

РІВНЕНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ГУМАНІТАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ**

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного
університету

Випуск 12

РІВНЕ – 2007

ФІЗИКА КОНДЕНСОВАНИХ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету

Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – 107 с.

Збірник містить публікації, в яких розглядаються питання теоретичних і експериментальних досліджень, моделювання фізичних процесів, що характерні для конденсованого стану речовини. Опубліковані матеріали можуть бути використані науковцями, аспірантами, інженерними працівниками, які ведуть дослідження в цих наукових напрямках. Цілий ряд публікацій можна використати для навчально-виховного процесу в університетах та інститутах.

Головний редактор:

д.х.н., професор, академік МАПСН **Б.С. Колупаєв**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Заступник головного редактора:

к.ф.-м.н., професор **М.А. Бордюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Члени редколегії:

к.х.н., доцент **О.М. Волошин**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.ф.-м.н., професор **Б.П. Дем'янюк**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **Ю.Ф. Забашта**
(Київський національний університет ім. Тараса Шевченка)

д.ф.-м.н., провідний науковий співробітник, **В. В. Кленко**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

д.ф.-м.н., професор **Ю.А. Куницький**
(Технічний центр НАН України, м. Київ)

д.х.н., професор, академік НАН України **Є.В. Лєбєдєв**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Мащенко**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

к.х.н., доцент **Б.І. Муха**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.х.н., провідний науковий співробітник **Ю.М. Нізельський**
(Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.І. Нікітчук**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор **В.Я. Прохоренко**
(Національний університет "Львівська політехніка")

д.ф.-м.н., професор **О.П. Руденко**
(Полтавський державний педагогічний університет)

д.ф.-м.н. **В.І. Слісенко**
(Інститут ядерних досліджень НАН України, м. Київ)

к.ф.-м.н., доцент **В.А. Сідлецький**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.т.н., професор **А.О. Сяський**
(Рівненський державний гуманітарний університет)

д.ф.-м.н., професор, член-кореспондент АПН України **М.І. Шут**
(Національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова, м. Київ)

Друкується за рішенням Вченої Ради Рівненського державного гуманітарного університету
(протокол №9 від 27 квітня 2007 року)

Адреса редакції:

33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31
Рівненський державний гуманітарний університет
каб. 115
e-mail: fkvs_ua@ukr.net
ISBN 966-7281-03-7

© Рівненський державний гуманітарний
університет, 2007

УДК 538. 6: 541. 18: 577.1: 621.187.3: 628.335: 337: 667.2

ОСОБЛИВОСТІ ГІГРОТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПРИРОДНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ РЕЧОВИНИ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

О.С. Мосієвич, Н.В. Поліщук, І.М. Панченко*, М.С. Панченко,

А.Л. Панасюк

Рівненський державний гуманітарний університет, Україна, (UA –33000, м. Рівне, вул. Остафова,31)

*Європейський університет фінансів, інформаційних систем, менеджменту і бізнесу, Рівне, Україна, (UA –33028, м. Рівне, вул. Київська, 64Б)

Приведені і обговорені результати досліджень впливу неоднорідних електричних полів на статистику і кінетику сушіння нативного картопляного крохмалю. Показано, що дані поля впливають на поровий простір і сорбційні властивості зразка. Запропонована робоча гіпотеза механізму процесу.

Results of researches of influence of non-uniform electric fields on a statics and kinetics dryings of natural potato starch are resulted and discussed. It is shown, that the given fields influence porosity and sorption properties of a sample. The working hypothesis of the mechanism of process is offered.

Постановка проблеми з вибором моделі дослідження та її зв'язок із важливими науковими та практичними завданнями

Надзвичайно поширеним природним органічним полімером є крохмаль. Він являється резервною харчовою речовиною рослин, яка у великих кількостях нагромаджується в насінні, бульбах і коріннях багатьох рослин. В зернах рису, кукурудзи, пшениці, сорго, жита, проса, гороху і інших культур міститься 65 – 85 % крохмалю, в бульбах картоплі – 8 – 29 %. В Україні крохмаль виробляється головним чином із картоплі і кукурудзи. З одиниці площі картопля дає в 3 – 5 разів більше крохмалю, ніж злакові культури. Крохмаль і продукти з нього мають важливе народногосподарське значення. Сухий крохмаль широко використовується в макаронних і кондитерських виробках та в багатьох лікарських препаратах. Він і його похідні широко використовуються в текстильній промисловості для шліхтування і апретування тканин, для згущення друкарських фарб, у паперовій промисловості, для виробництва азбесту, фарб, сірників, різних клеїв, при флотаційному збагаченні руд і в ливарному виробництві, при бурінні свердловин і малярсько-оздоблювальних роботах [1].

