміни, Значно уточнено аналітичні залежності для питомої теплоємності вологих паренхімних тканин картоплі. При дослідженні питомої теплоємності маловологих паренхімних тканин яблука (0…4,3%) і порошків коренеплодів столового буряку та моркви товарної вологості в позитивній області температур за-

фіксовано фазовий перехід 2 роду (склування), обумовлений взаємодією сухих речовин рослинних тканин з водою, яка виконує роль пластифікатора. При дослідженні паренхімних тканин картоплі, які не було піддано попередньої термообробці, **вперше** виявлено зсув температури початку клейстеризації крохмалю в область більш високих температур при зменшенні відносної вологості тканин з 81 до 52%.

4. Експериментально встановлено, що попередня термообробка, через руйнування нативних структур та фазові перетворення в рослинних тканинах, здатна призвести до зміни стану води в них: як до переходу частини зв'язаної води у вільну (обробка паренхімних тканин гарбуза), так і до зростання вмісту зв'язаної води (обробка паренхімних тканин картоплі), – що відбивається на питомій теплоті її випаровування. Руйнування нативних структур призводить, також, до збільшення питомої теплоємності сухих рослинних тканин з відповідним збільшенням теплоємності вологих.

5. Отримані експериментальні дані щодо стану води в рослинних тканинах та питомої теплоти її випаровування задовільно узгоджуються з відповідними теоретичними та напівемпіричними розрахунками. **Вперше** експериментально доведено порушення правила адитивності для питомої теплоємності вологих рослинних тканин через синергетичний ефект, обумовленій специфікою взаємодії води с компонентами сухих речовин рослин. Застосування правила адитивності для розрахунку теплоємності вологих рослинних тканин вносить в результат похибку, яка зростає зі зменшенням вологості тканин.

6. Комплексне вивчення стану води та теплоти її випаровування при сушінні рослинних матеріалів показало, що питомий вміст зв'язаної води, питома теплота її випаровування і їх зміни в умовах сушіння визначаються гідратаційною спроможністю компонентів сухих речовин рослинних тканин та її зміною в умовах сушіння. Встановлено відповідність зміни кінетики сушіння рослинних тканин динаміці зміни стану води в них та енергетиці їх зневоднення. **Уточнено** механізм і послідовність видалення води з рослинних тканин під час сушіння.

7. Встановлено, що за критерієм Ребіндера теплова ефективність конвективно-кондуктивного сушіння рослинних тканин збільшується відповідно до зменшення кількості води, яку вони здатні зв’язати. Значення критерію Ребіндера, розраховані з використанням експериментальних та довідникових даних щодо питомої теплоємності тканин та теплоти випаровування води, практично співпадають для пагонів верби та значно відрізняються для паренхімних тканин яблука і картоплі, де на теплоту випаровування впливає водоутримання цукрів та крохмалю, а на теплоємність – взаємодія сухих речовин з водою. Попередня термообробка призвела до збільшення теплової ефективності сушіння рослинних тканин через зміну як їх теплофізичних властивостей, так і інтенсивності тепловологообміну в них.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лыков А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.

2. Физиология растений. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: конспект лекций / [В. М. Гольд, Н. А. Гаевский, Т. И. Голованова и др.]; рук. творч. коллектива В. М. Гольд. – 2 Мб. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – (Физиология растений : УМКД № 165-2007). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : Intel Pentium; 512 Мб оперативной памяти; 2 Мб свободного дискового пространства; Windows 2000 SP 4; XP SP 2; Vista; Adobe Reader 7. – Название с экрана.

3. Вода в пищевых продуктах / [Ф. Фрэнкс, А. Саджетт, Х. Хаузер и др.]; под ред. Р.Б. Докуорта; пер. с англ. – М.: Пищ. промышленность, 1980. – 376 с.

4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф.Д. Овчаренко – К.: Издательство АН УССР, 1921. – 291 с.

5. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 ^{o}C / [К. А. Анджелл, М.Г. Скитс, С.А.Райс и др.]; под ред. Ф. Франкса; пер. с англ. З.В. Линевич. – К.: Наукова думка, 1985. – 387 с.

6. Симатос Д. Применение дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при изучении воды в пищевых продуктах / Д. Симатос, М. Фоур, И. Бонжур, М. Коуч // Вода в пищевых продуктах / [Ф. Фрэнкс, А. Саджетт, Х. Хаузер и др.]; под ред. Р.Б. Докуорта; пер. с англ. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 156-170.

7. Деодар С. Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии / С. Деодар, Ф. Лунср // Вода в полимерах / [С. Роуленд, И. Кунц мл, Ф. Стиллинджер и др.]; под ред. С. Роуленда; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – С. 273–287.

8. Ребиндер П. А. О формах связи влаги с материалом в процессе сушки / П. А. Ребиндер // Труды Всесоюзного совещания по интенсификации процессов и улучшению качества материалов. – М.: Профиздат, 1958. – С.14-15.

9. Гинзбург А. С. Основы теории и техники сушки пищевых продуктов / А. С. Гинзбург. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 528 с.

10. Кикоин А.К. Молекулярная физика: учебник [для студентов высших учебных заведений] / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

11. Физиология растений: онлайн-энциклопедия. Сайт fizrast.ru. (в материале изложены труды Н.И. Якуниной и Е.Ю. Бахтенко). – Режим доступа: http://fizrast.ru/vodniy-obmen.html .

