C14. Badanie zawartości wody i suchej masy oraz wyznaczanie kinetyki suszenia w wybranych produktach metodą termograwimetryczną

Celem ćwiczenia *jest poznanie podstawowej metody oznaczania zawartości wody i suchej masy dla wybranych produktów, oraz zapoznanie z wielkościami charakteryzującymi proces suszenia materiałów.*

Zagadnienia wstępne

Woda zawarta w materiałach i produktach spożywczych, przemysłowych, budowlanych, konstrukcyjnych itp. w istotny sposób wpływa na szereg właściwości tych materiałów, w tym na ich jakość oraz możliwości i bezpieczeństwo użycia (np. jako elementów konstrukcji, przydatność do spożycia, termin ważności/przydatności do spożycia, itp.).
Podstawowym parametrem opisującym ilość wody w wilgotnym materiale jest zawartość wody, zdefiniowana jako taka ilość wody, którą można z niego usunąć. Matematycznie, można ją określić w sposób następujący:

$$u = \frac{W}{M_S} \left[\frac{\text{kg wody}}{\text{kg substancji suchej}}\right],$$

gdzie W jest masą wody zawartej w materiale a M_S jest masą substancji wysuszonej, tzw. suchą masą. Z powyższego wynika, iż sucha masa danego produktu to masa tego produktu, po usunięciu z niego całości wody. Proces usuwania wody z materiału wilgotnego to proces suszenia. Należy podkreślić że niezależnie od metody oznaczania ww. wielkości, podczas suszenia, z materiału wilgotnego usuwana jest nie tylko woda, ale także inne lotne związki, takie jak rozpuszczalniki (w tym alkohole), olejki eteryczne itp. Na potrzeby zagadnień związanych z suszarnictwem, za wodę uznaje się wszystkie substancje usuwane podczas procesu suszenia.
Innym parametrem często używanym do określania ilości wody w materiale wilgotnym jest wilgotność. Jest ona zdefiniowana podobnie do zawartości wody, jednak w tym przypadku odnośnikiem jest nie masa sucha, lecz masa całkowita materiału. Jest to zatem parametr zdefiniowany w taki sam sposób jak wilgotność względna – jest masą wody zawarta w aktualnej masie próbki:

$$w = \frac{W}{M} = \frac{W}{M_S + W} \left[\frac{\text{kg wody}}{\text{kg próbki}}\right],$$

najczęściej wyrażana procentowo:

$$w = \frac{W}{M} x100 = \frac{W}{M_S + W} x100 \ [\%],$$

gdzie M jest aktualną masą próbki, obejmującą zarówno masę wody jak i masę suchej substancji.

Procesowi usuwania cieczy z ciała wilgotnego towarzyszy naruszenie wiązania ciecz-ciało stałe, na co należy zużyć określoną ilość energii. Ze względu na wielkość energii wiązania tzn. wartość pracy wykonywanej przy oderwaniu 1 mola wody od danego ciała, wiązania wilgoci z materiałem suszonym można podzielić na:

- fizyko-mechaniczne
- fizyko-chemiczne
- chemiczne.

Niezależnie od charakteru związania, wilgoć trwale związaną z materiałem w odróżnieniu od wilgoci powierzchniowej nazywa się higroskopijną. Wilgoć ta nie może być całkowicie usunięta z materiału przez suszenie.

