

Kinetika kryštalizácie a rýchlosť skupenskej premeny pri zmrazovaní potravín

K. MEČÁRIK — V. HAVELSKÝ

Na kvalitu zmrazovaných produktov vplýva okrem iných faktorov aj spôsob zmrazovania. Pri pomalom zmrazovaní môžu vznikať veľké kryštály, čo môže mať nepriaznivý vplyv na štruktúru zmrazeného produktu. Extrémne rýchlym zmrazovaním môže nastať mechanické poškodenie zmrazeného produktu. Dôsledkom rýchleho zmrazovania nízkymi teplotami je veľká degradácia energie. Môžeme teda povedať, že určením vhodného času zmrazovania možno zhospodárniť zmrazovací proces a zvýšiť kvalitu zmrazených produktov.

1. Vplyvy pôsobiace na rýchlosť skupenskej premeny

Kvôli zjednodušeniu riešenia a vzhľadom na veľkú hodnotu latentného tepla pri zmene skupenstva môžeme dej skupenskej premeny pokladať za kvázistacionárny s konštantnou teplotou skupenskej premeny. Pri predpokladanom stacionárnom rozložení teplôt v telese, diferenciálna rovnica vedenia tepla má tvar

$$\frac{1}{X^{2n}} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial Y^2} = 0.$$

Podmienka na hranici telesa bude

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial X} \Big|_{X=1} = \text{Bi} [1 - \vartheta(X=1, \tau)] . \quad (2)$$

Podmienka na hranici fáz

$$\frac{\partial \xi^*}{\partial \tau} = - \frac{1}{\text{Ph}} \left[\frac{\partial \vartheta}{\partial X} \right]_{\xi^*} . \quad (3)$$

Rovnice sa dajú riešiť pre telesá, ktorých rozmer môžeme vyjadriť jednou transformovanou súradnicou, t. j. pre guľu, nekonečný valec a nekonečnú

dosku. Riešením [1] dostaneme rýchlosť skupenskej premeny, $\delta\xi/\delta\tau$ a čas skupenskej premeny, τ_o , pre uvedené telesá.

Nekonečná doska

$$\frac{\delta\xi^*}{\delta\tau} = - \frac{\text{Bi}}{\text{Ph}[1 - \text{Bi}(\xi^* - 1)]}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{\text{Ph}}{2\text{Bi}} (2 + \text{Bi}). \quad (5)$$

Nekonečný valec

$$\frac{\delta\xi^*}{\delta\tau} = - \frac{\text{Bi}}{\xi^*\text{Ph}[1 - \text{Bi} \ln\xi^*]}, \quad (6)$$

$$\tau_o = \frac{\text{Ph}}{4\text{Bi}} (2 + \text{Bi}). \quad (7)$$

Gúľa

$$\frac{\delta\xi^*}{\delta\tau} = - \frac{\text{Bi}}{\xi^{*2}\text{Ph}[1 - \text{Bi}(\xi^* - 1)]}, \quad (8)$$

$$\tau_o = \frac{\text{Ph}}{6\text{Bi}} (2 + \text{Bi}). \quad (9)$$

Uvedené závislosti rýchlosti skupenskej premeny $\delta\xi^*/\delta\tau$ sú graficky spracované v [2].

Z hľadiska úspory energie a hospodárnosti zmrazovacieho procesu nie je únosné znižovať teplotu zmrazovacieho prostredia. Rýchlosť skupenskej premeny je však priamoúmerná teplote zmrazovania. Pre potravinové produkty vo všeobecnosti množstvo a veľkosť kryštálov závisí od rýchlosti skupenskej premeny. Rozborom opisovaných rovníc sme prišli k týmto záverom:

a) Znižovaním teploty chladiaceho prostredia znižujeme kritérium skupenskej premeny Ph a tým úmerne zvyšujeme rýchlosť skupenskej premeny. Zvyšovanie rýchlosti skupenskej premeny je teda priamoúmerné rozdielu teplôt. Znižovanie teploty chladiaceho prostredia je spoľahlivá cesta na zvyšovanie rýchlosti skupenskej premeny, ktorá je ale veľmi nákladná.