Канадський хімік Джон Ф. Хьюз із крохмалю в сукупності з органічними кислотами і іншими речовинами виготовив ізоляцію для високовольтних кабелів. Вона водо- і кислотостійка, стає м'якою лише при температурі 204° С, а обвуглюється при 232° С. Цей синтетичний матеріал можна використовувати в якості лаку, для просочення деревини і паперу. Сьогодні Хьюз пропонує на світовому ринку технологію виробництва твердих синтетичних матеріалів із крохмалю, які ні в чому не поступаються добре відомим поліефірам і полівінілхлориду. При їх згоранні не виділяються ядовиті гази. На відміну від нафти і природного газу, запаси яких вичерпуються, сировина для виробництва синтетичної речовини Хьюза ніколи не стане гостродефіцитною.

Виробництво крохмалю і продуктів із нього здійснюється на підприємствах крохмале-патокової промисловості. Отриманий з картоплі крохмаль являє собою сукупність мокрих набряклих зерен. В сухому

крохмалі розміри їх мають величини від 2 до 150 мікрон.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Крохмаль, як і інший поширений у природі полімер – целюлоза, належить до класу органічних полімерів – аморфних полісахаридів, склад яких відповідає формулі $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Полісахариди – високомолекулярні природні полімери, до складу макромолекул яких входить велика кількість однакових або різних залишків моносахаридів. Здебільшого вони складаються з великої кількості залишків гексоз, найчастіше з глюкози або пентоз. Велике число довгих, сплутаних між собою макромолекул, являють собою утворення, яке має назву міцела. Її стінки побудовані із високомолекулярної речовини – амілопектину. Його молекулярна маса може сягати $3 \cdot 10^8$. Амілопектин – сильно розгалужений полімер. Доволі часто розгалуження амілопектину обумовлює відсутність регулярних структур. В середині міцели знаходиться амілоза – низькомолекулярна складова крохмалю. Вона являє собою лінійний або слабо розгалужений полімер з молекулярною масою від $32 \cdot 10^3$ до $16 \cdot 10^4$. У середньому крохмаль з картоплі має 73 % амілопектину і 27 % амілози [2].

Для амілози характерна тенденція сполучатись з іншими молекулами амілози та амілопектину з утворенням міцел, з яких складаються зерна крохмалю. Міцелярний стан С.Я. Френкель [3] назвав станом з насиченням молекулярних сил. Насичення молекулярних сил здійснюється за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами. Все ж, значна частина гідроксильних груп залишається вільною, що забезпечує адсорбцію молекул води на них. Для всіх біополімерів (білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди) вода є неодмінним компонентом і абсолютно необхідна для прояву їх біологічних властивостей [4].

Вода, яка дифундує в полімер, змінює його фізичний стан (пластифікація), а при наявності зв'язків, які піддаються гідролізу, викликає деструкцію полімерного ланцюга, що погіршує властивості матеріалу, які визначаються його високою молекулярною масою.

При зволоженні крохмалю при контакті з вологим повітрям відстань між міцелами збільшується в процесі полімолекулярної адсорбції молекул води на їх поверхні [5]. Це призводить до того, що максимальний гігроскопічний вологовміст крохмалю має значну величину – 44 % [6].

Ізотерма сорбції крохмалю володіє суцільною петлею сорбційного гістерезису (рис. 1), тобто ізотерми адсорбції і десорбції співпадають лише в двох крайніх точках при $\phi = 0$ і $\phi = 1$ (ϕ – відносна вологість повітря при даній температурі). Найбільше розходження між ізотермами адсорбції і десорбції спостерігається на ділянці ϕ від 0,3 до 0,8. Проте це явище не пов'язане з явищем капілярної конденсації, оскільки відстань між міцелами $((3 \div 5) \cdot 10^{-10} \text{ м})$ лише дещо більша за розміри молекул води.

Розв'язання невирішених раніше частин загальної проблеми

Теорії, яка б задовільно пояснювала гістерезис сорбції колоїдних тіл, до цих пір не існує. Одна з гіпотез полягає в тому, що гігротермічна рівновага настає на протязі нескінченно довгого проміжку часу і з різною швидкістю для процесів адсорбції і десорбції. Тому при одному і тому ж ϕ вологовміст W крохмалю різний в залежності від того, яким шляхом він був досягнутий.

Як впливає з дифрактограми крохмалю [7] і даних [5] розміри міцел збільшуються на протязі всього процесу поглинання води, звідки випливає, що молекули води адсорбуються не тільки на зовнішній поверхні міцел, а й на внутрішній, проникаючи в їх об'єм і адсорбуючись з виділенням тепла.

Таким чином, під адсорбційно-зв'язаною вологою колоїдних тіл потрібно розуміти не тільки воду, адсорбовану на зовнішній поверхні (міцел), але й адсорбовану на внутрішніх поверхнях міцел [8]. Тому зв'язана рідина можлива як інтраміцелярна, так інтерміцелярна (в обох випадках при адсорбції відбувається виділення теплоти). При цьому відбувається контракція (стиснення) системи колоїдне тіло – рідина. Тіло, поглинаючи рідину, збільшує свої розміри, але об'єм тіла, яке набрякло, менший суми об'ємів сухого тіла і поглинутої рідини.

