

УДК 536.6

С.А. Иванов, Л.И. Воробьев, Л.В. Декуша

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев

ОБРАБОТКА ИНФОРМАЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ВЛАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕПЛОВОГО АНАЛИЗА

Статья посвящена проблеме измерения теплоемкости и теплоты испарения из влажных неоднородных материалов, оценке факторов, влияющих на процесс испарения влаги, получению данных, необходимых для оптимизации процесса сушки влажного сырья. Представлен принцип работы и методы обработки информации новой установки синхронного теплового анализа, позволяющей осуществлять измерения указанных характеристик с высокой точностью для неоднородных по структуре материалов.

Ключевые слова: теплота испарения, теплоемкость, сушка, СТА, критерий Ребиндера.

Введение

Для оптимизации технологии процесса сушки сырья необходимо иметь информацию о явлениях, которые происходят при испарении влаги из материалов различной природы, а также о факторах, влияющих на данный процесс. Применение теоретических методов при изучении и оптимизации таких сложных процессов, как конвективная сушка, нуждается в экспериментальных данных о теплофизических свойствах материалов и о свойствах связанной влаги в них. Влага в материалах биологического происхождения образует растворы, имеет свободную и связанную формы, поэтому теплота испарения из такого рода объектов, заметно отличается от теплоты испарения дистиллированной воды и может изменяться в процессе сушки.

Для оптимизации процесса сушки сырья необходимо рассматривать уравнение кинетики сушки, где в роли основных характеристик выступают значения известных критериев Коссовича Ko и Ребиндера Rb . По физическому смыслу Ko и Rb являются критериями оптимизации [1].

Критерий Коссовича характеризует соотношение между значением теплоты, затраченной на испарение влаги $Q_{ИСП}$, и теплотой, затраченной на нагревание материала $Q_{НАГР}$, за весь процесс сушки:

$$Ko = Q_{ИСП}/Q_{НАГР} = (r \cdot \Delta W)/(c \cdot \Delta T). \quad (1)$$

Критерий Ребиндера равен отношению теплоты, которая затрачивается на нагрев материала, к теплоте, затраченной на испарение влаги, за бесконечно малый промежуток времени:

$$Rb = (c \cdot dT)/(r \cdot dW), \quad (Rb = (Ko)^{-1}_{\Delta\tau \rightarrow 0}). \quad (2)$$

При каждом режиме сушки критерий Ребиндера Rb может быть определен, если известны такие физические свойства обрабатываемого материала как удельная теплота испарения r и удельная теплоемкость c . Поэтому возникла необходимость разработать метод измерения и обработки информации,

которые позволяют измерять оба этих параметра для широкого спектра веществ и режимов.

Анализ существующих методов и средств измерения. Во 2-й половине XX века М.Ф. Казанским с коллегами была сконструирована лабораторная установка для прямого калориметрического определения удельной теплоты испарения жидкости [2], работа которой основана на непрерывной автоматической компенсации тепла, расходуемого на испарение жидкости в процессе сушки дисперсного тела, и параллельной регистрации убыли массы во времени. Эта установка позволила провести ряд экспериментов по определению удельной теплоты испарения для тонкого слоя различных капиллярно-пористых материалов [3].

Сейчас более тридцати фирм в мире занимаются изготовлением приборов, которые используются для исследования тепловых эффектов и определения теплофизических характеристик различных материалов. Лидирующие места в данном направлении занимают французская фирма Setaram, швейцарская Mettler Toledo, немецкая Netzsch и американская TA Instruments. Линейка приборов высокой точности фирмы Setaram [4], имеет широкий диапазон рабочей температуры, но позволяет исследовать образцы, масса которых не превышает 100 мг, вследствие чего нельзя получить корректные данные при изучении неоднородных по структуре и составу материалов, например, растительных продуктов. Тот же недостаток присущ и приборам фирмы Mettler Toledo [5]. А прибор синхронного теплового анализа фирмы Netzsch [6] рассчитан только на исследования твердых образцов. Кроме того, высокая стоимость приборов этих фирм делает их недоступными для большинства отечественных ВУЗов и научных организаций.

Целью статьи является изучение особенностей исследования влагосодержащих материалов и метода обработки информации в установке синхронного теплового анализа, позволяющей определять удельную теплоту испарения и теплоемкость различных типов материалов.

Основная часть

На основе батарейных преобразователей теплового потока [7], широко используемых в микрокалориметрии [8, 9], в ИТТФ была разработана установка синхронного теплового анализа ДМКИ-1 [10], в которой одновременно измеряется теплота, подводимая к исследуемому образцу, и изменение массы этого образца. Установка содержит сменную калориметрическую платформу, которая установлена на аналитические весы AD-500 и обеспечивает необходимый тепловой режим и измерение подводимой теплоты.

