

УДК (637.145+547.455.623+
+547.477).047:531.3

А. М. Литвиненко **КИНЕТИКА СУШКИ**
В. В. Манк **ПИЩЕВЫХ МОНОГИДРАТОВ**
Л. А. Орлов
В. А. Михайлик

Для изучения кинетики разложения кристаллогидратов, гидроокисей, карбонатов и других твердых тел широко применяются термические методы исследования, в том числе и дериватографический [1, 2]. При нагревании происходит постепенное обезвоживание этих соединений, а затем и полное разложение на составные элементы.

Термогравиметрический анализ (ТГА) пищевых моногидратов позволяет получить сведения об их поведении при термообработке, определить температурные интервалы удаления свободной и кристаллизационной воды и оценить ее количественное содержание [3]. Кроме того, данные по термокинетике необходимы при расчетах теплоты и скорости испарения влаги в технологических процессах.

В настоящей работе изучена кинетика испарения свободной влаги из лимонной кислоты, рафинированной лактозы и глюкозы в процессе их сушки, подобрано кинетическое уравнение и рассчитаны теплота испарения E , предэкспоненциальный множитель Z и порядок n реакции разложения. Использован неизотермический метод, основанный на анализе зависимости потери воды от времени при линейном повышении температуры образца [4, 5]. Обработка экспериментальных данных и расчеты кинетических параметров выполнены по методике, описанной в работе [6].

Исследования проведены на дериватографе Q-1000. Образцы отбирались в производственных условиях непосредственно перед поступлением в сушильный аппарат. Для каждого образца снимались две термогравитограммы, регистрировавшие интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) кривые потери массы. Первая снималась в интер-

вале температур от комнатной до полного обезвоживания продукта при постоянной скорости повышения температуры 1,25 К/мин и чувствительности весов 100 мг. Вторая — в более узком интервале температур от комнатной до температуры, соответствующей концу процесса испарения свободной влаги. Скорость нагрева составляла

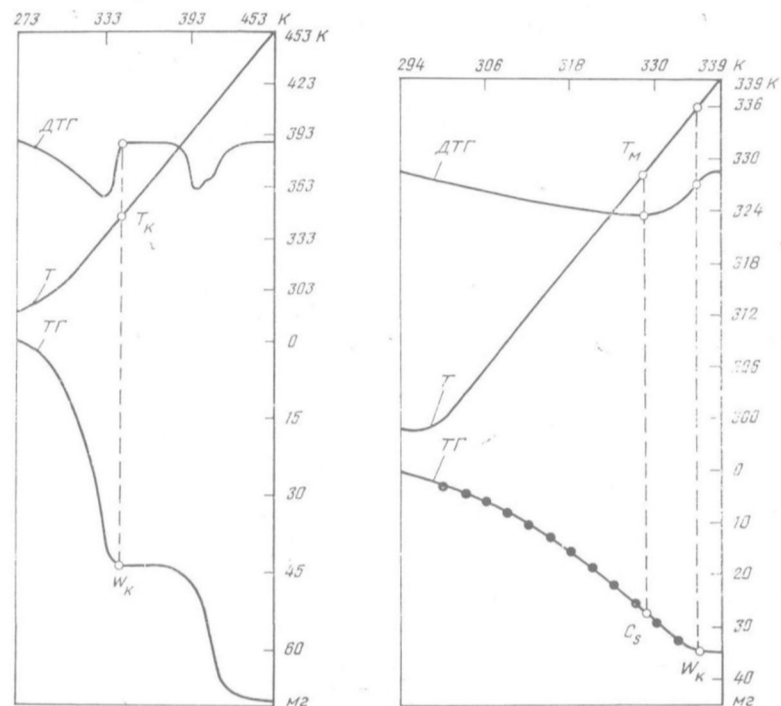


Рис. 1. Термогравитометрия обезвоживания лактозы

Рис. 2. Термогравитометрия удаления свободной влаги из лактозы

0,6 К/мин, чувствительность весов 100 мг для лактозы и 50 мг для лимонной кислоты и глюкозы.

Анализ термогравитометрии подтверждает, что в пищевых моногидратах существуют различные формы связи влаги. Например, на термогравитометрии влажной лактозы (рис. 1) кривая ТГ потери массы четко разделена на отдельные участки, соответствующие удалению свободной и кристаллизационной воды. Аналогичные термогравитометрии характерны и для влажных образцов лимонной кислоты и глюкозы [3].