Нативний крохмаль, як типове колоїдне тіло, тобто еластичне тіло, змінює діаметр зерен за рахунок деформації його міцел, особливо в процесі полімолекулярної адсорбції, коли молекули води проникають у середину міцел і адсорбуються на їх внутрішніх поверхнях. При цьому як розміри міцел, так і відстані між ними збільшуються за рахунок розклинюючого тиску полімолекулярних плівок. Товщина такого шару полімолекулярної адсорбції приблизно рівна декільком сотням діаметрів молекул рідини.

При десорбції відбувається евакуація цих плівок і розміри як міцел, так і зерен зменшуються. Обидва процеси – адсорбції і десорбції, є типово необоротними процесами і тому темпи зменшення розмірів структурних елементів крохмалю в обох випадках теж будуть неоднаковими і це ще є однією з причин існування сорбційного гістерезису.

Як відомо, адсорбційний механізм поглинання вологи крохмалем не є виключним. Крохмаль при

контакті з достатньо великою кількістю води сильно набрякає і перетворюється в гель унаслідок поглинання її шляхом вибіркової дифузії (осмотичного проникнення) її всередину міцел. Осмос води обумовлений різницею концентрацій розчинної фракції – амілози в міцелі і поза нею. Достатньо повно теорія механізму набрякання природних полімерів розроблена в [9]. Оскільки концентрація розчинної фракції всередині більша, ніж поза міцелою, то вона є осмотичною комірною для води, оскільки амілоза розчиняється в ній.

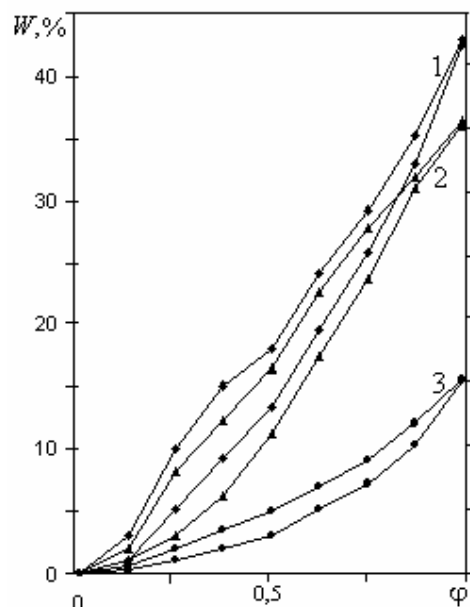


Рис. 1. Ізотерми сорбції нативним картопляним крохмалем без поля і за дії дії НЕП при $T = 298 \text{ К}$: 1 – без поля; 2 – в дорозрядному НЕП ($\nabla E = 2,54 \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$); 3 – в КР ($\nabla E = 12,7 \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$)

Процес поглинання (набухання) тільки в першій стадії (адсорбція) аналогічний процесу розчинення. При подальшому поглинанні рідини ні виділення тепла, ні контракції системи не спостерігається. Тому весь процес поглинання можна розділити на дві стадії: 1) поглинання з виділення тепла і контракцією системи (адсорбція молекул води міцелами тіла) і 2) приєднання рідини без виділення теплоти і контракції системи (власне набрякання).

Кількість осмотичної рідини, яка поглинається без виділення тепла, в багато разів більша (в 20 – 40 разів у залежності від температури води). Чим вища температура, тим більше набрякає колоїдне тіло. Проте при температурах менших 313 К крохмаль повністю не розчиняється у воді (міцели не руйнуються), тому він є обмежено набрякаючим колоїдним тілом. Макромолекули обмежено набряклого полімеру не повністю відокремлені одна від одної, але при цьому частина більш міцних водневих зв'язків між ними, які діють на малих відстанях, можуть переходити в сили Ван-дер-Ваальса. Тому можна стверджувати, що поглинута осмотичним шляхом рідина відноситься до вологи фізико-хімічного зв'язку.

Для системи поглинута рідина – тіло можна записати основне рівняння термодинаміки у вигляді

$$TdS = PdV + dU, \quad (1)$$

де dS і dU – відповідно зміна внутрішньої енергії і ентропії, dV – зміна об'єму тіла. З співвідношення (1) отримуємо

$$P = T \left(\frac{dS}{dV} \right)_T - \left(\frac{dU}{dV} \right)_T. \quad (2)$$

Якщо тиск набрякання P пропорційний абсолютній температурі, що в переважній більшості випадків і спостерігається [5, 9], то поглинання рідини тілом відбувається без виділення тепла і $\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = 0$. У цьому випадку збільшення об'єму тіла відбувається за рахунок збільшення ентропії. Такий процес набухання, певно, пов'язаний зі зміною конформації молекул полімеру.