b) Výsledné rovnice opisujúce celkový čas skupenskej premeny τ ukazujú možnosť zvyšovať rýchlosť skupenskej premeny zmenou geometrie zmrazovaných telies. Ako príklad môžeme uviesť, že stredná rýchlosť skupenskej premeny gule je trikrát väčšia ako stredná rýchlosť skupenskej premeny nekonečnej rovinatej dosky o rovnakej hrúbke za rovnakých termomechanických podmienok.

c) Zmenu rýchlosti skupenskej premeny môžeme doceliť aj zmenou veľkosti zmrazovaných telies. Ak sa súčiniteľ prestupu tepla α blíži k nekonečnu, platí, že čas zmrazovania narastá kvadraticky s rozmerom telesa. Potom stredná hodnota rýchlosti skupenskej premeny bude priamoúmerná rozmeru telesa. Z uvedeného vyplýva, že zmenšením rozmeru telesa k -krát sa zväčší stredná rýchlosť skupenskej premeny k -krát. Podobné závislosti môžeme odvodiť pre rozličné Bi čísla.

2. Závislosť kinetiky kryštalizácie od rýchlosti skupenskej premeny

V nasledujúcich experimentoch na konkrétnych príkladoch objasníme, že rýchlosť skupenskej premeny ako jednotiaci faktor vonkajších vplyvov a termofyzikálnych vlastností pôsobiacich na kryštalizáciu ovplyvňuje kinetiku kryštalizácie.

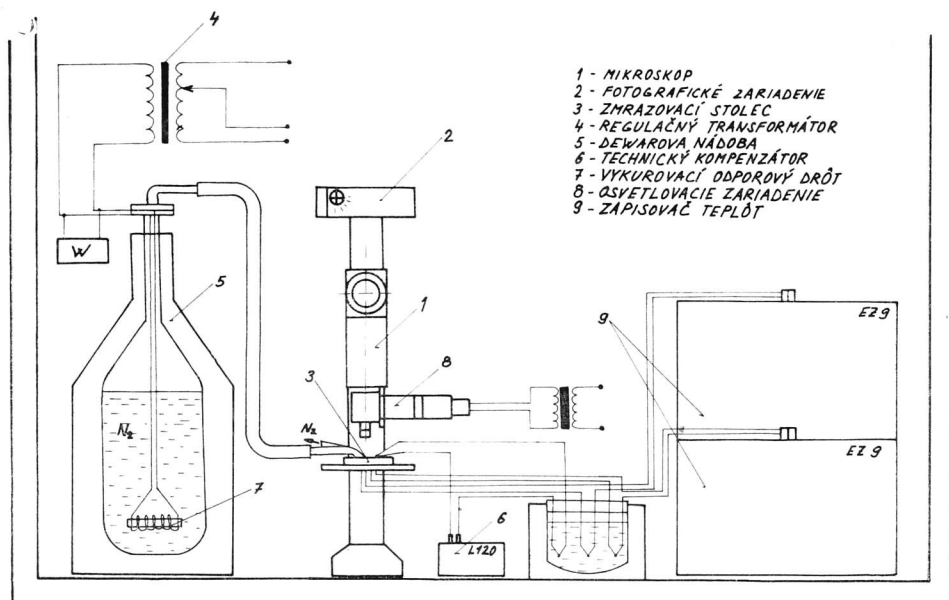
Treba konkrétne určiť vplyv zmeny rýchlosti skupenskej premeny na kinetiku kryštalizácie, nájsť závislosť medzi rýchlosťou skupenskej premeny a tvorbou a rýchlosťou rastu kryštálov pri zmrazovaní konkrétnych produktov. Tieto závislosti nemožno vyjadriť teoretickými vzťahmi pre kinetiku kryštalizácie, ktoré platia pre izotermický dej, homogénnu kryštalizáciu a ďalšie zjednodušenia celého procesu kryštalizácie. Skutočné zmrazovanie potravinových produktov sa uskutočňuje heterogénnym mechanizmom, sekundárnou kryštalizáciou a pod. Skutočná problematika pri zmrazovaní závisí od mnohých fyzikálnych, fyzikálnochemických a biochemických vplyvov, ktoré sú dané tej-ktorej potravinu najmä biologickou štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami. Tieto procesy a vplyvy nemožno v celej komplexnosti teoreticky a všeobecne vyjadriť a treba ich od prípadu k prípadu experimentálne overovať.

