7. Штепа, Є.П. Спосіб активації мінеральних вод. [Текст] / Є.П. Штепа, К.А. Нурудінова (Михайлова) // Патент України № 40206 від 25.03.09.
8. ГОСТ 10444.11 – 89. Продукты пищевые. Методы определения молочнокислых микроорганизмов.

УДК 664.035:678:532.72

СЕРГЄЄВА О.Є., д-р фіз.-мат. наук, професор, ФЕДОСОВ С.Н., д-р фіз.-мат. наук, професор
Одеська національна академія харчових технологій

АНАЛІЗ ЯВИЩ ДИФУЗІЇ І КОНВЕКЦІЇ В РАЗІ РІДКОГО ХАРЧОВОГО ПРОДУКТУ В ОДНОШАРОВІЙ ПЛАСТИКОВІЙ УПАКОВЦІ

Проаналізовані явища дифузії і конвекції домішок з полімерної одношарової упаковки в рідкий харчовий продукт. На основі розв'язання рівняння дифузії для цього випадку отримані профілі концентрації дифундуючої речовини після різної тривалості контакту упаковки з харчовим продуктом.

Ключові слова: харчова упаковка, дифузія, конвекція.

Diffusion and convection of impurities are analyzed from one layer plastic packaging into a liquid food. On the basis of solving the diffusion equation for this case, the concentration profiles of diffusing substance are obtained after different duration of contact with the food packaging.

Keywords: food packaging, diffusion, convection.

Можливість використання полімерного матеріалу в контакті з харчовими продуктами визначається в основному двома факторами: токсичністю мігрованих у продукт речовин та їх концентрацією в продукті. Вміст навіть біологічно нешкідливих речовин у продуктах харчування повинен бути чітко регламентований. Хоча такі речовини і не шкідливі для здоров'я, але підвищений вміст їх може призвести до зниження харчової цінності продуктів [1]. Проблема наявності в харчовому продукті домішок полімеру, з якого вироблена упаковка, є дуже важливою. Тому аналіз явищ дифузії і конвекції речовини в пластиковій упаковці представляє значний інтерес.

Перенесення речовини, яке відбувається між полімерною упаковкою і рідким харчовим продуктом, контролюється або шляхом конвекції на границі рідина-тверде тіло, або шляхом дифузії через полімер. Конвекція завдяки руху рідини може бути результатом відмінностей в густині або концентрації, як у разі природної конвекції, або цей рух може бути ініційований за допомогою механічних засобів, як у разі примусової конвекції.

Математична теорія дифузії в ізотропних матеріалах заснована на припущенні, що швидкість перенесення дифундуючої речовини через одиницю площі перерізу матеріалу пропорційна градієнту концентрації, як показано в рівнянні

$$F = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (1.1)$$

де F – швидкість перенесення дифундуючої речовини через одиницю площі перерізу,

C – концентрація дифундуючої речовини,

x – координата, нормальна до перерізу, уздовж якої відбувається дифузія,

D – коефіцієнт дифузії.

На границі упаковка-рідка харчова речовина (наприклад, вода або молоко) швидкість, з якою речовина упаковки (наприклад, домішка до полімеру) переходить у рідину дорівнює швидкості, з якою ця домішка приходить до поверхні завдяки внутрішній дифузії через полімерну упаковку, що призводить до співвідношення:

$$-D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = h(C_{L,t} - C_{eq}), \qquad (1.3)$$

де h – коефіцієнт передачі за рахунок конвекції в рідині поряд з поверхнею,

$C_{L,t}$ – концентрація дифундуючої речовини на поверхні твердого тіла,

C_{eq} – концентрація дифундуючої речовини на цій поверхні, яка необхідна для підтримки рівноваги з концентрацією цієї ж речовини в рідині, в момент часу t.

Оскільки передача шляхом конвекції в рідині проходить набагато швидше, ніж передача за рахунок дифузії через твердий полімер, то концентрацію дифундуючої речовини в рідині можна вважати постійною і рівномірною.