Відомо, що у вологому тілі закономірності тепло-і масопереносу поряд з іншими факторами суттєвим чином визначаються його структурою і сорбційною ємністю. Для інтенсифікації і регулювання процесів гіротермічної обробки різних видів сировини і готових виробів, які в переважній своїй більшості являються колоїдними капілярно-пористими тілами, в усе більшій мірі використовуються енергетичні поля, і в першу чергу електромагнітні, зокрема, різної степені неоднорідності електричні поля (ЕП). Зміна швидкості протікання процесів тепло- і масопереносу пояснюється як наслідок релаксаційно-поляризаційних процесів, які впливають на рух води у вигляді пари і рідини, і в меншій мірі досліджується вплив полів на фізико-хімічні властивості твердої фази і її сорбційну ємність.

В [10] показано, що при розташуванні порошку картопляного крохмалю навколо осевого тонкого електроду циліндричного конденсатора, тобто він знаходився у різко неоднорідному електричному полі (НЕП), направленому в середину зразка, ізотерми сорбції розміщуються нижче, а площа сорбційного гістерезису зменшується у порівнянні з зразком, що знаходився поза НЕП (рис.1). Цей факт інтерпретується як стиснення зерен, а, отже, і міцел крохмалю і як наслідок зменшення об'єму сорбційного простору під впливом силової дії зовнішнього НЕП. Після виключення неоднорідного дорозрядного поля ($\nabla E = 2,54 \cdot 10^8$ В/м²) як форма ізотерми сорбції, так і її площа відновлювались. А після припинення дії електричного поля коронного розряду ($\nabla E = 12,7 \cdot 10^8$ В/м²) максимальний гігроскопічний вологовміст навіть збільшувався на декілька відсотків.

Силовий вплив НЕП на вологий зразок крохмалю, як еластичне тіло, певно, зводиться до таких складових: орієнтаційний вплив на окремі макромолекули природного високополімеру, втягування їх в область найбільшої неоднорідності поля, деформація окремих надмолекулярних утворень – глобулярних міцел, притягання і, як наслідок, деформування окремих зерен, як макродиполів, до центрального зарядженого електроду. Дійсно, згідно положень макроскопічної електродинаміки на кожну одиницю об'єму речовини, яка поміщена в НЕП діє сила

$$f_e = \sigma_e^e \nabla E - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \nabla \varepsilon_1 + 0,5 \varepsilon_0 \nabla [E^2 (\partial \varepsilon_1 / \partial \rho_1^e)_T \rho_1^e], \quad (3)$$

де σ_e^e – густини зв'язаних зарядів на протилежних кінцях зерна крохмалю, ε_0 – електрична стала, ε_1 –

діелектрична стала вологого крохмалю, ρ_1^e – густина вологого крохмалю. Перший член визначає силу втягування зерна крохмалю, як макродиполя, в область більшої напруженості електричного поля, другий член описує силову дію поля на кожну одиницю об'єму речовини, якщо в ній існує градієнт діелектричної проникності, третій – характеризує величину стрикційної сили, яка всебічно стискує кожне зерно крохмалю. Остання сила також зміщує зразок в область більшої напруженості поля, якщо він оточений іншим діелектриком, наприклад, вологим повітрям.

Отже, НЕП може суттєвим чином впливати на сорбційну ємність крохмалю, тобто на його вологовміст при фіксованій відносній вологості повітря.

Для отримання сухого нативного (у вигляді порошку зерен) крохмалю його необхідно сушити при температурі не більшій 312 К, інакше він при $W > 44$ %, тобто в стані набрякання, перейде із нативного в клейстеризований стан, непридатний для практичного використання. При такій низькій температурі конвективне сушіння відбувається надто повільно, а питомі теплоти випаровування зростають. Як відомо, найважливішим критерієм ефективності даного виду сушіння є величина енергії, яка необхідна для видалення із тіла маси води m_e , що може перебувати в різних станах і формах зв'язку з твердою фазою [11].

Ціль дослідження – експериментальним шляхом з'ясувати вплив НЕП на гіротермічну обробку нативного крохмалю та з'ясувати затрати енергії на видалення із нього води.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів

Класичним методом дослідження енергетики процесу сушіння з урахуванням різних станів і форм зв'язку води є метод енергограм сушіння [12], модифікований нами для використання в НЕП (рис. 2).

Визначення питомих енергозатрат L при використанні методу енергограм сушіння базується на проведенні дослідів по ізотермічному сушінні тонких зразків (2 мм) з надлишком зволожений (шар води ≈ 2 мм), при відсутності теплообміну між поверхнею тіла і оточуючим середовищем. У процесі такого сушіння все тепло, яке виділяється нагрівачем у круглій фторопластовій калориметричній кюветі радіусом $1,6 \cdot 10^{-2}$ м, витрачається на випаровування води. Конструкція установки, методика роботи на ній і підготовка зразка до дослідів суттєво не відрізнялись від описаних у [12, 13]. Відповідно до поставленої мети було дещо видозмінено вимірну кювету для досліджень у НЕП.