Kvalitu zmrazenej potravinu neurčuje iba veľkosť a počet kryštálov a rovnaká veľkosť a množstvo kryštálov pre rozličné produkty môže mať rozličný kvalitatívny účinok vzhľadom na biologickú štruktúru a fyzikálne vlastnosti produktu. Pri voľbe rýchlosti skupenskej premeny pre konkrétny produkt je dôležité zhodnotiť vplyv kinetiky kryštalizácie na kvalitu produktu pre ekonomiku zmrazovania samého. Otázky kvality zmrazovaného produktu v závislosti od vytvorenej kryštalizácie patria do oblasti biochémie a biofyziky. Naše experimenty majú riešiť vzťah rýchlosti skupenskej premeny a kinetiky kryštalizácie.

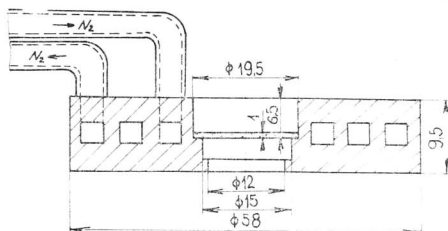
Na experimenty sme vybrali kvapalnú potravinovú produkt — pomarančový džús ako príklad jednoduchého (prakticky homogénnej kompozície) potravinového produktu, ktorý sa svojimi tepelno-fyzikálnymi vlastnosťami blíži k čistej jednokomponentnej látke (čistá voda). Potravinové, prípadne biologické materiály heterogénneho zloženia s rozličnými vlastnosťami v jednotlivých miestach produktu sa nemôžu úspešne použiť na experimentálne práce, pretože neumožňujú reprodukovateľnosť meraní.

Experimentálne zariadenie na zmrazovanie a fotografovanie potravinových produktov schematicky znázorňuje obrázok 1. Dusík v Dewarovej nádobe je vykurovaný topným drôtom, výkon vykurovania je regulovateľný. Plyný dusík je vedený gumenou hadicou do prídavného zmrazovacieho stolca mikroskopu (obr. 2). Cez podložné sklíčko zmrazovacieho stolca sa vedú termočlánky na meranie priebehu teplôt vo vzorke počas zmrazovania. Priebeh teplôt sme merali dvoma zapisovačmi EZ9. Teplotu medeného zmrazovacieho stolca sme merali technickým kompenzátorom L120. Vzorka a rozmiestnenie termočlánkov je na obrázku 3.

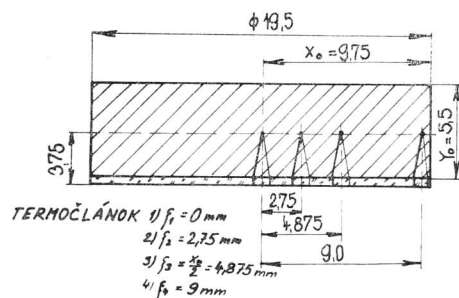
Pri experimentoch sa vychladil zmrazovací stolec mikroskopu na teplotu T_u , ktorá bola počas experimentu konštantná. Vzorka sa vložila do zmrazovacieho stolca o teplote miestnosti (asi 20 °C). Súčasne s vložením vzorky sa meral priebeh teplôt vždy v dvoch miestach vzorky. Väčšinu meraní sme uskutočnili



Obr. 1. Schéma experimentálneho zariadenia.



Obr. 2. Prídavný zmrazovací stolec mikroskopu.



Obr. 3. Experimentálna vzorka a rozmiestnenie termočlánkov.

s termočlánkami v miestach ξ_1 a ξ_3 . Na základe priebehu teplôt a teploty zmrazovacieho stolca sa vyhodnotili tieto údaje:

T_u — teplota chladiaceho prostredia (zmrazovacieho stolca),

T_s — teplota skupenskej premeny,

t_o — celkový čas skupenskej premeny vzorky,

t_{ξ_1} — čas skupenskej premeny na polomere ξ_1 .

Hneď po zmrazení sme fotografovali kryštalickú štruktúru zmrazenej vzorky prídavným fotografickým zariadením mikroskopu Meopta typového radu „D“.