Коефіцієнт конвекції досить низький в нерухомій рідині, але він збільшується із зростанням швидкості перемішування рідини до дуже великих значень. Коли коефіцієнт конвекції h є нескінченною величиною, то концентрація дифундуючої речовини на поверхні твердого тіла миттєво досягає відповідного значення в рівновазі з концентрацією в рідині, як тільки почнеться процес. Цей факт виражається співвідношенням:

$$t = 0, \quad C_{L,0} = C_{eq}, \quad h \to \infty. \qquad (1.4)$$

Значення потоку дуже високе, що пояснює наявність вертикальної дотичної на початку кінетики переносу дифундуючої речовини

$$t = 0, \quad F_{L,0} \to \infty. \qquad (1.5)$$

Відбувається також процес поглинання або виходу. Рівняння (1.3) відповідає як виходу добавки з полімеру в рідину, так і поглинанню рідини полімером. Відносні значення двох концентрацій втручаються в процес відповідно до наступних співвідношень:

$C_{L,t} > C_{eq}$ – вихід добавок в рідину. (1.6')

$C_{L,t} < C_{eq}$ – поглинання рідини полімером. (1.6")

Треба сказати, що припущення про нескінченне значення коефіцієнта конвекції занадто часто зустрічається в наукових працях без будь-яких відповідних доказів.

З різних причин, по суті хімічних, у зв'язку з тим, що розчинність добавок значно більша в одному з двох середовищ «полімер-рідина», концентрації добавки не однакові в полімері і рідині в стані рівноваги. Цей факт можна записати у вигляді співвідношення концентрацій:

$$K = \frac{C_{L,\infty}}{C_{p,\infty}}, \qquad (1.7)$$

де K– коефіцієнт розподілу,

$C_{L,\infty}$ – концентрація дифундуючої речовини на поверхні полімеру в рівновазі, яка досягається після нескінченного часу,

$C_{p,\infty}$ – концентрація дифундуючої речовини в рідині у рівновазі.

Зауважимо, що в цілому, і на щастя для споживачів, концентрація добавок в полімерах, які використовуються в якості упаковки, дуже низька, так що їх концентрація в рідині не перевищує їх розчинності в харчовій рідині [2]. Таке ж саме спостерігається, коли упаковка складається з двох шарів, з яких один зроблений з переробленого полімеру, а другий – з первинного полімеру. Очевидно, що коефіцієнт розподілу К дорівнює 1, коли ці два шари знаходяться в повному контакті в упаковці і зроблені з того ж самого полімеру.

Розглянемо явище дифузії більш докладно. Для цього розглянемо елемент об'єму у вигляді тонкого шару товщиною ∂x, сторони якого перпендикулярні до напрямку дифузії (рис. 1).

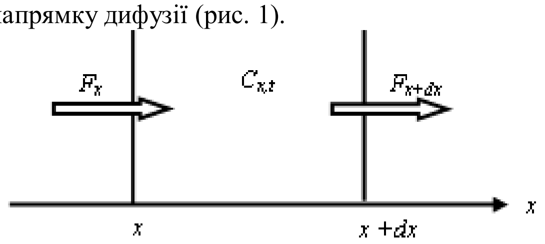

Рис. 1. Схема переносу дифундуючої речовини крізь шар товщиною *dx* в той час, коли концентрація $C_{x,t}$ є функцією координати *x* і часу *t,* а F_x – це потік речовини в координаті *x* в момент часу *t*

Швидкість зростання (або зниження) кількості дифундуючої речовини в елементі об'єму S∂x розраховується шляхом розгляду швидкості передачі речовини, що надходить через площу S з координатою x і залишає цю область в площині x + ∂x за час ∂t, причому інкременти часу ∂t і координати ∂x є нескінченно малими:

$$S(F_x - F_{x+dx}) = -S\frac{\partial F}{\partial x}dx \quad . \tag{1.8}$$

Швидкість, з якою кількість дифундуючої речовини збільшується також визначається за виразом

$$S\ \frac{\partial C}{\partial t}dx \quad . \tag{1.9}$$

Прирівняємо вирази для швидкості (1.8) і (1.9), використовуючи значення потоку F з рівняння (1.1)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial C}{\partial x}\right) \ . \tag{1.10}$$