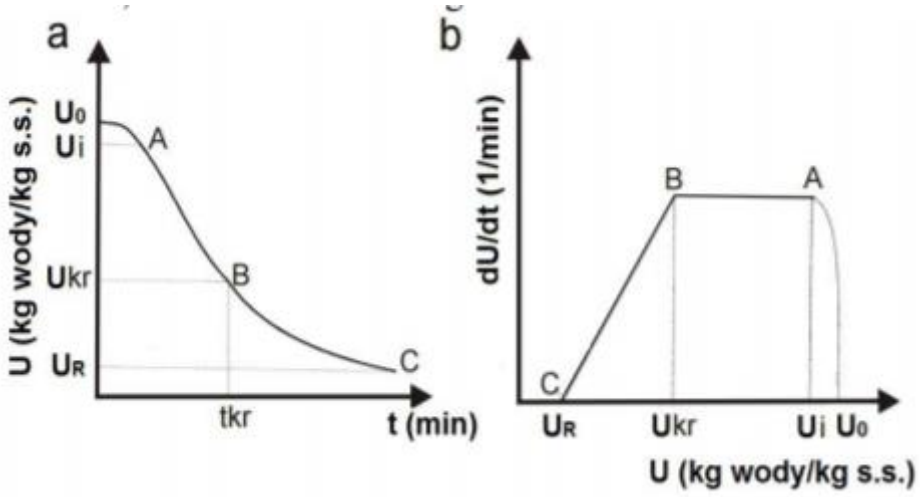
Oznaczanie zawartości wilgoci w materiałach może być realizowane na szereg sposobów, np. metoda termiczna, destylacji azeotropowej, dielektryczna, densymetryczna, refraktometryczna, rezonansu jądrowo-magnetycznego, chemiczne. W niniejszym ćwiczeniu oznaczenia te będą realizowane metodą termiczną, tj. poprzez suszenie konwekcyjne. Metoda ta polega na usunięciu wilgoci poprzez umieszczenie materiału w środowisku o kontrolowanej, stabilnej, podwyższonej temperaturze, przez co następować będzie transport masy (wody i innych lotnych substancji) z ośrodka o większej wilgotności (materiału próbki) do ośrodka o mniejszej wilgotności (otoczenia). Uwolniona wilgoć jest usuwana systematycznie z komory suszenia.

Suszenie jest procesem dynamicznym, którego przebieg najłatwiej zobrazować jest poprzez sporządzenie wykresu krzywej suszenia oraz krzywej szybkości suszenia. Krzywa suszenia obrazuje zmiany zawartości wody w funkcji czasu suszenia *u=f(t)*. Krzywa szybkości suszenia charakteryzuje natomiast dynamikę tego procesu, tj. szybkość zmian zawartości wody w funkcji zawartości wody, przy czym szybkość zmian jest zdefiniowana w sposób ogólnie przyjęty, jako różnica wartości parametru (W tym przypadku zawartości wody) w chwilach: końcowej i początkowej odniesiona do czasu, w którym ta zmiana zaszła:

$$szybkość\ suszenia\ = \frac{\Delta u}{\Delta t},$$

gdzie Δu – zmiana zawartości wody, Δt – czas, w jakim zmiana ta nastąpiła. Krzywa szybkości suszenia będzie zatem funkcją $\frac{\Delta u}{\Delta t} = f(u)$.

Zarówno krzywa suszenia jak i krzywa szybkości suszenia nie są liniami prostymi (rys. 1.), co sugeruje, że proces ten nie przebiega w prosty sposób.



Rys. 1. Wykresy obrazujące proces suszenia: a) krzywa suszenia; b) krzywa szybkości suszenia.

Szybkość suszenia w danym punkcie krzywej suszenia u=f(t) można wyznaczyć obliczając tangens kata nachylenia stycznej w danym punkcie:

$$tg\alpha = \frac{\Delta u}{\Delta t}.$$

Szybkość suszenia definiuje się także jako masę ewakuowanej wilgoci (wody) w jednostce czasu z jednostkowej powierzchni:

$$szybkość\ suszenia\ = \frac{\Delta m_w}{t*A}\left[\frac{kg}{min*m^2}\right],$$

gdzie Δm_w to masa ewakuowanej wilgoci w czasie t, a A to powierzchnia z której następuje ewakuacja wilgoci

Zawartość wody u odpowiadająca punktowi przegięcia lub załamania (punkt B na granicy pierwszego i drugiego okresu suszenia na wykresach) nazywa się krytyczną zawartością wody - u_{kr}. Zawartość wody w materiale suszonym pozostającą w równowadze z prężnością cząstkową pary wodnej zawartej w przepływającym powietrzu nazywa się równowagową zawartością wody (u_r) (punkt C na wykresach). Do takiej zawartości wody można teoretycznie wysuszyć materiał w danych warunkach suszenia tj. przy określonej temperaturze i wilgotności względnej powietrza otaczającego suszony materiał. Praktycznie zawartość wody w ciele suszonym zmienia się od wartości początkowej u_0 do końcowej u_r. Pierwszy okres suszenia charakteryzuje się stałą szybkością suszenia. Następuje odparowanie wilgoci z powierzchni materiału i powstająca para przedostaje się do przepływającego powietrza. Szybkość całego procesu uwarunkowana jest przez szybkość dyfuzji pary wodnej w warstwie powietrza. Pierwszy okres suszenia kończy się wtedy, kiedy cała wilgoć z powierzchni zostanie odparowana. Drugi okres suszenia charakteryzuje się malejącą szybkością suszenia. Występuje wtedy odparowanie wilgoci w coraz głębszych warstwach ciała suszonego, przemieszczanie się pary wodnej do powierzchni (dyfuzja wewnętrzna) i dyfuzja w warstwie przepływającego powietrza. Na szybkość suszenia w drugim okresie duży wpływ ma struktura ciała suszonego i jego wymiary.