В тепловом блоке установки находится рабочая камера со сменной калориметрической платформой для исследования образцов (рисунок 1). Рабочая камера образована двумя термостатированными блоками со встроенными нагревателями, что позволяет поддерживать изотермический режим в рабочей камере во время проведения эксперимента. Калориметрическая платформа установлена на коаксиальную стойку, которая размещена на аналитических весах, используемых для регистрации убыли массы влажного образца в процессе сушки. При этом, платформа механически не связана со статичными элементами теплового блока, а электрическая связь осуществляется с помощью специального коллектора, состоящего из петлеобразных радиально расположенных проводов диаметром 0,03 мм. Такая конструкция токоподводов минимизирует их влияние на измерение массы.

Для установки разработаны две сменные калориметрические платформы, каждая из которых включает в себя две идентичные ячейки с смонтированными дифференциально-включенными преобразователями теплового потока (далее – ПТП).

Ячейки одной из платформ выполнены в форме плоских открытых чашечек с ПТП, расположенными под дном ячеек. Такая конструкция позволяет проводить исследования теплоты испарения широкого спектра влажных материалов, растворов и растворителей, а также исследовать теплоемкость некоторых твердых предварительно обработанных образцов. Однако, калориметрическая платформа с плоскими открытыми ячейками не позволяла проводить исследования крупнодисперсных или сыпучих материалов. ПТП, расположенные под дном плоских открытых ячеек, не способны корректно определять тепловые потоки через такие материалы вследствие высокого теплового сопротивления между частичками.

Для решения этой проблемы спроектирована специализированная калориметрическая платформа с измерительными ячейками цилиндрической формы (рис. 1), которая может использоваться качестве сменного блока в существующей установке.

Форма измерительных ячеек в виде удлиненных цилиндров позволяет измерять плотность теплового потока по поверхности цилиндрической

стенки, что обеспечивает возможность корректно определять удельную теплоту испарения материалов с высоким термическим сопротивлением. Также эта платформа, в силу конструктивных особенностей, дает возможность корректно определять удельную теплоемкость таких образцов, что в совокупности предоставляет всю необходимую информацию для оптимизации процесса сушки.

Установка для определения удельной теплоты испарения и теплоемкости жидких и твердых материалов сконструирована по блочной схеме (рис. 2).



Рис. 1. Рабочая камера с калориметрической платформой



Рис. 2. Структурная схема установки ДМКИ-1

Отдельно расположенный электронный блок отвечает за задание и поддержание температурного режима в рабочей камере и обеспечивает преобразование в цифровую форму и передачу в персональный компьютер (ПК) данных, полученных в ходе эксперимента.

Для определения относительной влажности и коэффициента воздухообмена в рабочей камере расположен датчик влажности, а датчик расхода воздуха размещен за ресивером. Сигналы от преобразователей температуры и теплового потока, аналитических весов поступают на ПК. С помощью специально разработанного программного обеспечения (ПО) информация обрабатывается, запоминается в виде таблиц формата Windows Excel и выводится на экран в виде графиков.

Для определения удельной теплоты испарения в процессе сушки в ДМКИ-1 применяется метод син-

хронного теплового анализа [11], включающий в себя непрерывное одновременное измерение убыли массы и количества теплоты, затрачиваемой на испарение влаги в процессе сушки влажного образца. При этом температура образца при помощи изотермического источника теплоты поддерживается равной температуре окружающей среды. Количество теплоты определяют с помощью двух дифференциально включенных ПТП рабочей и контрольной ячеек калориметрической платформы. Регистрируемыми параметрами являются разность тепловых потоков, обусловленных тепловыми эффектами при испарении в условиях изотермической среды, убыль массы, которую определяют с помощью аналитических весов и температура калориметрической платформы.

Тепловой поток Q_1 , регистрируемый преобразователем рабочей ячейки, состоит из трёх составляющих – составляющей, вызванной конвективным теплообменом образца с воздушной средой рабочей камеры, составляющей радиационного теплообмена образца с верхним термостатирующим элементом и составляющей тепломассопереноса вследствие испарения влаги образца [12]. В случае же контрольной ячейки регистрируемый тепловой поток Q_2 включает в себя только составляющие, вызванные конвекцией и излучением.

Для случая испарения жидкости с открытой поверхности плоской ячейки справедлива следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \gamma \cdot j \cdot F_{\text{ИСП}} + \alpha_{\Sigma} \cdot (T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ1}}) \cdot F_{\text{ПТП}} \\ Q_2 &= \alpha_{\Sigma} \cdot (T_{\text{СР}} - T_{\text{ПОВ2}}) \cdot F_{\text{ПТП}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где: α_{Σ} - суммарный коэффициент теплообмена;

$F_{\text{ИСП}}, F_{\text{ПТП}}$ - площади поверхностей испарения и ПТП; $T_{\text{СР}}, T_{\text{ПОВ}}$ температура среды и поверхности; j – плотность потока массы.

