

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ КОЛЛОИДНЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Потапов, д.т.н, профессор, М.А. Янчева, к.т.н, доцент,

А.С. Мольский, студент магистрант.

Харьковский государственный университет питания и торговли,

г. Харьков, Украина

E-mail: potapov@bigmir.net

Введение.

Замораживание – наиболее распространенный способ консервирования, который обеспечивает длительное хранение пищевых продуктов благодаря предотвращению развития микробиологических процессов и резкому уменьшению скорости ферментативных и физико-химических процессов. Конечной целью холодильной обработки является максимальное сохранение пищевой и биологической ценности продукта, однако в процессе замораживания-размораживания продукта происходят необратимые изменения, связанные с фазовым переходом воды в лед и повышением концентрации растворенных в жидкой фазе веществ. Основные изменения при замораживании пищевых продуктов происходят в области максимальной скорости кристаллизации, которая лежит в диапазоне $-1 \dots 10$ °С [1]. Существующая классическая модель описывает процесс кристаллизации при замораживании пищевых продуктов, рассматривая процесс замерзания истинного раствора сравнительно небольшой молекулярной концентрации, содержащий соли, белки и др. компоненты. На основании этих представлений используется уравнение Рауля для расчета доли вымороженной влаги и удельной теплоемкости продукта в процессе замораживания-размораживания. Однако такая модель пищевого продукта далека от реальных процессов, которые происходят при замораживании, поскольку по существующей классификации пищевые продукты относятся к коллоидным капиллярно-пористым телам, для которых характерно наличие межмолекулярных взаимодействий, приводящих к процессам связывания влаги, в том числе, в процессе замораживания.

Целью статьи является поиск уравнения, описывающего процесс кристаллизации влаги при замораживании, в коллоидных капиллярно-пористых материалах, к которым относятся пищевые продукты.

Объекты и методы исследований.

Объектом исследования является процесс кристаллизации при замораживании пищевых продуктов. В тоже время математическое описание такого процесса гораздо сложнее, чем соответствующий эксперимент. Профессором Онищенко В.П. [2] показано, что при математическом моделировании процессов холодильной обработки следует отказаться от использования известного граничного условия Стефана, которое включает наличие источника теплоты на подвижной границе контакта двух температурных полей для охлажденного и

замороженного слоя продукта, поскольку реально такой границы при замораживании продуктов не существует. Не существует и значений истинной теплоемкости продуктов, в которых бы еще раз не учитывалась теплота фазового перехода. Поэтому, основываясь на этой концепции, нами в качестве основного теплофизического параметра, описывающего процессы замораживания-размораживания, была выбрана эффективная или полная удельная теплоемкость, которая определяется следующим образом

$$C_e(t) = c_0 - (c_w - c_i)w_0\omega(t) + L_w w_0 \frac{d\omega}{dt}, \quad (\text{при } t < t_{кр}) \quad (1)$$

$$C_e = c_0, \quad (\text{при } t > t_{кр}) \quad (1a)$$

где C_e – эффективная (полная) удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

c_0 - удельная теплоемкость при температурах t выше криоскопической $t_{кр}$, Дж/(кг·К),

c_w - удельная теплоемкость воды, $c_w = 4190$ Дж/(кг·К).;

c_i - удельная теплоемкость льда, $c_i = 2100$ Дж/(кг·К).

L_w - удельная теплота фазового перехода вода-лед, $L_w = 3,35 \cdot 10^5$ Дж/кг;

w_0 – начальная влажность в долях от общей массы;

ω - доля вымороженной влаги по отношению к общей массе воды.

t - текущая температура, °С.

Как известно удельная теплоемкость величина аддитивная, поэтому любые изменения в пищевых продуктах при замораживании, оказывают на нее непосредственное линейное влияние, кроме того любые возможные химические или биохимические реакции, как правило, имеют тепловой эффект и, таким образом, также непосредственно отражаются на величине теплоемкости.

Результаты и их обсуждение.