Literatura uzupełniająca:

1. Sikorski Zdzisław E.(red.), Chemia Żywności, wyd. 4, WNT, Warszawa, 2002.
2. S. Przestalski, Fizyka z elementami biofizyki i agrofizyki, Część 2 rozdz.4.

Zobacz też:

symulacje komputerowe na stronie internetowej Katedry Fizyki i Biofizyki

(**https://sparrow.up.poznan.pl/kfb/**) (*zakładka: Symulacje zjawisk fizycznych*).

C14. Protokół wyników i obliczeń

Nr pary	Imię i nazwisko studenta	Wydział grupa
data	Imię i nazwisko prowadzącego	Zaliczenie

Uwagi ogólne – menu wagosuszarki i nawigacja

Do zmiany aktualnie wybranej opcji służą klawisze nawigacyjne (strzałki) ↑ i ↓. W celu zatwierdzenia opcji i/lub wybrania odpowiedniej funkcji należy użyć klawisza *ENTER* lub →. Powrót do poprzedniego menu realizowany jest po naciśnięciu klawisza ←. Zmiana konkretnej nastawy możliwa jest po naciśnięciu klawisza ← lub →.

Wykonanie ćwiczenia

Przyrządy: wagosuszarka, stoper, suwmiarka, badana próbka.

1. Jeżeli wagosuszarka jest wyłączona, włącz ją. Po włączeniu, zostaną wykonane testy wewnętrzne wagosuszarki oraz wstępne nagrzanie komory suszenia. Całość procedury powinna trwać nie dłużej niż 3 minuty, a temperatura komory suszenia nie powinna przekroczyć 105°C
2. Po pomyślnym zakończeniu testów zostaną przywrócone parametry ostatnio zaprogramowanego eksperymentu. Należy sprawdzić/zmienić nastawy, zgodnie z kolejnymi punktami oraz komunikatami wyświetlanymi na ekranie urządzenia (komunikaty i komendy wyświetlane są w języku polskim).
3. Z *menu* (klawisz MENU) wybrać *Nastawy wagosuszarki* i ustawić odpowiednie parametry. Sugerowane parametry wstępne to:
   a. *Temp. Suszenia:* 150°C
   b. *Tryb pracy*: czasowy
   c. *Metoda wyliczeń*: m/m0*100% - wybór zależności matematycznej, na podstawie której obliczana jest wilgotność – w tym przypadku wilgotność będzie określana jako procentowa zawartość masy aktualnej w próbce
   d. *Ilość kwal.*: wartość nieistotna dla czasowego trybu suszenia. W tym trybie opcja ta jest wyłączona (wartość istotna jedynie dla trybu skróconego suszenia)
   e. *Czas próbkowania*: 10s
   f. *Czas suszenia*: 00:35:00s
   g. *Profil suszenia*: szybki

   Nastawy te powinny być dostępne do przywołania z pamięci urządzenia (program nr 2, dostępny z poziomu *menu->odczyt nastaw->numer pamięci->2*). Po wczytaniu nastaw z pamięci urządzenia, należy sprawdzić czy nastawy są poprawne i zgodne ze wskazówkami prowadzącego zajęcia.

4. Po zakończeniu ustawiania parametrów wagosuszarki, nacisnąć klawisz *MENU*. Umożliwi to powrót do ekranu podstawowego.