Для створення НЕП в калориметричній кюветі 1 (рис. 2) використовувалась система електродів, одним з яких служила тонка металева пластинка 4, заземлена через мікроамперметр М 2005, яка покривала нагрівач кювети 7. Другий електрод являв собою сукупність голкових електродів 5, кількість яких змінювалась від одної до п'яти тонких металевих голок. Вони розташовувались над зразком у кюветі так, щоб вістря голок знаходились на відстані не меншій $3 \cdot 10^{-2}$ м від поверхні води 3 над зразком. Таке число голок

вибиралось на основі експериментальних даних, згідно яких при великій кількості голкових електродів ЕП стає близьким до однорідного. Під вістря голки з радіусом заокруглення $\sim 10^{-4}$ м отримували в залежності від напруги U різні ∇E ЕП аж до значень ∇E , коли існує КР. На е.р.с. вимірювальної диференціальної термопары 6 (нижній спай знаходився у вологому зразку 2, а верхній – над ним), яка задавала величину струму в нагрівачі 7 кювети, зовнішнє ЕП не впливало. Як вимірювальний пристрій термо- е.р.с. при індикації впливу ЕП використовувався прилад ПП-63.

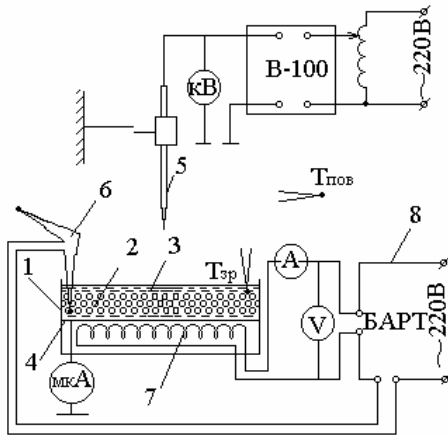


Рис. 2. Принципова схема установки для дослідження енергограм сушіння в НЕП (пояснення в тексті)

Перед дослідом зразок у вигляді порошку шаром товщиною $2,5 \cdot 10^{-3}$ м засипався в кювету на нижній електрод 4. Електронагрівач 7 автоматично компенсував різницю температур $\Delta T(\tau)$ між оточуючим середовищем і вологим зразком 2. Диференціальна термопара 6 служила датчиком для блока автоматичного регулювання температури (БАРТ) 8. У режимі запису термограм сушіння електронагрівач відключався. В цьому режимі додатковими термопарами реєструвались температури: мокрого зразка $T_{зр}$ і середовища $T_{пов}$. Постійна величина $T_{пов}$ забезпечувалась автономним нагрівачем.

За добу перед дослідом зразок засипався у кювету і зволожувався з надлишком дистильованою водою до повного набрякання. У залежності від відстані електродів до поверхні зразка і величини U , змінювались і значення струму і коронного розряду (КР), а, отже, і введена середня потужність $\bar{P}_e = iU/s$.

До звичайного рівняння теплового балансу сушіння тонкого зразка необхідно додати члени $I^2 R_n$ та iU , які враховують потужність введена за рахунок внутрішнього нагрівача та газового розряду

$$L \frac{dm_{зр}}{dt} + (c_0 m_0 + c_{зр} m_{зр}) \frac{dT_{зр}}{dt} - \alpha s (T_{пов} - T_{зр}) - I_n^2 R_n - iU = 0 \quad (3)$$

де τ – час; c_0 – питома теплоємність речовини кювети; m_0 – маса кювети; $c_{зр}$ – питома теплоємність вологого зразка; $m_{зр}$ – маса вологого зразка; $T_{зр}$ – температура зразка; α – коефіцієнт зовнішнього теплообміну; s – поверхня вологого зразка; $T_{пов}$ – температура повітря.

В умовах зняття енергограм сушіння різниця температур $\Delta T = T_{пов} - T_{зр}$ компенсувалась нагрівачем у калориметричній кюветі. При цьому $T_{зр} = T_{пов} = \text{const}$ і $dT_{зр}/dt = 0$. Із збільшенням і темп зменшення струму в нагрівачі I_n був далеко більшим, ніж темп зростання

і. Тоді для кількості тепла, яке затрачається на видалення 1 кг води (питомі енергозатрати) L , маємо

$$L = \frac{1}{m_c} \cdot \frac{I_n^2(\tau) R_n + i(\tau) U}{dW/d\tau} \quad (4)$$

Таким чином, для обчислення L потрібно мати не дві, а три кінетичні криві: криву струму в нагрівачі кювети $I_n(\tau)$, криву струму газового розряду $i(\tau)$ і криву швидкості сушіння ($dW/d\tau$). Останню отримуємо із кривої сушіння $m_{зр}(\tau)$, яка відбиває зміну W зразка з часом, дискретним диференціюванням. Втрати маси реєструвались електронними терезами на діаграмній стрічці електронного потенціометра КСП – 4 з чутливістю $5 \cdot 10^{-6}$ В/м.