12. Якунина Н.И. Физиология растений: учебник [для студентов высших учебных заведений] / Н.И. Якунина, Е.Ю. Бахтенко. – М.: Владос, 2004. – 463 с.

13. Физиология растений: учебник [для студентов высших учебных заведений] / [Н.Д. Алехина, Ю.В.Балнокин, В.Ф. Гавриленко [и др.]; под ред. И.П. Ермакова. – М.: Academia, 2005. – 640 с.

14. Мосин О.В. Способность воды к растворению. Сайт o8ode.ru. (материал предоставлен для публикации на o8ode.ru автором). – Режим доступа: http://www.o8ode.ru/article/water/.

15. Исаков В.Т. Естественное и искусственное структурирование воды. Сайт o8ode.ru. (материал предоставлен для публикации на o8ode.ru автором). – Режим доступа: http://www.o8ode.ru/article/learn/water_structure.htm

16. Фрэнкс Ф. Вода, лед и растворы простых молекул / Ф. Фрэнкс // Вода в пищевых продуктах / [Ф. Фрэнкс, А. Саджетт, Х. Хаузер и др.]; под ред. Р.Б. Докуорта; пер. с англ. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 14-32.

17. Згурський А.В. Перерозподіл пектинових речовин в овочевій сировині при виробництві морозива / А.В. Згурський, Г.Є. Поліщук, І.О. Кропивницька // Харчова промисловість. – 2011. – № 10. – С. 50-55.

18. Вінтонів І. С. Деревинознавство : навч. посібник / І. С. Вінтонів, І. М. Сопушинський, А. Тайшнігер. – Львів: РВВ УкрДЛТУ, 2005. – 252 с.

19. Птичкин И.И., Птичкина Н.М. Пищевые полисахариды: структурные уровни и функциональность. – Саратов: Типография №6, 2012. – 96 с.

20. Бушуев Ю.Г. Влияние размера сфер фиксированной жесткости на структурно-энергетические характеристики гидрофобной гидратации / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева, В.П. Королев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2008. - № 9. – С. 1-10.

21. Nelson D.L. Lehninger Principles of Biochemistry / D. L. Nelson, M. M. Cox. – [4th Edition]. – USA: W.H. Freeman, 2004. – 1130 s.

22. Саджет А. Взаимодействие воды с углеводами / А. Саджет // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – С. 32-44.

23. Kuntz I. D. Hydration of Macromolecules. III. Hydration of Polypeptides // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V.93. – P. 514-516.

24. Керил М. Физико-химическая модификация состояния воды в пищевых продуктах / М. Керил // Вода в пищевых продуктах / [Ф. Фрэнкс, А. Саджетт, Х. Хаузер и др.]; под ред. Р.Б. Докуорта; пер. с англ. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 352-368.

25. Химический состав пищевых продуктов : справочные таблицы : в 2 кн. / Под ред. проф., д-ра техн. наук И.М. Скурихина и проф., д-ра мед. наук М.Н. Волгарева. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Агропромиздат, 1987. – Кн. 2. Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов. – 360 с.

26. Гупало О. П. Хімія деревини : навч. посібник / О. П. Гупало, О. П. Тушницький. – [2-ге вид., випр. і доп.]. – К.: Знання, 2008. – 276 с.

27. Давыдова Е. О. Воздействие низких температур на состояние свекловичной ткани и ее основных компонентов при хранении сахарной свеклы: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.05 / Давыдова Елена Орестовна; Институт технической теплофизики НАН Украины. – К., 1992. – 172 с.

28. Sci M. M. Apparent heat capacities, initial melting points and heats of melting of frozen fruits measured by differential scanning calorimetry / M. M. Sci, A. M. Figueiredo, A. Correa, A. M. Serena // Rev. Esp. cienc. y tecnol. alim. – 1994. – V. 34, N 2. – S. 202-209.

29. Танчев Ст. Съдържание на свързана вода в някои хранителни продукти и някои техна съставки / Ст. Танчев, Н. Раев, А. Костов // Висш. инст. хранит. и вкус. пром. (Пловдив). – 1993. – Т. 41, № 1. – С. 319-325.

30. Гелашвили Є. Д. Динамика содержания связанной воды в косточковых плодах / Є. Д. Гелашвили, И. Н. Вайчешвили, Г. Н. Кашлаури, Н.Н. Шара-

шенидзе, Р. В. Милорава // Пищевая промышленность (Москва). – 1991. – № 9. – С. 76.

31. Borompichaichartkul C. Nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI) studies of corn at subzero temperatures / C. Borompichaichartkul, G. Moran, G. Srzednicki, W. S. Price // J. Food Eng. – 2005. – V.69, N 2. – S. 199-205.

32. Михайлик В.А. Исследование состояния воды в сахаросодержащем растительном сырье при его обезвоживании / В.А. Михайлик, Е.О. Давыдова // Промышленная теплотехника. – 2000. – Т. 22, № 5-6. – С. 50-54.

33. Гришин М.А. Эффект динамического структурирования влаги в процессе сушки / М.А. Гришин, Н.И. Погожих, В.А. Потапов // Промышленная теплотехника. – 2001. – Т. 23, №. 4-5. – С. 100-105.

34. Врублевская В. И. Моделирование гигроскопичности древесины на молекулярном уровне и обоснование качественной СВЧ-сушки / В.И. Врублевская, А.Б. Невзорова, В.О. Матусевич // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов: материалы междунар. н.-т. семинара, 11-13 мая 2010 г. – Воронеж: ВГЛТА, 2010. – С. 349-359.

