

background of liming, the increase in the yield of root crops after applying potash fertilizers rises from 6 to 7–10 %. On average over two rotation cycles the payback of 1 kg of $N + P_2O_5 + K_2O$ fertilizers at the background of applying 9.0 t/ha of defecation in the experiment variant $N_{120}P_{90}K_{90}$ increases from 29.3 to 43.3 kg of beets. Over two rotations cycles of the four-field crop rotation, the application of mineral fertilizers at the background of the aftereffect of defecation contributes to an increase in sugar harvest by 0.40–0.73 t/ha·(year), depending on the doses of fertilizers and lime.

Key words: *sugar beet, blackpodzolized soil, defecation, mineral fertilizers, agrochemical properties of soil*

УДК: 116.502.7

DOI: 10.31395/2415-8240-2022-100-1-155-160

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ТРАНЗИТНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ МОЛОЧНОГО ЖИРУ

В. Г. ФЕДОРОВ, доктор технічних наук,

О. І. КЕПКО, кандидат технічних наук,

Уманський національний університет садівництва

В. М. КЕПКО, кандидат економічних наук,

Білоцерківський національний аграрний університет

У технологічних розрахунках користуються так званою ефективною теплоємністю молочних продуктів, до якої може входити змінення ентальпії за рахунок теплоти фазових перетворень окремих компонентів продукту, користування правилом адитивності при цьому може привести до істотних похибок. Застосування методу транзитної калориметрії, що викладається в даній статті, дає можливість поглибити знання про розмитий фазовий перехід у молочних продуктах, уточнити інформацію про технологічні і теплофізичні характеристики продуктів, встановити між ними зв'язок, зменшити витрати енергетичних і матеріальних ресурсів на одиницю готової продукції, виявляти фальсифіковані молочні продукти. Результатом роботи є визначення ймовірних кількісних характеристик теплоємності молочного жиру загальної, та за рахунок фазових перетворень, частки твердої фази, їх розмитості та гістерезису.

Ключові слова: *молочний жир, теплоємність, фазовий перехід, транзитна калориметрія, термоелектричний термостат, тепломір.*

Постановка проблеми. Технології переробки, транспортування та зберігання молочних продуктів вимагають великих затрат різних видів енергії і матеріальних ресурсів. Своєчасна і точна інформація щодо технологічних і теплофізичних характеристик сировини, проміжних і готових продуктів під час рецептурних, технологічних і процесних розрахунків, а також безпосередньо

під час виробництва сприяє зменшенню витрат енергії, сировини й матеріалів на одиницю готової продукції.

Молочний жир (МЖ) є основним поживним та енергетичним компонентом усіх незбираних молочних продуктів, його вміст у продукті належить до основних технологічних характеристик. Існуючий стандартизований метод визначення масової частки жиру в молоці, молочних продуктах та консервах – кислотний метод Гербера (ГОСТ 5867-90) – вимагає певної кваліфікації лаборанта та істотних витрат часу і ресурсів [1]. Тому актуальним є пошук методів експрес-визначення частки жиру та інших компонентів молочних продуктів, наприклад, на базі встановлення зв'язків між технологічними і теплофізичними характеристиками продукту.

Аналіз останніх досліджень. У технологічних розрахунках користуються так званою ефективною теплоємністю молочних продуктів, до якої може входити змінення ентальпії за рахунок теплоти фазових перетворень (ФП) окремих компонентів продукту, користування правилом адитивності при цьому може привести до істотних похибок. На відміну від «чистих» речовин, ФП відбуваються цього разу в деякому інтервалі температур, до того ж по-різному – нагрівається продукт або охолоджується. В основі цих робіт лежить теорія розмитих фазових перетворень Б.Н. Ролова [2]. За визначенням розмитий фазовий перехід (РФП) – це перетворення однієї конденсованої фази в іншу за умов деякого інтервалу актуального параметра. За Б. Н. Роловим, кожену термодинамічну характеристику складної системи можна зобразити як суму нормальної частини, що зумовлена мікроструктурою системи, та аномальної частини внаслідок фазового перетворення. Це є різновид термодинамічного формалізму, основною задачею якого є дати загальні закономірності зміни аномальних частин незалежно від їх конкретного механізму.