Для практического использования уравнения (1) необходимо знать температурную зависимость для величины доли вымороженной влаги $\omega(t)$. В теплофизических расчетах процессов холодильной обработки используют две модели для расчета количества вымороженной влаги: модель, основанная на уравнении Рауля для истинных растворов

$$\omega(t) = 1 - \frac{t_{кр}}{t}; \quad (2)$$

и эмпирическая модель Чижова-Латышева

$$\omega(t) = \frac{1,105}{1 + \frac{0,714}{\ln(t + 1 - t_{кр})}}; \quad (3)$$

Дифференцируя последние два уравнения, получаем выражения для скорости кристаллизации
в модели Рауля

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| = \frac{t_{кр}}{t^2}, \quad (4)$$

в модели Чижова-Латышева

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| = \frac{0.789/(t+1-t_{кр})}{\ln(t+1-t_{кр})+0.714^2}. \quad (5)$$

Подставляя выражения для скорости кристаллизации (4), (5) и доли вымороженной влаги (2), (3) в уравнение (1), получаем следующее выражение для расчета эффективной удельной теплоемкости

В модели Рауля

$$C_e(t) = c_0 - (c_w - c_i)w_0 \left(1 - \frac{t_{кр}}{t} \right) + L_w w_0 \frac{t_{кр}}{t^2}, \quad (\text{при } t < t_{кр}) \quad (6)$$

$$C_e = c_0. \quad (\text{при } t > t_{кр}) \quad (6a)$$

в модели Чижова-Латышева

при $t < t_{кр}$

$$C_e(t) = c_0 - (c_w - c_i)w_0 \left[\frac{1,105}{1 + \frac{0.714}{\ln(t+1-t_{кр})}} \right] + L_w w_0 \frac{0.789/(t+1-t_{кр})}{\ln(t+1-t_{кр})+0.714^2}, \quad (7)$$

$$\text{при } t > t_{кр} \quad C_e = c_0$$

(7a)

На рис. 1 приведены графики удельной теплоемкости, построенные по уравнениям (6), (7) с использованием теплофизических характеристик говядины, приведенных Роговым А.И. [1]

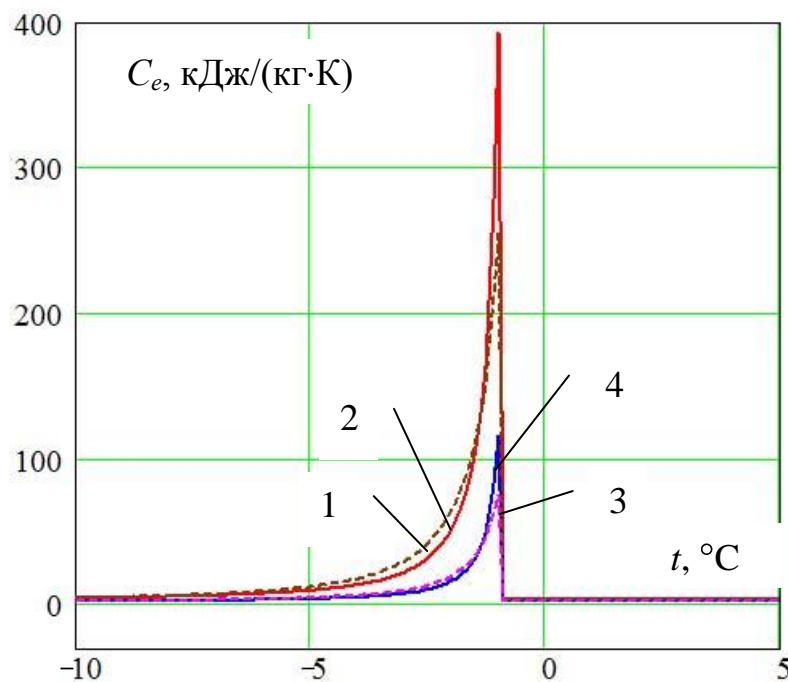


Рисунок 1 - Расчетные значения удельной теплоемкости говядины согласно классическим моделям: 1,3 – модель Рауля, 2,4 - модель Чижова-Латышева, при разном содержании воды (w_0 в долях от массы):
 1,2 – $w_0=0,75$; 3,4 – $w_0=0,22$

На рис.2 приведены экспериментальные данные калориметрических измерений удельной теплоемкости говядины, полученные Риделем [3].