35. Михайлик В.А. Экспериментальное исследование гидратации сахарозы / В.А. Михайлик // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2006. – Вип.28, т.2. – С. 370-374.

36. Михайлик В. А. Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии / В. А. Михайлик, Е. О. Давыдова, В. В. Манк // Термодинамика органических соединений (Горький). – 1989. – С. 76–80.

37. Михайлик В.А. Дослідження гідратації D-глюкози та D-фруктози / В.А. Михайлик, О.О. Давидова, В.В. Манк // Проблеми та перспективи створення і впровадження нових ресурсо- та енергоощадних технологій, обладнання в галузях харчової і переробної промисловості : матеріали VI міжнародн. наук.-техн. конф., 19–21 жовт. 1999 р. : у 3 ч. – К.: УДУХТ, 2000. – Ч.1. – С. 106.

38. Михайлик В.А. Применение термических методов исследования в решении научных и производственных задач энергоэффективности / В.А. Михайлик // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2007. – Вип. 31, т.1. – С. 170–177.

39. Михайлик В.А. Особенности поведения растворов сахаров при обезвоживании / В.А. Михайлик // Современные энергосберегающие тепловые технологии. СЭТТ–2008: труды III междунар. науч.-практ. конф., 16–20 сент. 2008 г.: в 2 т. – Москва–Тамбов, 2008. – Т. 1. – С.240-242.

40. Грабовська О.В. Дослідження стану води в крохмальних суспензіях та клейстерах / О.В. Грабовська, О.С. Парняков, В.А. Михайлик // Наукові праці ОНАХТ. – 2007. – Вип. 31, т.1. – С. 76-79.

41. Грабовская Е.В. Исследование влияния гидратации на структурообразующие свойства крахмала и его производных / Е.В. Грабовская, В.А. Михайлик // Сахар-2008. Совершенствование технологий переработки сырья для сахарной промышленности, освоение новых видов оборудования и компьютеризации производства, повышения качества: материалы конф.: в 2 ч. – М., 2008. – Ч. 2. – С. 70-75.

42. Пасынский А. Г. Сольватация неэлектролитов и сжимаемость их растворов / А. Г. Пасынский // ЖФХ. – 1946. – Т. 20, № 9. – С. 981-994.

43. Буравлева В.И. К вопросу о гидратации сахаров / В.И. Буравлева, А.В. Зубченко, А.Я. Олейникова // Известия вузов. Пищевая технология. – 1977. – №5. – С.129–131.

44. Харин С. Е. Степень гидратации сахарозы в водно-сахарных растворах / С. Е. Харин, Г. С. Сорокина, Л. Л. Книга // Известия вузов. Пищевая технология. – 1973. – № 4. – С.75-77.

45. Михайлик В. А. Калориметрические исследования сахаров и сахаросодержащих материалов / В.А. Михайлик // Промышленная теплотехника. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 25-31.

46. Потапов В.А. Кинетика сушки: анализ и управление процессом: монография / В.А. Потапов – Харьков: ХГУПТ, 2009. – 250 с.

47. Потапов В.А. Модель поведения влаги в процессах сушки / В.А. Потапов, Н.И. Погожих // Промышленная теплотехника. – 2003. – Т. 25, приложение к № 4. – С. 423-425.

48. Сороковая Н. Н. Моделирование тепло- и массопереноса при обезвоживании пористых тел с целью оптимизации процесса сушки: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.06 – техническая теплофизика и промышленная теплоенергетика / Сороковая Наталия Николаевна; Институт технической теплофизики НАН Украины. – К., 2003. – 170 с.

49. Флауменбаум Б.Л. Основы консервирования пищевых продуктов: учебник [для студентов высших учебных заведений] / Б.Л. Флауменбаум. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 272 с.

50. Технология продукции общественного питания: учебник [для студентов высших учебных заведений]: в 2-х т. / Под ред. д-ра техн. наук, проф. А.С. Ратушного. – М.: Мир, 2003. – Т.1. Физико-химические процессы, протекающие в пищевых продуктах при их кулинарной обработке. – 351 с.

51. Krajayklang M. Acceleration of the drying rotes of paprika fruit with drying oil and cutting / Mayuree Krajayklang, Andreas Klieber, Peter K. Dry // Int. J. Food Sci. and Technol. – 2001. – 36, №2. – S. 207-214.

52. Сушеные овощи и фрукты / [Воскобойников В.А., Гуляев В.Н., Кац З.А., Попов О.А.] / Под ред. В.Н.Гуляева. – М.: Пищ. пром-ть, 1980. - 190с.

53. Заболоцкий Р.В. Новое в технике и технологии сушки овощей / Р.В. Заболоцкий, Р.Я. Грановская. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1970. – 70 с.

54. Freeters R.F. Pectin esterase activity, pectin methylation and texture changes during storage of blanched cucumber slices / R.F. Mc Freeters, H.P. Fleming, R.L Thompson // J. Food Sci. – 1985. – 50, № 1. – S. 201-205, 219.

55. Алешина А.М. Влияние свойств продукта на продолжительность тепловой обработки белокочанной капусты / А.М. Алешина, Л.И. Николаева // Известия вузов СССР. Пищевая технология. – 1976. – № 2. – С. 87-90.

56. Raja K.C.M., Ramakrishnia S.V. Compositional and pasting characteristics of plain-dried and parboiled cassava // Food Chem. – 1990. – 38, №2. – S. 79-88.