Pre výpočet rýchlosti a času skupenskej premeny platia pre nekonečný valec za izotermických podmienok a predpokladu, že teplota vzorky v čase $t = 0$ sa rovná teplote skupenskej premeny, platia rovnice (6), (7), vyjadrené v bezrozmerných súradniciach. Za predpokladu, že $Bi \gg 1$ (ochladzovanie telies

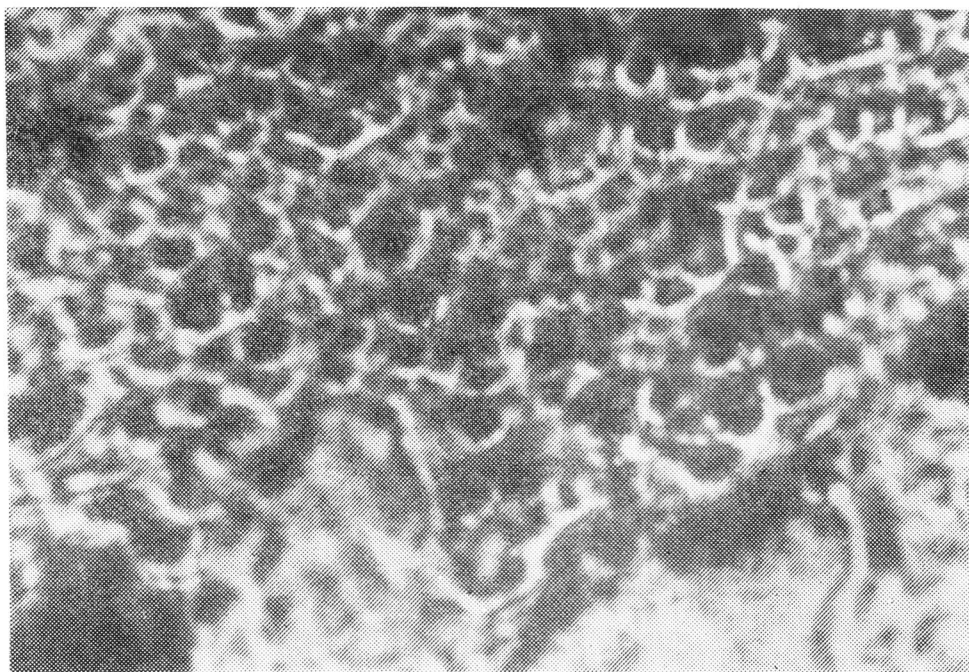
dotykom, teplota povrchu telesa sa blíži teplote okolia), môžeme vzťahy (6) a (7) upraviť tak, že dosadíme $Bi = \infty$. Platnosť takto upravených vzťahov je s dostatočnou presnosťou (2 %) od $Bi > 100$, čo odpovedá uskutočneným experimentom.

Potom vzťahy (6) a (7) v rozmerovom tvare sú

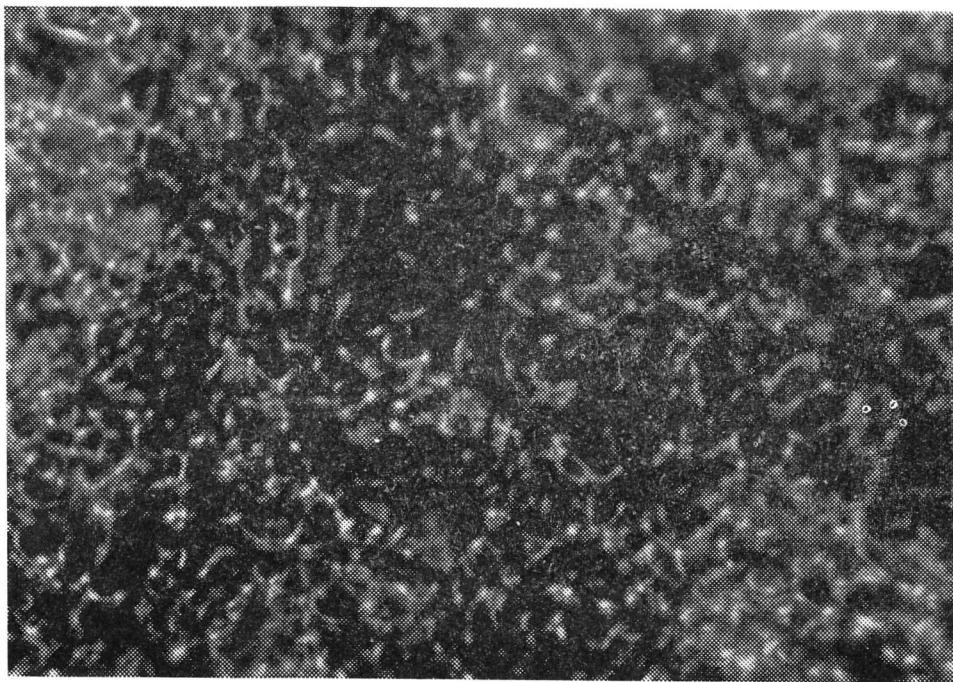
$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{a}{\xi \text{ Ph } \ln \frac{\xi}{x_0}}, \quad (10)$$