Якщо коефіцієнт дифузії D є сталим і не залежить від концентрації, то це рівняння зводиться до наступного:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \ . \tag{1.11}$$

Нарешті, рівняння (1.1), яке виражає потік дифундуючої речовини, і рівняння (1.10) або (1.11), які виражають зміну концентрації у часі і просторі, є основними рівняннями дифузії через шар ізотропного матеріалу. Рівняння (1.10) і (1.11) є рівняннями в часткових похідних, тому що концентрація C залежить від двох параметрів – часу і координати.

Знаходимо рішення диференціального рівняння дифузії вводячи в (1.11)

$$C_{x,t} = C_x \cdot C_t \ , \tag{1.12}$$

де C_x і C_t є функціями тільки координати x і часу t. Відповідно, загальне рівняння дифузії (1.11) після розподілу змінних приймає вигляд

$$\frac{1}{C_t}\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{D}{C_x}\frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} \ , \tag{1.13}$$

де ліва частина залежить тільки від часу t, а права частина – тільки від координати x. Обидві частини дорівнюють однаковій негативній константі, яку зручно записати як $-\lambda^2 D$

Таким чином, отримуємо два звичайні диференціальні рівняння:

$$\frac{1}{C_t}\frac{dC_t}{dt} = -\lambda^2 D \ . \tag{1.14}$$

$$\frac{D}{C_x}\frac{d^2 C_x}{dx^2} = -\lambda^2 D \ . \tag{1.15}$$

Рішення цих двох рівнянь є або очевидними (1.14)

$$C_t = const\cdot \exp(-\lambda^2 Dt) \ , \tag{1.16}$$

або відомими (1.15)

$$C_x = A\cdot \sin\lambda x + B\cdot \cos\lambda x \ . \tag{1.17}$$

Нарешті, часткове рішення рівняння дифузії для шару з постійним коефіцієнтом дифузії D має вигляд:

$$C_{x,t} = C_x \cdot C_t = [A\cdot \sin\lambda x + B\cdot \cos\lambda x]\cdot \exp(-\lambda^2 Dt) \ , \tag{1.18}$$

де постійні A і B повинні бути знайдені для кожної конкретної задачі. Рівняння (1.18) є лінійним. Загальне рішення отримуємо шляхом підсумовування серії часткових рішень зокрема, наступним чином:

$$C_{x,t} = \sum_{n=0}^{\infty}[A_n \sin\lambda_n x + B_n \cos\lambda_n x]\cdot \exp(-\lambda_n^2 Dt) \ , \tag{1.19}$$

де константи, B_n і A_n є невідомими, які повинні бути визначені для кожної конкретної задачі, враховуючи граничні та початкові умови задачі.

Розглянемо рішення рівняння дифузії для випадку, коли полімер товщиною $2L$ занурений в рідину нескінченного об’єму з нескінченним значенням коефіцієнта конвекції.

Полімер в області $-L < x < +L$ спочатку має рівномірну початкову концентрацію C_{in}, а на поверхні підтримується постійна концентрація C_∞. Цей факт відповідає умові, коли рідину сильно перемішують.

Початкові і граничні умови для випадку, показаного на рис. 2, такі:

$$t = 0, \quad -L < x < +L, \quad C = C_{in} \ . \tag{1.20}$$

$$t > 0, \quad x = \pm L, \quad C = C_\infty \ . \tag{1.21}$$

Оскільки середина полімеру при x=0 є площиною симетрії, то в будь-який час виконується така умова:

$$t \ge 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x}\ \ при\ \ x = 0 \ . \tag{1.22}$$

Рішенням цієї задачі є загальне рівняння (1.23), яке отримане за допомогою методу відокремлення змінних, де константи повинні бути визначені. Воно має вигляд