57. Nageli von K.W. Pflanzenphysiologische Untersuchungen. Part 2. Die Stärkekörner / Von K.W. Nageli, K.E. Kramer // Firidrich Schultheft Press. – Zürich, 1858. – P.472-504.

58. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии: Т.1 / А. Е. Чичибабин. – М.: Книга по требованию, 1954. – 804 с.

59. Киселева Т.Ф. Теоретические основы консервирования: учебное пособие / Т.Ф. Киселева. – Кемерово: КемТИПП, 2008. – 183 с.

60. Калашников Г. В. Развитие процессов влаготепловой обработки пищевого растительного сырья: дис. ... докт. техн. наук: 05.18.12: в 2-х т. / Калашников Геннадий Владиславович; Воронежская государственная технологическая академия. – Воронеж, 2004. – Т.1. – 365 с.

61. Столяров Е.А. Расчет физико-химических свойств жидкостей / Е.А. Столяров, Н.Г. Орлова. – М.: Химия, 1974. – 112 с.

62. Раичков Г. Теплофизични характеристики на ябълков концентрат / Г. Раичков, Г. Кименов // Научни трудове Висш. инст. хранит. и вкус. пром. (Пловдив). – 1983. – Т. 30, № 1. – С. 309-314.

63. Михайлик В.А. Теплоемкость сахарной свеклы / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снежкин // Сахар. – 2002. – №4. – С.38-39.

64. Гинзбург А.С. Теплофизические характеристики картофеля, овощей и плодов / А.С. Гинзбург, М.А. Громов. – М.: Агропромиздат, 1987. – 270 с.

65. Pohlman W. Taschenbuch für Kältetechnik / W. Pohlman. – Hamburg, 1965. – 596 c.

66. Short B.F. The specific heat of Foodstuffs / B.F. Short // The University of Texas Publication. – 1944. – No. 4432. – P. 7-26.

67. Levin D.N. Plant handbook data / D.N. Levin // Food Engineering. – 1962. – No. 3. – P. 89-94.

68. Polley S.L. Compilation of thermal properties of Foods / S.L. Polley, O.P. Snyder, P.A. Kotnour // Food Technology. – 1980. – No. 11. – P. 76-94.

69. Heldman D.R. Food process Engineering / D.R. Heldman. – West-port, 1975. – 401 p.

70. Рютов Д.Г. Температура замерзания и удельная теплота плодов и овощей / Д.Г. Рютов, А.М. Веселова // Холодильная промышленность. – 1939. - №1. – С. 15-17.

71. Freehette R.J. Thermal Properties of the McIntosh Apple / R.J. Freehette, J.W. Zahradnik // Trans ASAE. – 1968. – No. 1. – P. 21-24, 27.

72. Жадан В.З. Теплофизические основы хранения сочного растительного сырья на пищевых предприятиях / В.З. Жадан. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 238 с.

73. Гегов Я. Теплофизически характеристики на плодове / Я. Гегов, В. Еленков // Научни трудове Институт по консервна промишленност (Пловдив). – 1977. – Т. 13. – С. 23-32.

74. Церевитинов Ф.В. Химия и товароведение свежих плодов и овощей / Ф.В. Цервитинов. – М.: Сельхозгиз, 1949. – 513 с.

75. Серговский П. С. Гидротермическая обработка и консервирование древесины / П. С. Серговский. – М.: Лесная промышленность, 1975. – 400 с.

76. Громов М.А. Теплофизические характеристики яблок и груш при консервировании компотов из них / М.А. Громов, А.М. Дибров // Консервная и овощесушильная промышленность. – 1979. – №1. – С. 34-36.

77. Baunack F. Einfluss verschiedener Trocknersysteme auf einige Eigenschalten der Stärke / F. Baunack // Die Stärke. – 1963. – N 8. – S. 13.

78. Снежкин Ю.Ф. Определение энергетических затрат при сушке коллоидных капиллярно-пористых материалов / Ю.Ф. Снежкин, Н.А. Дабижа, Р.А. Шапарь // Промышленная теплотехника. – 2003. – Т.25, приложение к №4. – С. 198-200.

79. Казанский В.М. Применение энергограмм сушки для анализа связи влаги с цементным каменем / В.М. Казанский // Инженерно-физический журнал. – 1963. – Т.VI, №1. – С. 97-100.

80. Казанский В.М. Удельные теплоты испарения влаги из дисперсных тел / В.М. Казанский // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – Т.146, №4. – С. 860-863.

81. Луцык Р.В. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов / Р.В. Луцык, Э.С. Малкин, И.И. Абаржи. – К.: Наукова думка, 1993. – 344 с.

82. Гинзбург А.С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А.С. Гинзбург, И.М. Савина. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.

83. Франкс Ф. Свойства водных растворов при температурах ниже 0°С / Ф. Франкс // Вода и водные растворы при температурах ниже 0°С / Под ред. Ф. Франкса; [пер. с англ.]. – Киев: Наукова думка, 1985. – С. 176–276.

84. Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Пущино: СКБ БП АН СССР, 1978. – 40 с.

85. Михайлик В. А. О ложных тепловых эффектах в сканирующей калориметрии влагосодержащих объектов / В. А. Михайлик. Е. О. Давыдова, В. В. Манк // Криобиология. –1990. – № 1. – С. 17–20.

86. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене [пер. с англ.]. – М.: Химия, 1990. – 176 с.

87. Топор Н. Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. П. Огородникова, Л. В. Мельчакова. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.

88. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения сухих веществ или влаги: ГОСТ 28561-90. – [Введен 1991-01-07]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 10 с.

89. Зайдель А.Н. Погрешности измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Л.: Наука, 1985. – 112 с.

90. Уєндландт У. Термические методы анализа / У. Уєндландт; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

91. Патент України № 84075 МПК G01 N25/26, G01 N25/28 / Калориметричний пристрій для визначення питомої теплоти випаровування вологи і органічних рідин з матеріалів / Снєжкін Ю.Ф., Декуша Л.В., Дубовікова Н.С.,

Грищенко Т.Г., Воробйов Л.Й., Боряк Л.А. – Заявка № а2006 13266 від 15.12.2006

92. Дубовикова Н.С. Теплометрический прибор синхронного термического анализа для определения удельной теплоты испарения / Н.С. Дубовикова, Ю.Ф. Снежкин, Л.В. Декуша, Л.И. Воробьев // Пром. теплотехника. – 2013, – Т. 35, № 2. – С. 87–95.

93. Декуша Л.В. Експериментальне визначення питомої теплоти випаровування / Л.В. Декуша, Ю.Ф. Снєжкін, Л.І. Воробйов, Н.В. Дмитренко, В.А. Михайлик, Л.А. Боряк, Н.С. Дубовікова // Коммунальная и промышленная теплоэнергетика (Теплообеспечение – 2009): VII междунар. конф., 5-9 окт. 2009 г.: материалы конф. – Киев, 2009 / Опубликовано: Промышленная теплотехника. – 2009. – Т.31, №7. – С. 90-91.

94. Дубовикова Н.С. Прибор синхронного термического анализа для определения удельной теплоты испарения / Н.С. Дубовикова, Ю.Ф Снежкин., Н.В. Дмитренко, Л.А. Боряк // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов: междунар. науч.-техн. семинар, 11-13 мая 2010 г.: матер. семинара. – Воронеж, 2010. – С. 529 – 531.

95. Снежкин Ю.Ф. Измерение теплоты испарения воды в процессе сушки растительного сырья / Ю.Ф. Снежкин, В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко, Л.В. Декуша, Л.Й. Воробьев, Н.С. Дубовикова, Л.А. Боряк // Современные энергосберегающие тепловые технологии (СЭТТ-2011): IV междунр. науч.-практ. конф., 20-23 сент. 2011 г.: труды конф. – Москва, 2011. – Т.1. – С. 394-397.

96. Декуша Л. Установка синхронного теплового аналізу для дослідження вологої сировини / Л. Декуша, Ю. Снєжкін, С. Іванов, Н. Дмитренко, Л. Воробйов, Т. Грищенко // Термографія і термометрія, метрологічне забезпечення вимірювань та випробувань (Системи – 2013): міжнар. наук.-техн. конф., 23-27 вересня 2013 р.: тези доп. – Львів, 2013. – С. 148.

97. Снежкин Ю.Ф. Установка синхронного теплового анализа ДМКИ-01 для исследования процесса сушки влажного сырья / Ю.Ф. Снежкин, С.А. Иванов, Н.В. Дмитренко, Л.В. Декуша, Л.И. Воробьев / Проблемы ресурсо- и энер-

госберегающих технологий в промышленности и АПК (ПРЭТ-2014) : междунар. науч.-техн. конф., 23-26 сентября 2014, Иваново, Россия : труды конф. : в 2 т. – Иваново: ИГХТУ, 2014. – Т.1. – С.34 -38.

98. Вайсбанд М.Д. Техника выполнения метрологических работ / М. Д. Вайсбанд, В. И. Проненко. – К.: Техніка, 1986. – 168 с.

99. Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: справочник [рек. гос. службой стандартных справочных данных. ГСССД Р-776-98] / А.А. Александров, Б.А. Григорьев. – М.: МЭИ, 1999. – 168 с.

100. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений: ГОСТ 8.207-76. - [Введен 1976-03-15]. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 10 с.

101. Вода дистиллированная. Технические условия: ГОСТ 6709-72. – [Введен 1974-01-01]. – М.: Стандартинформ, 2007. – 12 с.

102. Пластмаси. Диференціальна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплоємності: ДСТУ ISO 11357-4:2010. – [Введено 2010-12-28]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 8 с.

103. Химический состав пищевых продуктов : справочные таблицы : в 2 кн. / Под ред. проф., д-ра техн. наук И.М. Скурихина и проф., д-ра мед. наук М.Н. Волгарева. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Агропромиздат, 1987. – Кн.1: Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов. – 224 с.

104. Михайлик В. А. Влияние термического воздействия на состояние воды в растительных тканях / В.А. Михайлик, Н.В Дмитренко., Т.А. Михайлик // Промышленная теплотехника – 2007. – Т.29, №7. – С.212-217.

105. Снєжкін Ю.Ф. Динаміка зміни стану води в паренхімних тканинах рослин при сушінні / Ю.Ф. Снєжкін, В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т.33, №2. – С. 35-40.

106. Михайлик В. А. Исследование состояния воды в молодых побегах тополя, ивы и ольхи в процессе сушки / В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко // Современные энергосберегающие тепловые технологии. СЭТТ-2011 : IV между-

нар. науч.-практ. конференция, 20-23 сентября 2011, г. Москва : труды конф. : в 2 т.– Иваново: ВПО «ИГХТУ», 2011. – Т. 2. – С. 270–273.