В молочних продуктах під час технологічної обробки відбуваються фазові перетворення складного характеру, в основному за рахунок основних компонентів молочного жиру – триацилгліцеридів, різниця в температурі плавлення та твердіння яких, за умови однакової швидкості зміни температури продукту, може сягати 15...20 К [3]. Таким чином ці ФП є типовими розмитими перетвореннями. Застосування метода транзитної калориметрії дає можливість поглибити знання про РФП у молочних продуктах, уточнити інформацію про технологічні і теплофізичні характеристики продуктів, встановити між ними зв'язок, зменшити витрати енергетичних і матеріальних ресурсів на одиницю готової продукції, виявляти фальсифіковані молочні продукти.

Методика досліджень. Метод транзитної калориметрії. Цей метод було розроблено на базі створеної в Україні теплотетрії та її використання в досліджуванні різних технологічних процесів [4]. Тепломір – це платівка товщиною 1–2 мм та діаметром або стороною квадрата 8–20 мм, на поверхні якої виводять спай диференціальних термопар в кількості 300–1500 шт/см². Це дає можливість з точністю до 3 % вимірювати густину теплового потоку q , Вт/м², що проходить через тепломір. Інерційність таких давачів теплового потоку складає 5–30 с, що дозволяє фіксувати будь-які зміни теплового

навантаження на зразок продукту.

Схема транзитної калориметрії (ТКМ) (рис. 1) включає тепломіри 1 та 2 з термопарами на поверхнях зразка 3 та джерела підведення або відведення теплоти 4 та 5.

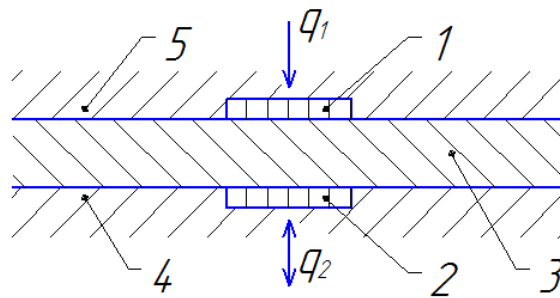


Рис. 1. Схема транзитної калориметрії

Джерелом підведення теплоти служать термостатовані камери (ТК), або електронагрівник, інфрачервоне джерело, для відведення теплоти – ТК або термоелектричний (напівпровідниковий) термостат. Для запобігання конвекції в рідкому зразку підведення теплоти відбувається зверху.

Результати дослідження. Відповідно до теорії Ролова, структуру будь-якого незбираного молочного продукту можна зобразити у вигляді суміші, співвідношення між компонентами якого, залежить від виду продукту. Для МЖ це є суміш рідкого та твердого (кристалічного) жиру [5]. Це дає можливість ефективну теплоємність c надати як суму інтенсивної (власної) c_b та додаткової за рахунок теплоти ФП теплоємності c_f .

Як показали дослідження, для молочних продуктів з великим вмістом МЖ, c_f може перевищувати c_b ; щодо повної теплоти фазового переходу L , то ця величина не має залежати від режимних параметрів технологічного процесу та його напрямку (нагрівання або охолодження). Величина c_f навпаки, може істотно залежати від цих параметрів.

ТФХ та гістерезис характеристик МЖ досліджували на зразках МЖ з йодним числом 37,0 та вологістю не більше 0,3 %. Широкий діапазон температур (від мінус 60°C до плюс 80°C) забезпечували застосуванням різних конструкцій ТФХ-приладів, в інтервалі -60°C...+20°C застосовували схему Е-ТК, доповнену мідними ребрами, які занурювали в посудину Д'юара з рідким азотом. Регулюванням міри википання азоту змінювали інтенсивність теплового навантаження на зразок та його температуру. При додатних температурах схему Е-ТК доповнювали схемою ТК-ТК з платівками із тепломірами та термопарами, що з'єднані між собою із зазором на товщину зразка. Жир або інший пастоподібний або рідкий продукт розміщується між платівками (це є зразок), а також навколо них. Застосування таких з'єднаних касет дозволяє виймати зразок з приладу для термічної обробки без порушення структури, а також досліджувати в заданому режимі кілька зразків одночасно. В зоні активних ФП використовували обидва типи приладів. Похибка визначення ефективної теплоємності на перевищувала ± 5 %.