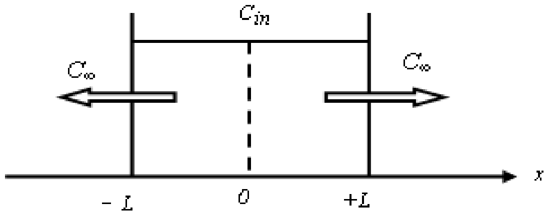

Рис. 2. Схема пластини товщиною *2L*, з *–L<x<+L*. *C_{in}* – рівномірна концентрація речовини, яка дифундує в пластину. *C_∞*.- концентрація речовини, яка дифундує з пластини на початку процесу при *$h\to\infty$*

$$C_{x,t} - C_\infty = \sum_{n=0}^{\infty}[A_n \sin\lambda_n x + B_n \cos\lambda_n x]\cdot \exp(-\lambda_n^2 Dt) . \qquad (1.23)$$

Умова в середній площині записується таким чином:

$$\frac{\partial C_{x,t}}{\partial x} = 0 . \qquad (1.24')$$

і вимагає, щоб члени в косинусах у отриманому рівняння (1.23) дорівнювали нулю, що призводить до

$$A_n = 0 . \qquad (1.25)$$

Гранична умова (1.22), наприклад $x=L$ і $C_{L,t}$ - C_∞ = 0, t> 0, виконується, коли

$$\cos\lambda_n L = 0 = \cos(2n+1)\frac{\pi}{2} \quad i \quad \lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2L} . \qquad (1.26)$$

$$C_{in} - C_\infty = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cdot \cos\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \quad для -L < x < +L . \qquad (1.27)$$

$$B_n = \frac{4}{(2n+1)\pi}[-1]^n . \qquad (1.28)$$

Нарешті, профіль концентрації дифундуючої речовин в полімері товщиною 2L, коли -L <x <+L, може бути виражений в термінах координати x і часу t наступним рядом:

$$\frac{C_{x,t} - C_\infty}{C_{in} - C_\infty} = \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{[-1]^n}{2n+1}\cdot\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\cdot\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}D\cdot t\right] . \qquad (1.29)$$

Кількість дифундуючої речовини, яка передається в полімер або виходить із полімеру в момент часу t отримується шляхом інтегрування потоку речовини через поверхню по часу:

$$M_t = 2\int_0^t D\cdot\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=\pm L} dt \quad x = \pm L . \qquad (1.30)$$

Оскільки градієнт концентрації стає рівним

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=\pm L} = \frac{2(C_{in} - C_\infty)}{L}\cdot\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}D\cdot t\right]$$

$$[-1]^n\cdot\sin\frac{(2n+1)\pi}{2} = [-1]^{2n} = 1$$

нарешті, кількість дифундуючої речовини, яка передається в момент t, визначається за формулою

$$M_t = \frac{4(C_{in} - C_\infty)D}{L}\int_0^\infty\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}Dt\right]dt , \qquad (1.31)$$

Оскільки кількість дифундуючої речовини, яка залишила полімер або увійшла до полімеру після нескінченного часу визначається за формулою

$$M_\infty = 2(C_{in} - C_\infty)L , \qquad (1.32)$$

то кінетика транспорту речовини в полімер або із нього при його товщині 2L виражається наступним співвідношенням:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\cdot\exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}D\cdot t\right] . \qquad (1.33)$$

Обидва рівняння для профілів концентрації (1.29) та кінетики переносу (1.33) можуть бути використані для полімерної упаковки товщиною L, якщо: 0 <x <L, коли вона знаходиться в контакті тільки з одного боку з рідиною (при x = L), поки немає переносу на іншу сторону (при x = 0). Цей факт є результатом прямого застосування симетрії пластини по відношенню до площини симетрії при x = 0, як показано на рис. 3.