Для определения кинетических параметров процесса испарения влаги использовалась кривая ТГ потери массы и кинетическое уравнение вида [2, 6, 7]

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(1 - \alpha)^n = Z \exp(-E/RT)(1 - \alpha)^n$$

или

$$\frac{1}{\left(1 - \frac{W}{W_k}\right)^n} \frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} = \frac{Z}{q} \exp(-E/RT),$$

где $\alpha = W/W_k$; W — потеря массы образца при данной температуре, мг; W_k — общая потеря массы в конце реакции, мг; $K = Z \exp[-E/(RT)]$ — константа скорости реакции, с^{-1} ; R — газовая постоянная, Дж/(моль \times К); T — температура, К; $q = dT/d\tau$ — линейная скорость нагрева тигля с образцом, К/с.

Логарифмируя, получаем

$$\ln \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{W}{W_k}\right)^n} \frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} \right] = \ln \frac{Z}{q} - \frac{E}{RT}$$

Это выражение можно представить в виде

$$y = a + bx, \quad (1)$$

$$y = \ln \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{W}{W_k}\right)^n} \frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} \right]; \quad a = \ln \frac{Z}{q}; \quad b = \frac{E}{R}; \quad x = \frac{1}{T}$$

Неизвестны dW/dT , n , a , b . Производная dW/dT рассчитывалась графическим дифференцированием кривой потери массы ТГ (рис. 2). Порядок n реакции находился по точке перегиба C_p кривой ТГ, определяемой по температуре T_m пика кривой ДТГ, и сравнением экспериментальной кривой потери свободной влаги (рис. 2) с полученной из кинетического уравнения [6]

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(1 - \alpha)^n$$

Наилучшее согласование достигается при показателе, равном $0,33 \pm \pm 0,02$.

Таблица 1

T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W	$1 - \frac{W}{W_k}$	$\frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k}$	$\ln \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{W}{W_k}\right)^{0,34}} \frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} \right]$
300	3,333	3,0	0,914	—	—
303	3,300	4,5	0,871	0,0143	-4,202
306	3,268	6,0	0,829	0,0157	-4,089
309	3,236	7,8	0,777	0,0200	-3,826
312	3,205	10,2	0,709	0,0236	-3,631
315	3,175	12,75	0,636	0,0252	-3,525
318	3,145	15,5	0,557	0,0286	-3,356
321	3,115	18,75	0,464	0,0314	-3,199
324	3,086	22,1	0,369	0,0321	-3,098
327	3,058	25,5	0,271	0,0343	-2,930
330	3,030	29,3	0,163	0,0345	-2,749
333	3,003	32,75	0,064	0,0271	-2,674
336	2,976	35,0	0,000	—	—

Таблица 2

Образец	Параметры процесса испарения			
	Теплота испарения E , кДж/моль	Порядок реакции n	Предэкспоненциальный множитель $Z \cdot 10^3$, с^{-1}	Константа скорости реакции $K \cdot 10^{-6}$, с^{-1}
Лактоза	44,2	0,34	1,03	9,59
Глюкоза	48,1	0,35	4,35	6,24
Лимонная кислота	49,7	0,32	6,11	2,80

Результаты расчета величин в равенстве (1) приведены в табл. 1. Коэффициенты a и b определены методом наименьших квадратов. Значения кинетических параметров и константа скорости реакции представлены в табл. 2. Константы скорости реакции вычислены при температуре T_m , соответствующей максимальной скорости реакции. Для лимонной кислоты, глюкозы и лактозы эта температура составила 311,5; 320,5; 328,5 К соответственно.

SUMMARY. The kinetics of moisture evaporation during heating of the food monohydrates (lactin, glucose and citric acid) is investigated. The kinetic equation and parameters for this process are obtained.

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Н. М. Бажина.— М.: Мир, 1972.— 554 с.
2. Sestak J., Satava V., Wendlandt W. The study of hererogeneous processes by thermal analysis // *Thermochim. Acta.*— 1973.— 7, N 5.— P. 333—556.
3. Определение параметров сушки пищевых кристаллических материалов / В. В. Манк, В. А. Михайлик, Л. А. Орлов, А. М. Литвиненко / *Пищ. пром-сть.*— 1986.— № 3.— С. 35—36.
4. Horowitz H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces // *Anal. Chem.*— 1963.— 35, N 10.— P. 1464—1468.
5. Мецержакова Т. В., Топор Н. Д. Определение термической устойчивости твердых неорганических соединений и минералов термогравиметрическим методом // *Вест. Моск. ун-та.*— 1967.— № 3.— С. 73—78.
6. Исследование кинетики эндотермических реакций разложения твердых тел в неизотермическом режиме на дериватографе / Л. И. Толоконникова, Н. Д. Топор, Б. М. Каднаши, В. А. Мошкина.— М.: 1975.— 40 с.— Дсп. в ВИННИТИ 11.11.75, № 3200—75.
7. Wendlandt W. The application of digital and analog computers to thermal analysis // *Thermochim. Acta.*— 1973.— 5, N 3.— P. 225—242.