Теплоємність твердого МЖ майже не залежить від температури і в

діапазоні $-72... -25^{\circ}\text{C}$ дорівнює $c = 1,468 \pm 0,009$ кДж/(кг·К). Під час нагрівання від -20 до -10°C зафіксовано незначне зменшення c порівняно із твердим станом, ймовірно за рахунок виникнення ФП з екзотермічним ефектом. В діапазоні $-25...+37^{\circ}\text{C}$ є два піки 6,3 кДж(кг·К) при 15°C та 3,7 кДж(кг·К) при 30°C , та один пік під час охолодження 6,53 кДж(кг·К), майже такий же як під час нагрівання, але зсунутий на 10К вліво, тобто при $+5^{\circ}\text{C}$. Цей гістерезис має місце в усьому діапазоні ФП. Додаткові дослідження МЖ з йодними числами 30,9 та 41,9 показали, що величина зсуву піків залежить від вмісту ненасичених кислот в жири. Ця залежність приводить до того, що під час плавлення та затвердіння утворюються комплекси з різною енергією.

Цей метод дає можливість одержати величину для правильного ведення технологічного процесу характеристику – вміст твердої фази m_m в жири

$$x = m_m/m, \quad (1)$$

де m – маса суміші твердого та рідкого жиру.

Досі величину x визначали опосередковано калориметричними або дилатометричними методами. Обидва методи передбачають екстраполяцію в зоні ФП залежностей $h(t)$ або $v(t)$ твердого і рідкого жиру. Оскільки обидві ці залежності є нелінійними, а екстраполювання – лінійно, похибка визначення x обома методами лежить в межах 13...25 %.

Метод ТКМ дає можливість різко зменшити ці похибки.

$$\int_{t_h}^{t_b} c dt = \int_{t_h}^{t_b} c_B dt + \int_{t_h}^{t_B} c_{\Phi} dt \quad (2)$$

Ліва частина (2) – це різниця ентальпій $h_b - h_h$ на межах ФП $t_b - t_h$. Як показали дослідження, це різниця не залежить від хімічного складу МЖ та способу підготовки зразка – гістерезис розташовується в середині діапазону $t_b - t_h$ перший доданок правої частини (2) можна розраховувати через теплоємності твердої c_T та рідкої c_p частин:

$$c_f = x \cdot c_T + (1-x)c_p \quad (3)$$

Інтегруванням (3) по t одержимо, що перший доданок правої частини практично не залежить від вигляду функції $x(t)$, звідси зрозуміло, що другий доданок, що дорівнює L , має бути інваріантним, це підтверджує висновки інших дослідників, що L можна вважати постійною величиною.

За допомогою залежності $c_f(t)$, можна розраховувати потрібну для технологічних розрахунків частку затверділого жиру x за будь-яку t від t_n або t_k :

$$x = \int_{t_h}^t \frac{c_f u dt}{L} = L \int_{t_h}^{t_k} \frac{c_f u dt}{L} \quad (4)$$

Для визначення $x(t)$ можна використовувати також залежності $c_b(t)$ та $h_k(t)$:

$$x = \frac{h_k - h_t - \int_{t_p}^{t_k} c_b dt}{h_k - t_p - \int_{t_p}^{t_k} c_b dt} \quad (5)$$

Статистичну обробку усіх даних, що були одержані з розмитості та

гістерезису фазових перетворень молочного жиру за допомогою ТКМ проводили методами математичного планування експериментів. Основними задачами цієї обробки були встановлення надійної ймовірності та обчислення величини гістерезису ФП під час нагрівання (або механічної обробки) молочного жиру, обчислення розмитості ФП для цих процесів як максимальної розбіжності значень теплоємності в межах одного процесу, а також згладжування експериментальних даних.

Обидва види ТКМ – метод циклів і метод квазістаціонарного режиму, – відповідно до задач їх реалізації в цій роботі, проводили як однофакторний експеримент, а згадана вище мінімізація похибки вимірювання ТФХ харчових продуктів методами ТКМ – проводили як багатофакторний експеримент. Це дає можливість розв'язувати не тільки інтерполяційні, але й оптимізаційні задачі за допомогою методів ТКМ. Дані, одержані в цій роботі, були використані для обробки результатів дослідження процесів, пов'язаних із інверсією теплових потоків під час термічної обробки харчових продуктів [6, 7].