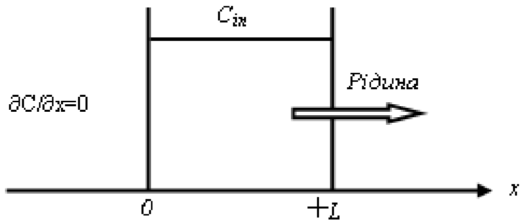

Рис. 3. Схема половини пластини товщиною 2*L* з -*L* <*x* <+ *L*, яка показує симетрію по відношенню до середньої площини з абсцисою *x* = 0. Завдяки цій симетрії, немає переносу речовини через цю середню площину

Для упаковки товщиною L в контакті з рідиною на двох сторонах можуть бути застосовані обидва рівняння (1.29) і (1.33). Очевидно тільки, що фактична товщина L' повинна бути рівною 2L в цих рівняннях: тобто L' = 2L

Значення концентрації на поверхні S за нескінченний час, або в рівновазі з рідиною дорівнює нулю для рідини нескінченного об’єму з нескінченним значенням коефіцієнта конвекції поблизу поверхні, коли в цій рідині немає дифундуючої речовини: C_∞=0 нескінченний об’єм чистої рідини при $h\to\infty$.

Насправді, ця концентрація C_∞ є початковою і постійною концентрацією дифундуючої речовини в рідині.

Рівняння (1.29) і (1.33) можуть бути застосовані у разі виходу дифундуючої речовини в рідину або в протилежному випадку, коли дифундуюча речовина поглинається полімером, в залежності від відповідних значень концентрації дифундуючої речовини в полімері і в рідині згідно рівнянь (1.6) і (1.6’)

Безрозмірне число з'являється в обох рівняннях (1.29) і (1.33), або для профілю концентрації, який виникає вздовж товщини полімеру або для кінетики переносу дифундуючої речовини:

$$\frac{D\cdot t}{4L^2} = \frac{D\cdot t}{L'^2} \quad 2L = L' \qquad (1.34)$$

$$0 < \frac{M_t}{M_\infty} < 1 \qquad (1.35)$$

Насправді, можна сказати, що єдиною причиною, щоб внести C_∞ в рівняння (1.29) є необхідність вираження значення концентрації на поверхні $C_{L,t}$, а також концентрації $C_{x,t}$ у нескінченний час.

Рівняння (1.29) і (1.33) можуть бути застосовані у будь-який час, а точніше, для будь-якого значення

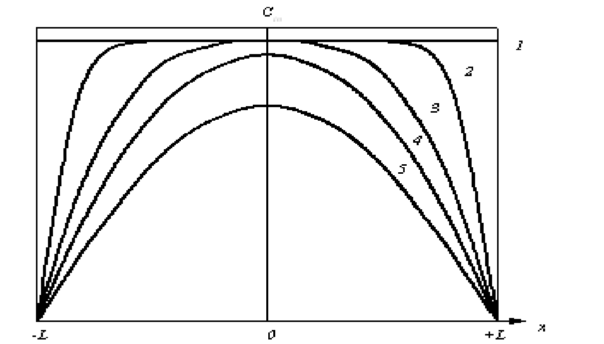

Рис. 4 Профілі концентрації речовини, які розраховані вздовж товщини полімеру за різний час контакту: *1 -0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,2.* Час виражається в безрозмірних одиницях *Dt/L²*, при *h* → ∞ та нескінченому об'ємі рідини

кількості дифундуючої речовини, яка переходить між полімерною упаковкою і рідиною.

Коли значення відношення, показаного в рівнянні (1.35) більше, ніж 0,5…0,6, то серії в рівнянні (1.33) сильно сходяться і можуть бути зведені до першого члена. Таким чином, стає:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad 0,6 < \frac{M_t}{M_\infty} < 1 \quad -L < x < +L \,. \tag{1.36}$$

Деякі профілі концентрації дифундуючої речовини, які утворюються вздовж товщини полімерної упаковки товщиною $2L$, з $-L < x < +L$, показані на рис. 4 із нескінченним об'ємом рідини і нескінченним значенням коефіцієнта конвекції, Показано також симетрію розподілу відносно площини $x = 0$.

Відоме також інше рішення для цієї задачі з використанням функції помилок [3-5]. Тоді кінетика переносу дифундуючої речовини між полімером товщиною $2L$ і рідиною нескінченного об'єму, яку настільки сильно перемішують, що коефіцієнт конвекції є нескінченним, відповідає такому виразу:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2\cdot\left[\frac{D\cdot t}{L^2}\right]^{0.5}\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n ierfc\frac{nL}{\sqrt{Dt}}\right] \tag{1.37}$$

$$erfc(x) = 1 - erf(x)\,, \quad ierfc(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-x^2) - x\cdot erfc(x)\,,$$

де *ierfc(x)* – це інтеграл від функції помилок.