$$t_0 = \frac{x_0^2 \text{ Ph}}{4a}. \quad (11)$$

Na základe uvedených vzťahov môžeme počítať čas skupenskej premeny vzorky a rýchlosť skupenskej premeny v ľubovoľnom mieste skúmanej vzorky a konkrétne uvedené hodnoty porovnávať s experimentálnymi údajmi. Fotografie kryštalickej štruktúry zmrazených vzoriek sú na obrázkoch 4—6 s uvedením hodnôt zväčšenia, teploty chladiaceho prostredia, času skupenskej premeny, priemernej rýchlosti skupenskej premeny $\frac{d\xi}{dt}$ a priemernej veľkosti kryštálov (L).



Obr. 4. Mikroskopická snímka zmrazeného materiálu (zväčšenie 870x, $T_u = -28^\circ\text{C}$, $t_0 = 155$, s, $\frac{d\xi}{dt} = 0,058 \cdot 10^{-3}$, m s^{-1} $L = 0,1954 \cdot 10^{-5}$ m).



Obr. 5. Mikroskopická snímka zmrazeného materiálu (zväčšenie 870x, $T_u = -35^\circ\text{C}$, $t_o = 115\text{ s}$, $\frac{d\xi}{dt} = 0,086 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, $L = 0,126 \cdot 10^{-5} \text{ m}$).

Z teórie kinetiky kryštalizácie vyplýva, že vo vytýčenom objeme podchladenom na teplotu skupenskej premeny nie každý kryštál rastie rovnaký čas, a teda nie každý narastie na rovnakú veľkosť. Priemerná objemová rýchlosť rastu jedného kryštálu kubické formy sa môže vyjadriť ako

$$v_{obj} = 8v^3t^3 \quad (\text{m}^3\text{s}^{-1}) . \quad (12)$$

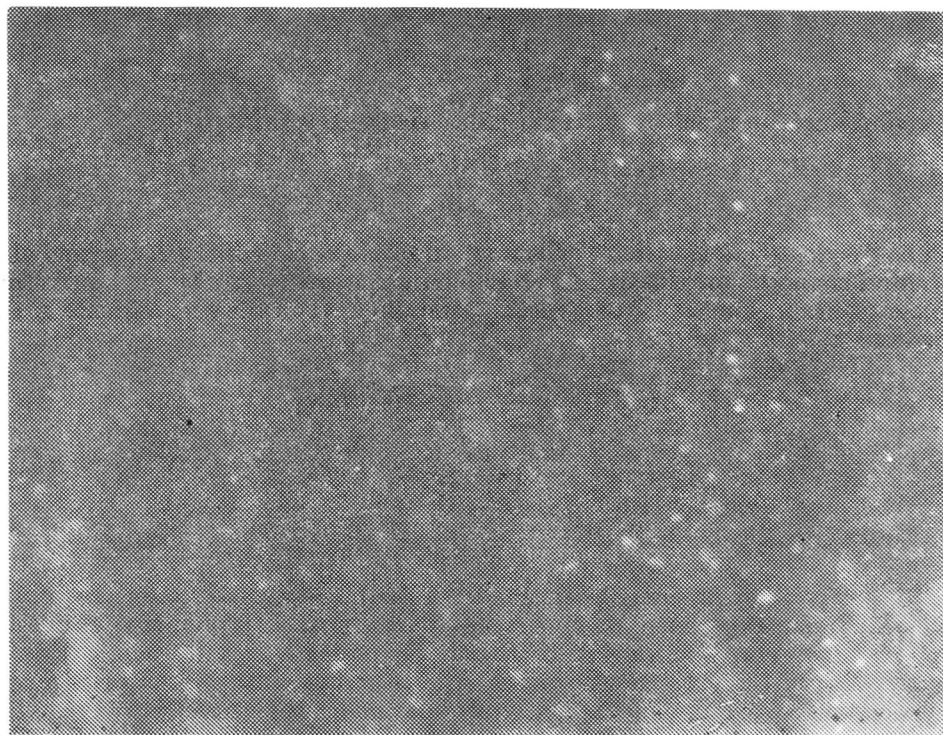
Celkový objem kryštalizovanej fázy sa rovná zmene objemov jednotlivých kryštálov, kým rastú voľne a nestretávajú sa jeden s druhým. Pre rýchlosť zmeny objemu tuhej fázy platí