107. Михайлик В. А. Связанная вода в древесине / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снєжкин, Н.В. Дмитренко // IV Минский международный форум по тепло- и массообмену, 10-13 сентября 2012 года, г. Минск : Тезисы докладов и сообщений. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова, 2012. . – Том 1, часть 2. С. 550–553.

108. Курс физической химии: в 2 т. / Под общ. ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я.И. Герасимова. – М.: Госхимиздат, 1963. – Том 1. – 624 с.

109. Никитина Л.М. Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергия связи влаги с материалами. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 176 с.

110. Загоруйко В. А. Определение влагосодержания гигроскопических грузов для их сохранной перевозки: справочник / В. А. Загоруйко, В. И. Кривошеев, А. Г. Слынько – М.: Транспорт, 1988. – 496 с.

111. Сушка древесины: справочник / Составители С. Алюшин, В. Березовский, П. Биллей и др. – К.: Тристан, 2004. – 448 с.

112. Гришин М.А. Эффект динамического структурирования влаги в процессе сушки / М.А. Гришин, Н.И. Погожих, В.А. Потапов // Промышленная теплотехника. – 2001. – Т. 23, № 4-5. – С. 100-105.

113. Сапронов А. Р. Красящие вещества и их влияние на качество Сахара / А. Р. Сапронов, Р. А. Колчева. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 348 с.

114. Дабіжа Н. О. Інтенсифікація процесу конвективного сушіння термолабільних матеріалів до низького залишкового вологовмісту: дис. … канд. техн. наук: 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика / Дабіжа Наталія Олександровна; Інститут технічної теплофізики НАН України. – К., 2013. – 197 с.

115. Гемицеллюлозы / М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников, Р. Г. Каткевич, Н. К. Черно. – Рига: Зинатне, 1991. – 488 с.

116. Шапарь Р.А. Особенности процесса сушки пектиносодержащих материалов / Р.А. Шапарь // Промышленная теплотехника. – 2006. – Т. 28, №. 3. – С. 25-28.

117. Шапар Р.О. Ресурсозберігаючі безвідходні технології комплексної переробки рослинної сировини / Шапар Р.О. // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2008. – Вип. 32, т.2. – С. 272-275.

118. Донченко Л.В. Технология пектинов и пектинопродуктов . – М.: Дели, 2000. – 255 с.

119. Бурич О. Сушка плодов и овощей / О. Бурич, Ф. Берки; пер. с венг. под ред. А.С. Гинзбурга. – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 280 с.

120. Брунауер С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауер; пер. с англ. под. ред. М.М. Дубинина;. – М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. – 768.

121. Потапов В.А. Структурно-енергетичний метод аналізу ізотерм сорбції-десорбції харчової сировини / В.А. Потапов // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства та торгівлі : Зб. наук. праць. – Харків, ХДУХТ, 2005. – вип.1. – С.313-322.

122. Дубовикова Н.С. Определение удельной теплоты испарения при сушке / Н.С. Дубовикова, Н.В. Дмитренко., Л.А. Боряк // Проблемы промышленной теплотехники: VII междунар. конф.: 23-27 мая 2011 г., Киев: тезисы конф. / Опубликовано: Промышленная теплотехника. – 2011. – Т.33, №7. – С. 140-141.

123. Дмитренко Н.В. Вивчення впливу стану води в харчових рослинних матеріалах на теплоту випаровування / Н.В. Дмитренко, Н.С. Дубовікова, Ю.Ф. Снєжкін, В.А. Михайлик, Л.В. Декуша, Л.І. Воробйов // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2011. – Вип. 40, т.2. – С. 71-75.

124. Снежкин Ю.Ф. Дослідження впливу паротермічної обробки паренхімних тканин яблук на кінетику сушіння та теплоту випаровування / Ю.Ф. Снежкин, В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко, Р. О. Шапарь // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2012. – Вип. 41, т.1. – С. 227-231.

125. Дмитренко Н.В. Влияние состояния воды в паренхимных тканях картофеля на удельную теплоту испарения [Электронный ресурс] / Н.В. Дмитренко, В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снежкин, Л.В. Декуша // Нестационарные энерго- и ресурсосберегающие процессы и оборудование (НЭРПО-2013) : III междунар. н.-т. конф. 23-26 сент. 2013 г., Москва, Россия: Расширенная версия сборника трудов конференции. – М.: МГОУ им. В.С.Черномырдина, 2013. [ISBN 978-5-7045-1354-4]

126. Снєжкін Ю.Ф. Експериментальне дослідження теплоти випаровування води з лози верби [Электронный ресурс] / Ю.Ф. Снєжкін, В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко, Л.В. Декуша, Л.І. Воробйов, С.О. Іванов // Проблемы промышленной теплотехники: VIII междунар. конф., 8-11 окт. 2013г., Киев, Украина : Тезисы докл.

127. Дмитренко Н.В. Дослідження впливу попередньої гігротермічної обробки на теплові характеристики та ефективність процесу сушіння паренхімних тканин картоплі / Н.В. Дмитренко, С.О. Іванов, Л.В. Декуша, Ю.Ф. Снежкин // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2014. – Вип. 45, т.2. – С. 162-166.

128. Никитенко Н. И. Динамика процессов тепломассопереноса, фазовых превращений и усадки при обезвоживании коллоидных капиллярно-пористых материалов / Н. И. Никитенко, Ю. Ф. Снежкин, Н. Н. Сороковая // Пром. теплотехника. – 2003. – Т. 25, № 3. – С. 56-66.