Найцікавішим в рівнянні (1.37) є те, що воно справедливе для малих часів, для яких серією можна знехтувати. Таким чином, при малих тривалостях маємо

$$\frac{M_t}{M_\infty} < 0,5 \quad \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad -L < x < +L \,. \tag{1.38}$$

Рівняння (1.38) показує, що при побудові відношення M_t/M_∞ від квадратного кореню із часу виходить пряма лінія. Але необхідно приділяти велику увагу тому, що це співвідношення спостерігається тільки тоді, коли коефіцієнт конвекції є нескінченним. У разі, коли рідину сильно перемішують, цей факт зменшує цінність цього рівняння для розрахунку коефіцієнта дифузії.

Отримане рівняння (1.36) дуже корисне для визначення коефіцієнта дифузії *D* протягом довгого часу, якщо розглядається кількість дифундуючої речовини, яка переноситься.

Висновки

Результати досліджень показали, що у випадку виходу домішок з пластикової упаковки в рідину кінцевого об'єму для визначення концентрації дифундуючої речовини в рівновазі з рідиною в обох рівняннях (1.29) і (1.33) треба використовувати краще коефіцієнт C_{eq}, ніж C_∞. Насправді, незалежно від значення коефіцієнту розподілу К, концентрація дифундуючої речовини на поверхні упаковки $C_{L,t}$ знаходиться в рівновазі в будь-який час з відповідним значенням в рідині. Із-за кінцевого об'єму рідини, концентрація в рідині збільшується з часом до її кінцевого значення, яке досягається при нескінченному часі (принаймні теоретично). Для вирішення цієї цікавої та важливої проблеми необхідно розглянути чисельну модель.

Поступила 06.2011

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сирохман, І. В. Товарознавство пакувальних товарів і тари: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. — К.: Центр учбової літератури, 2009. – 616 с.
2. Упаковка пищевых продуктов /под. ред. Р.Коулза. – С.-Перербург:Професcия, 2008. – 420 с.
3. Crank, J. The Mathematics of Diffusion, 2nd Edition. – Oxford: Clarendon Press, 1975. – 326 p.
4. Vergnaud J-M. Controlled Drug Release of Oral Dosage Forms. – New York: Ellis Horwood, 1993. – 263 p.
5. Vergnaud J-M. Liquid Transport Processes in Polymeric Materials: Modelling and Industrial Applications. - Englewood Cliffs, NJ, USA: Prentice Hall, 2005. – Chapters 1 and 13. – 652 p.

УДК: 637.1:053

СКАРБОВІЙЧУК О.М., канд. техн. наук, доцент,
Національний університет харчових технологій, м. Київ
ФЕДОРОВ В. Г., д-р техн. наук, професор
Уманський національний університет садівництва

ФОРМАЛІЗАЦІЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗНЕЖИРЕНОГО МОЛОКА ВІД ТЕМПЕРАТУРИ І КОНЦЕНТРАЦІЇ СЗМЗ

За результатами експериментальних досліджень методами і засобами теплометрії теплофізичних характеристик знежиреного молока на інтервалі температури від 0 до 90 ºС і масової частки сухого знежиреного молочного залишку (СЗМЗ) від 0,092 до 0,5 визначені емпіричні залежності вимірюваних характеристик від температури і концентрації СЗМЗ в досліджуваній сировині.

Ключові слова: знежирене молоко, теплофізичні характеристики, теплометрія, емпіричні залежності.

The empirical functions of thermophysical characteristics of defatted milk were estimated on the basis of heatflowmetric researches. As independent variables stand duty temperature (interval 0 – 90 ºC) and concentration of dry milk residuum (0,092 – 0,5).

Keywords: milk, thermophysical descriptions, is fat free, teplometriya, empiric dependences.