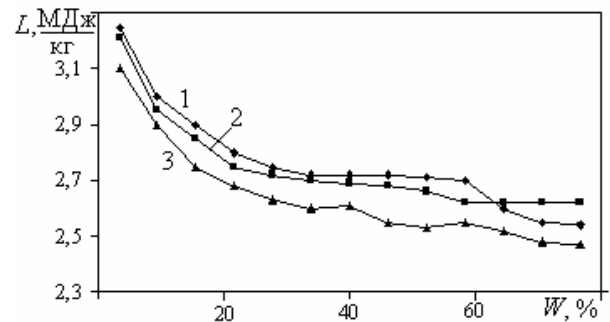


Рис. 3. Залежність питомої теплової енергії випаровування води L з картопляного крохмалю від вологовмісту W при температурах: 1, 3 – 303 К, 2 – 333 К.

Крива 3 отримана в НЕП коронного розряду з $\nabla E = 14,8 \cdot 10^8$ В/м²

Проведені вимірювання питомої енергозатрати із крохмалю при різних температурах, як без поля, так і в електричному полі КР, показали (рис. 3), що до вологовмістів, які відповідають наблизено максимальному вологовмісту набрякання ($\approx 70\%$) відбувається випаровування надлишку вільної води. При цьому величина L без поля, в межах похибки дослідів ($\approx 2\%$) дорівнює питомій теплоті випаровування вільної води при даній температурі. Починаючи з цього вологовмісту і до вологовмістів, близьких до максимального гігроскопічного, випаровується іммобілізована та осмотично-зв'язана волога. Питома теплота випаровування цієї форми зв'язку води незначно відрізняється за величиною від величини L для вільної води при відповідних температурах. Ця обставина підтверджує ентропійний характер зв'язку осмотичної води. В подальшому, зі зменшенням вологовмісту до максимальної кількості адсорбційної зв'язаної води (32 %) величина L плавно збільшується. Питома теплота випаровування води стає більшою питомої теплової випаровування вільної води при даній температурі на 3 – 6%, збільшуючись зі зменшенням вологовмісту. Це свідчить про зміну фізичного стану системи, бо двофазна система – дисперсна система – вода переходить у трьохфазну систему, а саме, дисперсна система – вода – вологе повітря. В цих умовах видаляється міжміцелярно-зв'язана вода і між ними утворюються мікрокапіляри, радіуси яких складають лише декілька молекулярних діаметрів, і випаровування відбувається з поверхні увігнутих менісків, кривизна яких неперервно зменшується. В зв'язку з розвитком великих від'ємних сил Лапласа відбувається капілярне самотиснення системи при сушінні, тобто при зменшенні вологовмісту.

В області зв'язаної вологи, особливо адсорбованої вологи моношару, має місце різке зростання величини L , яке обумовлене великою інтенсивністю теплового ефекту зв'язку вологи, як з внутрішньою, так і зовнішньою поверхнею міцел.

З підвищенням температури до 333 К величини L збільшуються при фіксованих вологовмістах. Це особливо помітно в області стану набрякання крохмалю, де величини L значно більші, ніж отримані при 303 К. Цей факт варто пов'язувати з тим, що для крохмалю, який знаходиться в контакт з достатньою кількістю води при температурах сушіння більших за 313 К відбувається процес клейстеризації, який супроводжується ендотермічним ефектом [9]. Цьому ефекту відповідає додаткове зменшення температури зразка в порівнянні з температурою оточуючого середовища. Це і викликає, у відповідності з ідеєю методу визначення L , додаткові теплові затрати при випаровуванні утримуваної вологи [13]. Наслідком полідисперсності досліджуваних зразків і безперервної зміни об'єму є відсутність чітко виражених максимумів на кривих залежності питомих теплот випаровування від вологовмісту.

Дорозрядне НЕП, практично не впливає на процес сушіння при вказаних температурах. Основним фактором, який інтенсифікує випаровування при фіксованій температурі (303 К, крива 3 рис. 3), є коронний вітер (КВ), що супроводжує коронний розряд (КР) завдяки якому в шарі рідини, що покриває зразок, виникають хвильові й інші рухи. Внаслідок внутрішнього тертя утворюються турбулентні потоки усередині рідини, тим самим сприяючи збільшенню кінетичної енергії окремих молекул. У результаті зростає число молекул, що вилітають з рідини, а це прискорює паротворення. Відбиті потоки КВ сприяють видаленню маси пари від поверхні тіла, що сушиться. Також молекули пари розкладаються в НЕП іонізатора і початкова вологість сушильного агента знижується. Насичення поверхневого шару води іонами КР й молекулами озону, істотно знижує поверхневий натяг, зменшуючи роботу виходу молекул води в граничний шар, який, окрім того, розпушується електронно-іонним бомбардуванням. У результаті зменшується дифузійний опір граничного шару і значно (в 10–12 разів) збільшується швидкість випаровування. Насичення поверхневого шару води, що покриває зразок, іонами об'ємного заряду й молекулами озону істотно знижує поверхневий натяг, а отже і величину L , оскільки зменшується робота виходу молекул з води.