5. Umieścić szalkę pomiarową w komorze suszarniczej, zamknąć komorę i wytarować wskazanie wagi (klawisz ->*T*<-).
6. Umieścić badaną próbkę na szalce pomiarowej. Zwrócić szczególną uwagę na równomierne rozłożenie próbki na szalce. Próbka powinna być nakładana równomiernie, warstwami o grubości 1-3 mm.
7. Zanotować masę początkową próbki (patrz tabela pomiarowa – czas 0)
8. Uruchomić eksperyment przyciskiem *START*
9. W trakcie trwania eksperymentu, zapisywać w tabeli pomiarowej, w interwałach 1 min aktualną masę próbki oraz wilgotność.
10. Zanotować (oszacować) suchą masę próbki.

MATERIAŁ SUSZONY: ……..…….

Masa początkowa próbki m_0 = ……[g]

Średnica powierzchni próbki *r* = ……[m]

Tabela 1

czas suszenia	aktualna masa próbki	wilgotność próbki	masa wody w próbce	względna ilość wody w wilgotnym materiale	du/dt
[min]	[g]	[%]	[g]	[-]	[1/min]
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					

czas suszenia	**aktualna masa próbki**	**wilgotność próbki**	**masa wody w próbce**	**względna ilość wody w wilgotnym materiale**	**du/dt**
[min]	**[g]**	**[%]**	**[g]**	**[-]**	**[1/min]**
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					

Sucha masa próbki m_s = ……..[g]

Opracowanie ćwiczenia:

1. Wykreślić krzywą suszenia rozumianą jako funkcja *u=f(t)*.
2. Na podstawie przebiegu krzywej suszenia oszacować suchą masę próbki
3. Dla każdego punktu pomiarowego określić masę wody w materiale - na podstawie informacji o wilgotności, lub na podstawie zależności:

$$masa\ wody = masa\ wilgotna - sucha\ masa\ próbki$$

4. Znając suchą masę próbki, dla każdego punktu pomiarowego określić ilość wody w wilgotnym materiale, na podstawie zależności:

$$u = \frac{masa\ wody}{sucha\ masa\ próbki} \left[\frac{g}{g}\right],$$

5. Wykreślić wykres prędkości suszenia, tj. zależność $\frac{du}{dt} = f(u)$, przy czym wartość *du/dt* wyznaczyć numerycznie, w sposób przybliżony:
$$\frac{du}{dt} = \frac{u_{n+1} - u_n}{t_{n+1} - t_n}$$
a za wartość u uznać u_n.
Uwaga: interwały czasowe t_{n+1} - t_n zawsze będą wynosiły minutę (są to interwały czasowe pomiędzy kolejnymi odczytami). Można je opcjonalnie zmniejszyć do czasu próbkowania (o ile wykonujący eksperyment będzie w stanie zanotować wyniki aktualnej masy próbki w takich krótkich odstępach czasu. W przypadku wykonywania ćwiczenia w grupie dwu lub więcej – osobowej, zaleca się prowadzenie notatek masy próbki (i wilgotności) niezależnie przez dwie osoby z ustalonym, stałym przesunięciem czasowym.
6. Określić krytyczną zawartość wody w badanym materiale (punkt rozdzielający okresy suszenia)
7. Wyznaczyć orientacyjną wartość parametru definiującego szybkość suszenia (tangens kąta nachylenia dla prostoliniowego odcinka krzywej suszenia (i odpowiadający mu fragment linii poziomej – funkcji stałej – dla krzywej szybkości suszenia).
8. Wskazać okres suszenia, dla którego wykres suszenia jest linią prostą i wyznaczyć masę ewakuowanej w tym okresie wilgoci oraz czas, w którym ta ewakuacja nastąpiła.
9. Określić szybkość suszenia jako ilość ewakuowanej wilgoci (wody) w jednostce czasu z jednostkowej powierzchni.

WYZNACZONE PARAMETRY CHARAKTERYSTYCZNE DLA PROCESU SUSZENIA BADANEGO MATERIAŁU

Krytyczna zawartość wody w badanym materiale: …… […….]

Parametr określający szybkość suszenia (tangens kąta nachylenia): …….[…….]

Punkty, dla których charakterystyka procesu suszenia była prostoliniowa: od minuty …... do minuty……

Masa ewakuowanej wilgoci (dla prostoliniowej części procesu suszenia): …… [……..]

Czas, w którym charakterystyka procesu suszenia była prostoliniowa: …… [……..]

Szybkość suszenia: ……..[…….]