Висновки. Визначено ймовірні кількісні характеристики теплоємності молочного жиру загальної, та за рахунок фазових перетворень, частки твердої фази, їх розмитості та гістерезису. За результатами досліджень бажано замінити та доповнити інформацію з цього приводу в довідникових виданнях.

Література:

1. Молоко та молочні продукти. Нормативні документи. Львів, Леонорм. 2000. Т. 2. С. 100–111.
2. Ролов Б. Н., Юркевич В. Э. Физика размытых фазовых переходов. Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. 320 с.
3. Белоусов А. П. Физико-химические процессы в производстве масла сбиванием сливок. Москва: Лёгкая и пищевая пр-сть, 1984. 264 с.
4. Федоров В. Г. Теплометрия в пищевой промышленности. Москва: Пищ. пр-сть, 1974. 176 с.
5. McGee. On food and cooking. N–Y: Macmillan Publ. Co, 1988. 684 p
6. Fedorov V., Kepko O., Skarboviychuk O. Returning heat flow during thermal treatment of food. *Ukrainian Journal of Food Science*. 2014. V. 2. Issue 1. P. 118–123.
7. Fedorov V. G., Kepko O. I., Kepko V. M., Trus O. M., Zhurilo S. V. Study of blurring and hysteresis of phase transformations of milk fat by transit calorimetry method. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*. 2020. № 12(3). P. 105–118.

References:

1. Milk and dairy products. Regulations (2000). Lviv, Leonorm, 2000. V. 2, pp. 100–111. (in Ukrainian).
2. Rolov, B. N., Yurkevich, V. E. (1983). Physics of blurred phase transitions. Rostov-on-Don: Rostov University Press, 1983. 320 p. (in Russian).
3. Belousov, A. P. (1984). Physico-chemical processes in the production of butter by whipping cream. Moscow: Light and food pr-st, 1984. 264 p. (in Russian).
4. Fedorov, V. G. (1974). Thermometry in the food industry. Moscow: Food. industry, 1974. 176 p. (in Russian).

5. McGee (1988). *On food and cooking*. New-York: Macmillan Publ. Co, 1988. 684 p.
6. Fedorov, V., Kepko, O., Skarboviychuk, O. (2014). Returning heat flow during thermal treatment of food. *Ukrainian Journal of Food Science*, 2014, v. 2, iss. 1, pp. 118–123.
7. Fedorov, V. G., Kepko, O. I., Kepko, V. M., Trus, O. M., Zhurilo, S. V. (2020). Study of blurring and hysteresis of phase transformations of milk fat by transit calorimetry method. *Carpathian Journal of Food Science and Technology*, 2020, no. 12(3), pp. 105–118.

Annotation

Fedorov V., Kepko O., Kepko V.

Application of the method of transit calorimetry in the study of phase transformations of milk fat

Technological calculations use the so-called effective heat capacity of dairy products, which may include changes in enthalpy due to the heat of phase transformations of individual components of the product, the use of the rule of additivity can lead to significant errors. The application of the method of transit calorimetry, described in this article, provides an opportunity to deepen knowledge about the fuzzy phase transition in dairy products, clarify information about technological and thermophysical characteristics of products, establish links between them, reduce energy and material resources per unit of finished product detect counterfeit dairy products.

Technologies for processing, transportation and storage of dairy products require high costs of different types of energy and material resources. Timely and accurate information on technological and thermophysical characteristics of raw materials, intermediate and finished products during recipe, technological and process calculations, as well as directly during production helps reduce energy, raw materials and materials per unit of finished product. Milk fat (MF) is the main nutrient and energy component of all whole milk products, its content in the product belongs to the main technological characteristics. The existing standardized method for determining the mass fraction of fat in milk, dairy products and canned food - Gerber's acid method – requires a certain qualification of the laboratory assistant and a significant expenditure of time and resources. Therefore, it is important to find methods for rapid determination of the proportion of fat and other components of dairy products, for example, on the basis of establishing links between technological and thermophysical characteristics of the product. The result of the work is to determine the probable quantitative characteristics of the heat capacity of total milk fat, and due to phase transformations, the proportion of solid phase, their blurring and hysteresis.

Key words: *milk fat, heat capacity, phase transition, transit calorimetry, thermoelectric thermostat, thermometer.*