129. Дмитренко Н.В. Експериментальне визначення питомої теплоємності паренхімних тканин яблука / Н.В. Дмитренко, В.А. Михайлик // Удосконалення процесів і обладнання – запорука інноваційного розвитку харчової промисловості: міжнар. наук.-практ. конф., 10-11 квіт. 2012 р., Київ: матеріали доп. – К.: НУХТ, 2012. – С. 111-112.

130. Михайлик В.А. Изменение удельной теплоемкости паренхимных тканей яблок при обезвоживании / В.А. Михайлик, Н.В. Дмитренко, Ю.Ф. Снежкин // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т.87, №1. – С. 45-50.

131. Дмитренко Н.В. Дослідження теплофізичних характеристик пагонів верби за допомогою установки синхронного теплового аналізу / Н.В. Дмитренко, С.О. Іванов, Ю.Ф. Снєжкін, Л.В. Декуша // Промышленная теплотехника – 2015. – Т.37, №2. – С. 77-84.

132. Roos Y.H. Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry / Y.H. Roos // Journal of Food Science. – 1987. – Vol. 52(1). – P. 146–149.

133. Khalloufi S. Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders / S. Khalloufi, Y. El-Maslouhi, C. Ratti // Journal of Food Science. – 2000. – Vol. 65(5). – P. 842–848.

134. Wang H. Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried Chinese gooseberry / H. Wang, S. Zhang, G. Chen // Journal of Food Engineering. – 2008. – Vol. 84. – P. 307–312.

135. Moraga G. Water sorption isotherms and phase transitions in kiwifruit / G. Moraga, N. Marti'nez-Navarrete N., A. Chiralt // Journal of Food Engineering. – 2006. – Vol. 72. – P. 147–156.

136. Fabra M.J. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability / M.J. Fabra, P. Talens, G. Moraga, N. Marti'nez-Navarrete // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 90. – P. 52–58.

137. Mrad N.D. Moisture Sorption Isotherms, Thermodynamic Properties and Glass Transition of Pears and Apples / N.D. Mrad, C. Bonazzi, N. Boudhrioua, N. Kechaou, F. Courtois // Drying Technology. – 2012. – Vol. 30. – P. 1397–1406.

138. Goula A.M. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp / A.M. Goula, T.D. Karapantsios, D.S Achilias., K.G. Adamopoulos // Journal of Food Engineering. – 2008. – Vol. 85(1). – P. 73–83.

139. Снежкин Ю.Ф. Исследование адсорбционных характеристик коллоидных капиллярно-пористых материалов с целью определения режимов сушки / Ю.Ф. Снежкин, Н.А. Дабижа // Промышленная теплотехника. – 2000. – Т.22, №3. – С. 26-29.

140. Бернштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Бернштейн, В.М. Егоров. – Ленинград: Химия, 1990. – 256 с.

141. Михайлик В.А. Вплив режиму конвективного сушіння на кристалічність порошків з яблук та цукрового буряку / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снєжкін, Т.В. Корінчевська // Промышленная теплотехника. – 2015. – Т. 37, – № 5. – С. 23-37.

142. Михайлик В.А. Дослідження склопереходу в тканинах сухих яблук та цукрового буряку / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снєжкін, Т.В. Корінчевська // Промышленная теплотехника, – 2015. – Т. 37, – № 7. – С. 148-149.

143. Михайлик В. Влияние фазовых переходов второго рода на технологические особенности получения и хранение фруктовых порошков / В. Михайлик, Ю. Снежкин // Актуальні проблеми хімії і хімічної технології; Всеукраїнська наук.-практ. конф., 20-21 лист. 2014 р.: матер. конф. – К.: НУХТ, 2014. – С. 58-59.

144. Сочава И.В. Теплоемкость увлажненных и обезвоженных глобулярных белков. Денатурационный инкремент теплоемкости / И.В. Сочава, О.И. Смирнова // Молекулярная биология. – 1993. – Том 27, вып. 2. – С. 348-357.

145. Церители Г.И. Скачкообразное изменение теплоемкости денатурированных биологических молекул / Г.И. Церители, О.И. Смирнова // Биофизика. – 1989. – Т.35, вып.2. – С 905-906.

146. Даниленко А.Н. Термодинамический подход к сравнительному анализу интегральной гидрофобности нативных и денатурированных форм легуминов-Т гороха / А.Н. Даниленко, В.Т. Дианова., Г.О. Кожевников, Н.Г. Кроха, Л.А. Агаларова, А.Д. Задорин // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – №1. – С. 32- 35.

147. Камалова Н.С. Физические процессы в порах древесины во внешнем электрическом поле / Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова, В.И. Лисицын // Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК

(ПРЭТ-2014): междунар. науч.-техн. конф., 23-26 сент. 2014 г., Иваново, Россия: труды конф.: в 2 т. – Иваново: ИГХТУ, 2014. – Т.1. – С.294-296.

148. Казанский М. Ф. Определение форм связи влаги с дисперсными телами по методу термограмм сушки в широком диапазоне температур / М. Ф. Казанский, Р. В. Луцык, В. М. Казанский // Тепло- и массоперенос в дисперсных капиллярно-пористых телах : Сб. – Минск: Наука и техника, 1965.

149. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 567 с.

150. Терлецький Я. П. Статистическая физика / Я.П. Терлецький. – М.: Высшая школа, 1966. – 234 с.