Плотность потока массы j регулируется с помощью изменения концентрации испаряемого вещества в окружающей среде за счет увеличения либо уменьшения скорости потока воздуха.

В то же время регистрируемые тепловые потоки можно описать как количество теплоты, подводимое теплопроводностью через ПТП и материал образца к границе со средой рабочей камеры. Система уравнений для тепловых потоков имеет вид:

$$\begin{aligned} Q_1 &= (T_{\text{ПЛ}} - T_{\text{ПОВ1}}) / (R_{\text{ПТП1}} + R_{\text{ОБР}}) \\ Q_2 &= (T_{\text{ПЛ}} - T_{\text{ПОВ2}}) / R_{\text{ПТП2}}. \end{aligned} \quad (4)$$

где: $R_{\text{ПТП}}, R_{\text{ОБР}}$ – тепловые сопротивления преобразователей ячеек и образца.

Решая системы уравнений (3) и (4) относительно удельной теплоты испарения γ , получим:

$$\gamma = \frac{(Q_1 - Q_2) + \alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{ПТП}} \times (R_{\text{ПТП1}} \cdot Q_1 - R_{\text{ПТП2}} \cdot Q_2 + R_{\text{ОБР}} \cdot Q_1)}{j \cdot F_{\text{ИСП}}}.$$

Откуда, после некоторых преобразований и замены $j \cdot F_{\text{ИСП}} = \Delta m / \Delta \tau$, можно получить расчетную формулу удельной теплоты испарения γ :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{(Q_1 - Q_2) \cdot (1 + R_{\text{ПТП1}} / R_{\alpha}) + Q_1 \cdot R_{\text{ОБР}} / R_{\alpha} \pm Q_2 \cdot \Delta R_{\text{ПТП}} / R_{\alpha}}{\Delta m / \Delta \tau}. \end{aligned} \quad (5)$$

Суммарное тепловое сопротивление теплообмену рассчитано по следующей формуле:

$$R_{\alpha} = 1 / (\alpha_{\Sigma} \cdot F_{\text{ПТП}}).$$

Знак \pm перед последним членом формулы указывает на то, что величина $\Delta R_{\text{ПТП}}$ может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от соотношения значений тепловых сопротивлений ячеек.

Температура отнесения $T_{\text{ОТН}}$ определяется по формуле:

$$T_{\text{ОТН}} = T_{\text{ПЛ}} - Q_1 \cdot (R_{\text{ПТП1}} + R_{\text{ОБР}}). \quad (6)$$

Вторую важную составляющую критерия Ребиндера – теплоемкость – на установке ДМКИ-1 можно измерить методом пошагового сканирования [13]. Данный метод заключается в следующем: весь температурный диапазон, в котором будет исследован материал известной массы, разбивают на небольшие интервалы и при изменении температуры от начального до конечного значения каждого интервала регистрируют количество теплоты, которое затрачивается на нагрев образца и рассчитывают его теплоёмкость.

Образец, запакванный в герметичный теплопроводный контейнер с известной теплоемкостью, помещается в рабочую ячейку, затем с помощью регуляторов температуры термостатирующих блоков и калориметрической платформы задается режим ступенчатого повышения температуры с заданным шагом. Преобразователь теплового потока рабочей ячейки фиксирует количество теплоты, затрачиваемое на нагрев самого преобразователя, ячейки, контейнера и образца, а преобразователь теплового потока контрольной ячейки измеряет количество теплоты, идущей на нагрев, собственно, преобразователя и ячейки. Разница тепловых потоков измерительной и контрольной ячеек соответствует тепловому потоку, который был затрачен на нагрев образца. Среднее значение температуры между ступенями интервала при этом является температурой отнесения. Удельную теплоемкость для каждого температурного интервала определяют как отношение интеграла разницы тепловых потоков ячеек ΔQ к ширине температурного интервала ΔT и массе образца:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta Q(\tau) d\tau - (C_k \pm \Delta C_{\delta}) \cdot \Delta T}{\Delta T}, \quad (7)$$

где $\Delta C_6 = (C_{ПТП1} + C_{Я1}) - (C_{ПТП2} + C_{Я2})$ – поправка, отражающая разность теплоемкостей рабочей и контрольной ячеек и преобразователей теплового потока.

Если в контрольную ячейку помещают пустой контейнер, идентичный контейнеру образца, то влияние его теплоемкости автоматически учитывается, а из формулы (7) исключается слагаемое C_k .

Проведена экспериментальная оценка погрешности измерения установки ДМКИ-1 с использованием стандартных образцов с известными теплофизическими характеристиками. Исследованы некоторые пищевые продукты и растительное сырье для биотоплива.