В розрядному полі частина молекул водяної пари конденсується на іонах об'ємного заряду, утворюючи заряджені мікрокрапельки. При цьому зменшується концентрація молекул пари в граничному шарі. За рахунок впливу КВ з поверхні рідини електрогідродинамічними потоками виносяться утворені крапельки. Цьому також сприяє електронно-іонне бомбардування поверхні рідини. Заряд окремої крапельки пропорційний її площі і середній густині поверхневого заряду. В результаті виникають кулонівські сили, які діють на заряджені крапельки і інтенсивно розсіюють туман, що скупчився над поверхнею води. З іншого боку, проходження електричного струму КР (3–5 мкА) сприяє зменшенню парціального тиску пари в

навколишньому повітрі. Утворення одного іона H_2O^+ приводить, згідно кластерної теорії, до дисоціації п'яти молекул H_2O .

Треба врахувати також високі коефіцієнти розпилення води (від 500 до 1000), які обумовлені числом молекул води, що залишають рідину в розрахунку на один іон, що попадає в неї [14]. Дійсно, іони, які бомбардують поверхню рідини мають енергію далеко більшу за енергію випаровування молекул води. Настільки високі коефіцієнти переносу викликані викиданням великих кластерів, що сформувалися в приповерхневому шарі, оскільки стан води в цьому шарі інший, ніж на початку. Він відрізняється насамперед розірваною, під впливом бомбардування іонів і електронів сіткою водневих міжмолекулярних зв'язків, що зменшує витрати енергії на перенос води в газову фазу.

Отже, зазначені фактори суттєво впливають на початковий період процесу сушіння крохмалю.

З подальшим зменшенням вологовмісту зразка відкриваються макропори міжзернового простору. Випаровування вологи йде з поверхні менісків, що заглиблюються. Кривизна цих менісків мала і енергія утримання цієї вологи також мала і тому вона практично є вільною водою Розташування кривої $L(W)$ у полі практично не змінюється і вона продовжує йти нижче кривих без поля. Початок випаровування осмотичної вологи ($\approx 70\%$), яка має не енергетичний, а ентропійний зв'язок також практично не змінює величин L . Проте вони залишаються значно меншими цих же величин, але без поля.

З переходом в область полімолекулярної вологи величини L зростають, бо для цієї вологи характерний енергетичний зв'язок з зовнішньою і внутрішньою поверхнею міцел, хоч вони залишаються помітно меншими, ніж у випадку без поля. Це вказує на те, що інтенсифікуючі фактори КР продовжують впливати на процес випаровування води і цієї форми зв'язку. При цьому створюються умови для ще більшого впливу НЕП на кінетику сушіння, але, дуже малі міжміцелярні відстані і малі товщини полімолекулярних плівок, істотне падіння діелектричної проникності води і зростання її в'язкості стають перешкодою, як для електродифузійного, так і для плівкового електрогідродинамічного переносу. З переходом в область мономолекулярної адсорбції величини L наближаються до аналогічних значень без поля, що свідчить про значну енергію зв'язку молекул води з адсорбційними центрами міцел.

У випадку темного КР, що утворюється при струмі $(3 \div 5) \cdot 10^{-6}$ А, відбувається суттєве збільшення швидкості випаровування. При цьому вводиться потужність у вологий зразок ≈ 1 Вт/м². Це мізерно мала кількість енергії в порівнянні з кількістю тепла, що вводиться в нього електронагрівачем. За таких умов працюють силові (понадмоторні) фактори НЕП, які впливають як на фізичну структуру крохмалю, про що йшлося вище при обговоренні положення і форм ізотерм сорбції в такому полі, так і на окремі елементи утримуваної води, переміщуючи їх як до поверхні міцел і в цілому зерен крохмалю, так і за межі їх.

При сушінні з використанням КР загальна тривалість процесу зменшується майже в 3 рази. Найбільш значна інтенсифікація процесу спостерігається при

випаровуванні вільної рідини й вологі макрокапілярів. Такого ж ступеня інтенсифікації сушіння можна досягти при збільшенні температури сушильного агента на десятки градусів. Але це викликає значне збільшення витрат теплоти, і разом з тим, жорсткий режим гігротермічної обробки сприяє розвитку необоротних структурних змін (клейстеризація крохмалю), особливо в природних високополімерних тілах, які мають надто термолабільну структуру.

Порівняння впливу на процеси випаровування при однакових швидкостях КВ і потоків повітря із сопла з температурою 303 К показує, що швидкість випаровування у другому випадку у вісім разів менша. Це вказує на дію в електричному полі КР додаткових силових факторів, які як пришвидшують випаровування, так і зменшують енергетичні затрати на видалення одиниці маси води з крохмалю. При цьому, в залежності від сили струму й полярності електродів, лише 20 – 35 % загальної енергії КР, підведеної в граничний шар, припадає на чисто механічне видалення водяної пари й краплинної вологі (як при сопловому дутті).