151. Стейнберг М.П. Использование широколинейного и импульсного ЯМР для исследования воды в пищевых продуктах / Стейнберг М.П., Люнг Г. // Вода в пищевых продуктах. Пер. с англ. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 188-201.

152. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: / С. Грег, К. Синг; пер. с англ.; 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

153. Федякин Н.Н. Поверхностное натяжение в микрокапилярах / Н.Н. Федякин // Тепло- и массообмен в капиллярнопористых телах : сб. трудов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1957.

154. Снєжкін Ю.Ф. Дослідження впливу попереднього компонування рослинної сировини на якість сухого продукту та теплоту випаровування / Ю.Ф. Снєжкін, Ж.О. Петрова, Н.В. Дмитренко, К.М. Гетманюк // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2013. – Вип. 43, т.2. – С. 4-7.

155. Petrova Z. Intensifying Drying Process with Creation of Functional Plant Compositions / Z. Petrova, Y. Snezhkin, K. Getmanyuk, N. Dmytrenko, M. Vorontsov // Ukrainian Food Journal. – 2014. – V. 3, Issue 2. – P.167-174.

156. Бенсон С. Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1964.

157. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / Штиллер В. – М.: Мир, 2000. – 176 с.

158. Холманский А.С. Исследование кинетики сушки растительных пищевых продуктов / А.С. Холманский, А.З. Тилов, И.И. Тюхов // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2012. – №2. – С. 15-17.

159. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – М.: Химия, 1982. – 280 с.

160. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. / Л.В.Гуревич, И.В.Вейтц, В.А.Медведев и др. - 3-е издание. – Т.I. Кн.1 - М.: Наука. -1978. – 496 с.

161. Михайлик В.А. Об изменении состояния связанной воды в процессе сушки овощей и фруктов / В.А. Михайлик, Ю.Ф. Снежкин, Н.В. Дмитренко // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов : междунар. н.-т. семинар, 11-13 мая 2010 г., Воронеж: матер. семинара. – Воронеж: ВГЛТА, 2010. – С. 216-218.

162. Боряк Л.А. Исследование тепло- и массообмена при сушке моркови / Л.А. Боряк, Ю.Ф. Снежкин // Промышленная теплотехника. – 1984. – Т. 6, № 3. – С. 68-72.

163. Снєжкін Ю.Ф. Вплив процесу сушіння на теплообмін / Ю.Ф. Снєжкін, Л.А. Боряк, Р.О. Шапар // Промышленная теплотехника. – 2003. – Т. 25, приложение к № 4. – С. 346-349.

164. Снежкин Ю.Ф. Научные основы разработки ресурсосберегающих теплотехнологий производства фруктово-ягодных порошков: дис. ... д-ра. техн. наук : 05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика / Снежкин Юрий Федорович; Институт технической теплофизики НАН Украины. – К., 1993. – 631 с (Т.1), 236 с (Т.2).

165. Дмитренко Н.В. Порівняння ефективності сушіння різного типу нативних та термічно оброблених рослинних тканин / Н.В. Дмитренко // Проблемы промышленной теплотехники: IX междун. конф., 20-23 окт. 2015 г., Киев, Украина : тезисы докл. / Опубликовано: Промышленная теплотехника. – 2015. – Т.37, №7. – С. 149.

Додаток А

Використання матеріалів, що отримані в ході виконання дисертаційної роботи

УКРАЇНА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
вул. Володимирська, 68, МПС, Київ-33, 01601
тел. (044) 289-95-55 факс (044) 289-01-02 e-mail: info@nuft.edu.ua

28.11.2014 № 38-12
на № від

Директору
Інституту технічної теплофізики НАН України
академіку НАН України
А.А. Долінському

Національний університет харчових технологій повідомляє, що інформація про гідратацію глюкози, фруктози, сахарози, крохмалів та етанолу, стан води та теплоту випаровування в цукровмісній рослинній сировині при її зневодненні, питому теплоємність цукрових буряків та яблук, яка опублікована в статтях:

1. Михайлик В.А. Экспериментальное исследование гидратации сахарозы. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2006. – Вип. 28, – Т.2, с. 370-373.
2. Михайлик В.А. Применение термических методов исследования в решении научных и производственных задач энергоэффективности. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2007. – Вип. 31, – Т.1. – С. 170-177.
3. Михайлик В.А., Дмитренко Н.В., Михайлик Т.А. Исследование состояния воды в растворах этанола методом ДСК. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2008. – Вип. 34, – Т.2. – С. 242-246.
4. Дмитренко Н.В., Дубовікова Н.С., Снєжкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Декуша Л.В., Воробйов Л.Й. Вивчення впливу стану води в харчових рослинних матеріалах на теплоту випаровування. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2011. – Вип. 40, – Т.2. – С. 71-75.
5. Грабовська О.В., Парняков О.С., Михайлик В. А. Дослідження стану води в крохмальних суспензіях та клейстерах. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2011. – Вип. 40, – Т.2. – С. 76-79.
6. Снежкин Ю. Ф., Михайлик В. А., Дмитренко Н. В. Динамика изменения состояния воды в паренхимных тканях растений при сушке. Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, – № 2. – С 40
7. В. А. Михайлик, Н. В. Дмитренко, Ю. Ф. Снежкин. Изменение удельной теплоемкости паренхимных тканей яблок при обезвоживании. Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87, – № 1. – С. 45-50.

використовується в навчальному процесі та наукових дослідженнях університету.

Проректор НУХТ з наукової роботи
та міжнародних зв'язків,
професор, доктор економічних наук Т.Л. Мостенська