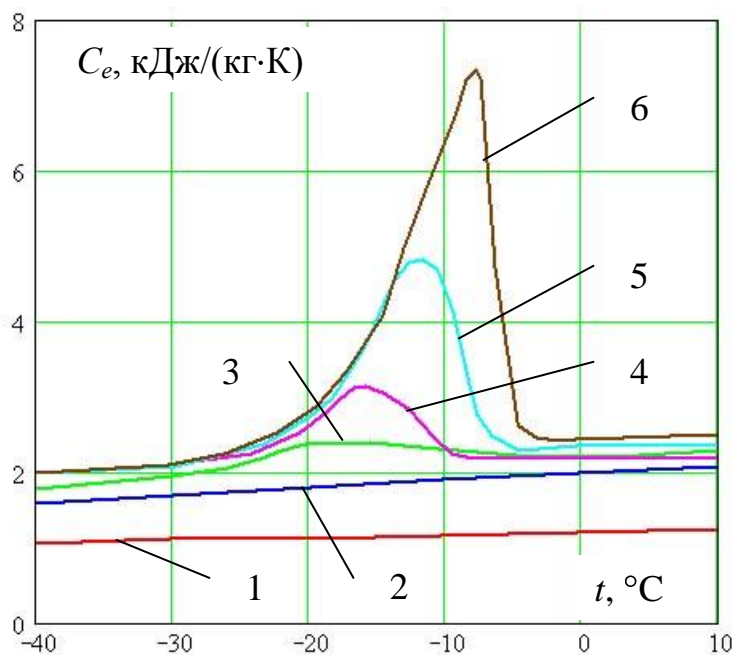


Рисунок 2 - Удельная теплоемкость обезжиренной говядины при разном содержании воды w_0 (в % от массы) от температуры [3]:
 1 – $w_0=0$; 2 – $w_0=0,17$; 3 – $w_0=0,22$; 4 – $w_0=0,26$; 5 – $w_0=0,3$; 6 – $w_0=0,35$.

Сравнение этих графиков демонстрирует существенное отличие теоретических расчетов по уравнениям (6), (7) от экспериментальных данных рис.2. Характерным отличием экспериментальных данных является более широкий криоскопический интервал, в котором наблюдается фазовый переход, смещение максимума скорости кристаллизации влаги и криоскопической температуры с уменьшением влажности образца в область более низких температур, меньшая скорость изменения теплоемкости в криоскопической области. По нашему мнению такое существенное отличие температурной зависимости теплоемкости вызвано достаточно грубой моделью пищевого продукта, вытекающей из уравнения Рауля. В классических моделях теплоемкости (6), (7) влага в продукте отождествляется с истинным раствором, который в процессе замораживания постепенно концентрируется вплоть до эвтектической температуры. Однако общепринятой моделью пищевых продуктов является коллоидное капиллярно пористое тело (ККПТ), характерной особенностью которого является гетерогенность по структурно-механическим свойствам, химическому составу и энергиям связи. Влага в пищевых продуктах находится в динамическом взаимодействии с дисперсной фазой и может менять свою энергию связи в результате не только изменения температуры, но и процессов денатурации белков, превращения полисахаридов, ферментативных реакций [4]. Комплекс этих процессов не может быть описан в рамках теории вымораживания истинных растворов, что и является причиной, описанных выше, расхождений теоретических и экспериментальных данных.

Согласно существующим теориям процесс кристаллизации в сложных термодинамических системах [5], к которым относятся и пищевые системы, следует рассматривать как наложение нескольких конкурирующих процессов. В случае ККПТ это как минимум два основных процесса – вымораживание свободной влаги (основной процесс) и конкурирующий процесс - увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия для связанной влаги, которое проявляется как увеличение вязкости системы и гелеобразование. Причем эти два процесса по-разному зависят от температуры, если скорость основного процесса (вымораживание свободной влаги) с уменьшением температуры снижается, то скорость конкурирующего процесса (увеличение энергии связи) растет. Графически это иллюстрирует рисунок 3.