Інтенсифікація процесу сушіння в КР відбувається не стільки за рахунок самого процесу видалення води, а, в основному, в результаті зміни структури поверхневого шару води і об'єму твердої фази крохмалю, електромасопереносу при перекиданні рідини на електроди й виносу диспергованих частинок рідини в газову фазу. При цьому не витрачається теплота фазового переходу. Тут йдеться не про питомі теплоти випаровування, а про енергозатрати на сушіння, які значно менші ніж при простому випаровуванні. Цьому сприяє також підняття вологі всіх станів і форм зв'язку до поверхні тіла і концентрування її під голковими електродами, тобто введення енергії КР відбувається не через всю площу зразка, який сушиться, а в окремі, найбільш вологі точки його.

Висновки з даного дослідження та перспективи подальших розвідок

Отже, дія розрядних полів на найбільш вологі точки крохмалю зумовлює економію енергії в порівнянні з тепловим сушінням, коли нагрівається весь об'єм тіла і нагрівається вся сушильна установка і тому значна частина енергії втрачається при теплообміні з середовищем. При цьому частина води видаляється без переведення в пару, що також зменшує енергозатрати на сушіння. Для істотної зміни L , необхідно використовувати розрядні НЕП, щоб не збільшувати температури. Підвищення її пов'язане зі збільшенням витрат теплоти, що нагріває не тільки рідину, але й усю масу сушильної установки. До того ж, значна кількість теплоти виділяється в навколишнє середовище, викликаючи теплове забруднення.

Таким чином, у порівнянні з іншими технологічними застосуваннями електрики електронно-іонне сушіння дійсно володіє рядом переваг, пов'язаних з безпосереднім силовим впливом неоднорідного електричного поля на різні стани і форми зв'язку вологі без значних проміжних трансформацій і непродуктивних витрат енергії. При цьому, незважаючи на значне збільшення швидкості сушіння (як і при збільшенні температури на десятки градусів) і зменшення енергозатрат, крохмаль не зазнає клейстеризації, тобто залишається нативним. Тому електронно-

іонний спосіб сушіння варто рекомендувати для обезводнення термолабільних речовин, лікарських і біологічних препаратів, які висушуються при низьких температурах, а, отже, надто повільно.

Література:

1. Костенко В.Г., Овчинникова А.Е., Горбатов В.М. Производство крахмала. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 200 с.
2. Химия и технология крахмала / Под ред. Р.Л. Уистлера и Э. Ф. Пашаля. – М.: Пищевая промышленность, 1975. – 360 с.
3. Френкель С.Я. Успехи в области изучения крахмала. // Успехи химии. – 1950. – Т. 19, № 4. – С. 489 – 517.
4. Вода в полимерах: Пер. с англ./ Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – 555 с.
5. Думанский А.В., Яковкина Е.А. Зависимость изменений объема твердой фазы крахмальной суспензии от влажности // Коллоидный журнал. – 1952. – Т. 14, №1. – С. 37 – 42.
6. Панченко М.С. Комплексное использование сорбционных и калориметрических исследований применительно к решению некоторых задач внутреннего массопереноса в дисперсных телах. / Дисс. канд. ф.-м. н. – К.: КГПИ, 1969. – 163 с.
7. Мосиевич А. С. Исследование влияния электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в твердых дисперсных системах различной физико-химической природы / Дисс. к. ф.-м. н. – К.: КГПИ, 1982. – 173.
8. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. – М.: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1954. – 275 с.
9. Липатов С.М. Физико-химия коллоидов. М.: Госхимиздат, 1948. – 356 с.
10. Панченко М.С., Мосиевич А.С., Панасюк А.Л., Карпович И.М. Влияние электрических и магнитных полей на геометрию порового пространства и сорбционную емкость дисперсных тел // Электронная обработка материалов. – 1976. – № 6. – С. 40 – 44.
11. Гинзбург А.С. Расчет и проектирование сушильных установок пищевой промышленности. – М.: Агропромиздат, 1985. – 336 с.
12. Дущенко В.П., Панченко М.С., Бельдид В.В. Определение удельных теплот испарения влаги из коллоидных материалов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1966. – № 5. – С. 145 – 149.
13. Dushenko V.P., Panchenko M.S. and Beldii V.V. Determination of specific heat of moisture evaporation from colloid materials. Abstracts for the advancement of industrial utilisation of wheat. // College of engineering research division. Washington State university. – 1967. – N.5, april.
14. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Перенос компонентов раствора в зону плазмы в условиях тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом // Электронная обработка материалов. – 2003. – № 1. – С. 44 – 47.
15. Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С., Карпович И.М. Зависимости для тепломассообмена при сушке капиллярно-пористых тел в поле коронного разряда // Промышленная теплотехника. – 1990. – Т. 12, № 3. – С. 53 – 59.

ФІЗИКА
КОНДЕНСОВАНИХ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СИСТЕМ

Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету
Випуск 12.

Відповідальний за випуск **Бордюк М.А.**
Випуск підготував **Маркевич І.М.**
Підписано до друку 30.09.2007 р. Тираж 100 прим.

Рівненський державний гуманітарний університет
33000, м. Рівне, вул. Остафова, 31.