Выводы

Разработанная установка ДМКИ-1 а также предложенный метод обработки получаемой от неё информации позволяют определять значения теплоемкости и теплоты испарения – характеристик, необходимых для оптимизации процесса сушки материалов различного происхождения.

Список литературы

1. Гинсбург А.С. Расчет и проектирование сушильных установок пищевой промышленности / А.С. Гинсбург. – М.: Агропромиздат, 1985. – 336 с.
2. Казанский М. Ф. Определение удельной теплоты испарения жидкости из дисперсных тел в широком диапазоне температур / М.Ф. Казанский, Р.В. Луцьк, В.М. Казанский. // Инж.-физ.журнал. – 1966. – Т. XI, № 5. – С. 586-594.
3. Казанский В.М. Удельная теплота испарения и потенциал переноса влаги капиллярно-пористых тел / В.М. Казанский // Инж.-физ.журнал. – 1963. – Т. VI, № 12. – С. 47-51.

4. *Setsys Evolution*. – Буклет фирмы Setaram, Франция – Setaram Instrumentation/KEP Technologies, 2008. – 7 с.

5. *Термогравиметрический анализатор Mettler Toledo TGA/DSC 1* // Буклет фирмы Mettler Toledo, Швейцария – Mettler Toledo, 2007. – 5 с.

6. *Термический анализатор STA 449 F3 Jupiter* // Буклет фирмы NETZSCH, Германия – NETZSCH-Gerätebau GmbH, 2009. – 12 с.

7. Геращенко О.А. Тепловые и температурные измерения. *Справ. руководство*. / О.А. Геращенко. – К.: Наукова думка, 1965. – 304 с.

8. Waal H. *Quantative differential thermal analysis with an isothermal microcalorimeter* / H. Waal // *Instrum. Pract.*, 1965. – 19, №11. – р. 1022-1028.

9. Скарбовийчук А.М. *Определение интенсивности испарения влаги при термической обработке мясных продуктов* / А.М. Скарбовийчук, В.Г. Федоров, Л.В. Декуша // *Мясная индустрия*. – 1982. – №7. – С. 45-46.

10. Пат. 84075 Україна, МПК G01N 25/26, G01N25/28/ *Калориметричний пристрій для визначення питомої теплоти випаровування вологи і органічних рідин з матеріалів* / Ю.Ф. Снежкін, Л.В. Декуша, Н.С. Дубовікова, Т.Г. Грищенко, Л.Й. Воробійов, Л.А. Боряк. – № 200613266; заявл. 15.12.2006; опубл. 10.09.2008.

11. Кальве Э. *Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии*. Пер. с франц / Э. Кальве, А. Пратт. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 477 с.

12. Дульнев Г. Н. *Тепло- и массообмен в радиоэлектронной аппаратуре: Учебник для вузов по специальности: «Конструирование и производство радиоаппаратуры»* / Г. Н. Дульнев. – М.: Высшая школа, 1984. – 247 с.

13. ДСТУ ISO 11357-4:2010 *Пластмаси. Диференціальна сканувальна калориметрія. Частина 4. Визначення питомої теплостності* – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 8 с.

Поступила в редколлегию 24.03.2015

Рецензент: д-р техн. наук, проф. А.Г. Мазуренко, Национальный университет пищевых технологий, Киев.

ОБРОБКА ІНФОРМАЦІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОГИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕПЛООВОГО АНАЛІЗУ

С.О. Иванов, Л.Й. Воробійов, Л.В. Декуша

Стаття присвячена проблемі вимірювання теплоємності та теплоти випаровування з вологих неоднорідних матеріалів, оцінці факторів впливу на процес випаровування вологи, отриманню даних, необхідних для оптимізації процесу сушки вологої сировини. Представлений принцип роботи та методи обробки інформації в новій установці синхронного теплового аналізу, яка дозволяє здійснювати вимірювання вказаних характеристик з високою точністю для неоднорідних за структурою матеріалів.

Ключові слова: теплота, випаровування, теплоємність, сушка, СТА, критерій Ребіндера.

INFORMATION PROCESSING IN THE RESEARCH OF THE PROPERTIES OF MOIST MATERIALS BY METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS

S.O. Ivanov, L.Y. Vorobiov, L.V. Dekusha

This article is devoted to the problem of measuring the heat capacity and heat of evaporation from wet heterogeneous materials, evaluation of factors that affect the process of evaporation of moisture, obtaining data that necessary to optimize the drying process of wet materials. The principle of operation and data processing methods of new devise of synchronous thermal analysis which allows the measurement of these characteristics with high accuracy for inhomogeneous materials are presented in the article.

Keywords: heat, vaporization, heat capacity, drying, STA, Rebinder's criterion.