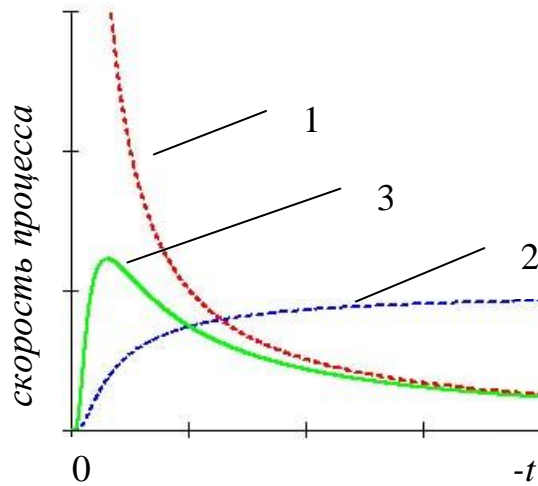


Рисунок 3 - Скорость кристаллизации при замораживании коллоидных капиллярно-пористых материалов. 1 – скорость вымораживания свободной влаги; 2 – скорость связывания влаги; 3 – скорость кристаллизации.

Исходя из этой физической модели процесса замораживания пищевых систем, нами предложена математическая модель для скорости кристаллизации в виде произведения двух экспонент

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| = A \cdot e^{-k_1 t} \cdot e^{-\frac{1}{k_2 t}}, \quad (8)$$

где A, k_1, k_2 – эмпирические константы;
 t – температура (по модулю), °С.

Величина k_1 задает скорость основного процесса (скорость вымораживания свободной влаги), величина k_2 задает скорость конкурирующего процесса (скорость связывания влаги). Амплитудный множитель A связан с константами k_1, k_2 условием нормировки (максимальное количество вымороженной влаги равно единице при достижении эвтектической температуры)

$$\int_0^{|t_{эвт}} A \cdot e^{-k_1 t} \cdot e^{-\frac{1}{k_2 t}} dt = 1, \quad (9)$$

где $t_{эвт}$ – эвтектическая температура (для большинства пищевых продуктов $t_{эвт} = -55 \dots -65^\circ\text{C}$).

С учетом полученного выражения для скорости кристаллизации, эффективная удельная теплоемкость при замораживании запишется в следующем виде

$$C_e(t) = c_0 - (c_w - c_i)w_0 \int_0^t \left| \frac{d\omega}{dt} \right| dt + L_w w_0 A \cdot e^{-k_1 t} \cdot e^{-\frac{1}{k_2 t}}. \quad (\text{при } t < t_{кр}) \quad (10)$$

$$C_e = c_0. \quad (\text{при } t > t_{кр}) \quad (10a)$$

Характер температурной зависимости удельной теплоемкости $C_e(t)$, описываемой уравнением (10) приведен на рис.4.

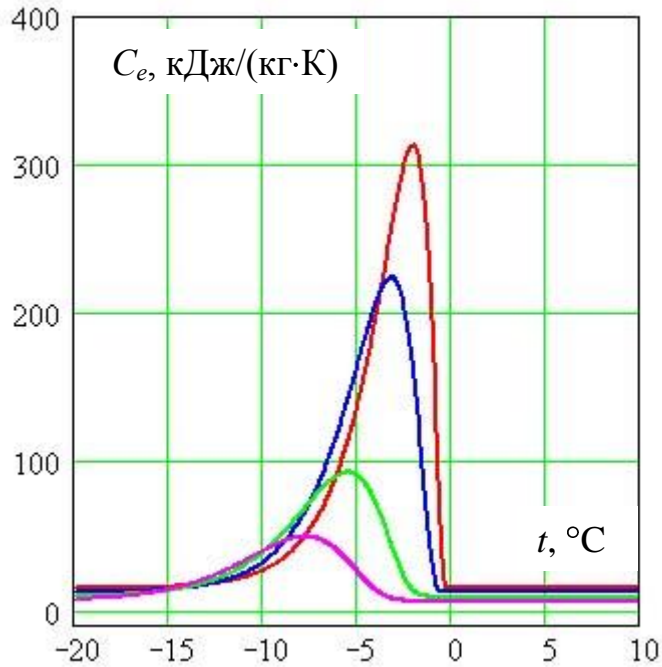


Рисунок 4 - Температурная зависимость эффективной удельной теплоемкости для коллоидных капиллярно-пористых материалов.

Как видно предложенная модель температурной зависимости удельной теплоемкости, гораздо ближе отражает экспериментальный характер кривых приведенных на рис.2, чем классические модели Рауля и Чинова-Латышева (рис.1).

Из уравнения (10) нетрудно найти характерные точки скорости процесса кристаллизации. Положение максимума скорости кристаллизации (центр криоскопического интервала температур)

$$t_{кр} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}, \quad (11)$$

и максимальную скорость кристаллизации

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max} = A \cdot \exp\left(-2\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}\right). \quad (12)$$

Подставляя (12) в (10), находим максимальную эффективную теплоемкость

$$C_{e\max} = c_0 - (c_w - c_i)w_0 \int_0^{t_{кр}} \left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max} dt + L_w w_0 A \cdot \left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max}. \quad (13)$$

Зная экспериментальные значения величин $C_{e\max}$, $t_{кр}$, c_0 , а также теплофизические свойства воды (c_w , c_i , L_w) можно определить эмпирические константы уравнения скорости кристаллизации A , k_1 , k_2 . Учитывая, что приближенное значение для интеграла

$$\int_0^{t_{кр}} \left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max} dt \approx \frac{t_{кр}}{2} \left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max}, \quad (14)$$

из (13) находим максимальную скорость кристаллизации

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max} = 2 \frac{C_{e\max} - c_0}{2L_w - w_0(c_w - c_i)t_{кр}}. \quad (15)$$

Выражая из уравнений (11), (12) коэффициенты k_1 , k_2 через известные экспериментальные величины $\left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max}$ и $t_{кр}$, вместо уравнения (8) получаем

$$\left| \frac{d\omega}{dt} \right| = A \cdot \exp \left[- \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{A}{\left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max}} \right)} \cdot \left(\frac{t^2 + t_{кр}^2}{t \cdot t_{кр}} \right) \right]. \quad (16)$$

Оставшийся неизвестный коэффициент A определяется из условия нормировки для доли вымороженной влаги, а именно

$$\int_0^{t_{эм}} A \cdot \exp \left[- \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{A}{\left| \frac{d\omega}{dt} \right|_{\max}} \right)} \cdot \left(\frac{t^2 + t_{кр}^2}{t \cdot t_{кр}} \right) \right] dt = 1, \quad (17)$$

Выводы.

Влага в пищевых продуктах находится в динамическом взаимодействии с дисперсной фазой и может менять свою энергию связи в процессах замораживания-размораживания вследствие процессов денатурации белков, превращения полисахаридов и ферментативных реакций. Комплекс этих процессов не может быть описан в рамках теории вымораживания истинных растворов, что является причиной расхождений теоретических и экспериментальных для эффектив-

ной (полной) теплоемкости пищевых продуктов в процессах замораживания-размораживания.

Процесс кристаллизации в коллоидных капиллярно пористых телах, к которым относятся пищевые продукты, следует рассматривать как наложение двух конкурирующих процессов – вымораживание свободной влаги (основной процесс) и конкурирующий процесс - увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия для связанной влаги, которое проявляется как увеличение вязкости системы и гелеобразование.

Предложена математическая модель кристаллизации при замораживании коллоидных капиллярно-пористых тел, которая учитывает эти процессы и позволяет определить кинетические коэффициенты модели на основании экспериментальных данных об эффективной теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогов И. А., Куцакова В. Е., Филиппов В. И., Фролов С. В. Консервирование пищевых продуктов холодом (теплофизические основы).— 2-е изд., перераб. и доп. — М: Колос, 1999. — 176 с.
2. Оніщенко В.П. Наукові основи процесів та апаратів холодильної технології харчових продуктів. Дис... д-ра техн. наук: 05.18.14.- Одесса, 2000.— 415 с.
3. Я. Постольски, З. Груда. Замораживание пищевых продуктов. М. Пищевая промышленность, 1978.- 608 с.
4. Потапов В.А. Кинетика явлений переноса в процесс сушки: монография/ LAPLAMBERT Academic Publishing, Deutschland/ Германия. – 2013, 319 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. X. / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. — 2-е изд., испр. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 536 с.

Model of the crystallization process by freezing colloidal capillary-porous materials

V.A Potapov, Doctor of Technical Sciences, Professor, M.A Yancheva, Ph.D., Associate Professor, A.S Molskiy, Master's student.

Kharkiv State University of Food Technology and Trade,

Kharkov, Ukraine

E-mail: potapov@bigmir.net