$$\frac{dV}{dt} = 8v^3It^3 \quad (\text{m}^3\text{s}^{-1}) . \quad (13)$$

Tento vzťah vyjadruje prírastok tuhej fázy v dosadzovanom čase t . Celkový objem tuhej fázy v n -tej sekunde vyjadríme vzťahom

$$V_c = \sum_{n=1}^n \frac{dV}{dt} \quad (\text{m}^3) . \quad (14)$$

Objem kvapalnej fázy, v ktorej sa rodia nové zárodky kryštalizácie so stupňom rastu tuhej fázy, stále sa znižuje a súčasne s tým sa znižuje množstvo novo



Obr. 6. Mikroskopická snímka zmrazeného materiálu (zväčšenie 870x, $T_u = -68,5^\circ\text{C}$, $t_0 = 70\text{ s}$, $\frac{d\xi}{dt} = 0,20 \cdot 10^{-3}\text{ m s}^{-1}$, $L = 0,069 \cdot 10^{-5}\text{ m}$).

sa tvoriacich zárodkov kryštalizácie a kryštalizácia sa spomaľuje. V skutočnosti v_{obj} nie je konštantné, ale $v_{obj} = f(t, v, I, b)$. Ďalej sa neuvádza funkcionálna závislosť uvažovaná v celej zložitosti, ale predpokladá sa rovnomerné rozdelenie centier kryštalizácie v priestore a čase, kubická forma rastúcich kryštálov a izotermická kryštalizácia. Rýchlosť tvorenia zárodkov I nevzťahujeme na voľný objem b , ktorý sa dá ťažko experimentálne určiť, ale na celkový objem skúmanej vzorky.

Na určenie strednej veľkosti kryštálu potrebujeme poznať strednú dobu rastu jedného kryštálu, ktorú označíme t_s . Potom stredný objem jedného kryštálu bude

$$V_1 = 8v^3 t_s^3$$

a

$$t = \sqrt[3]{\frac{V_s}{8v^3}}.$$

Po úprave

$$t_s = \sqrt[3]{\frac{V}{8v^3 I t_o}} \text{ (s)}. \quad (15)$$

Strednú lineárnu rýchlosť rastu kryštálu určíme zo vzťahu

$$v = \frac{dL}{dt},$$

ak za čas dosadzujeme stredný čas rastu kryštálu t_s , a hodnotu L berieme ako strednú hodnotu z mikroskopických fotografií zmrazenej vzorky pre konkrétny experiment. Potom rýchlosť tvorenia zárodkov kryštalizácie môžeme určiť zo vzťahu

$$I = \frac{V}{8v^3 t_o t_s^3} \quad (\text{s}^{-1})$$

alebo

$$I' = \frac{1}{8v^3 t_o t_s^3} \quad (\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}).$$

Čas skupenskej premeny pásma, kde vznikajú nezávisle tvorené kryštály, udávajú nám experimentálne merania. Čas skupenskej premeny v mieste $\xi_1 - t_{\xi_1}$ nám udáva šírku pásma skupenskej premeny, a teda objem V , pre ktorý skupenskú premenu počítame. Šírku pásma skupenskej premeny s vypočítame tak, že určíme čas t_{ξ_n} , ktorý udáva začiatok tuhnutia vytýčeného pásma. Použitím výsledkov programu počítača pre výpočet času a rýchlosti skupenskej premeny na ľubovoľnej súradnici experimentálnej vzorky možno určiť šírku pásma s v závislosti od t_{ξ_n} . Pre objem pásma skupenskej premeny platí

$$V = \pi s^2 y_o.$$

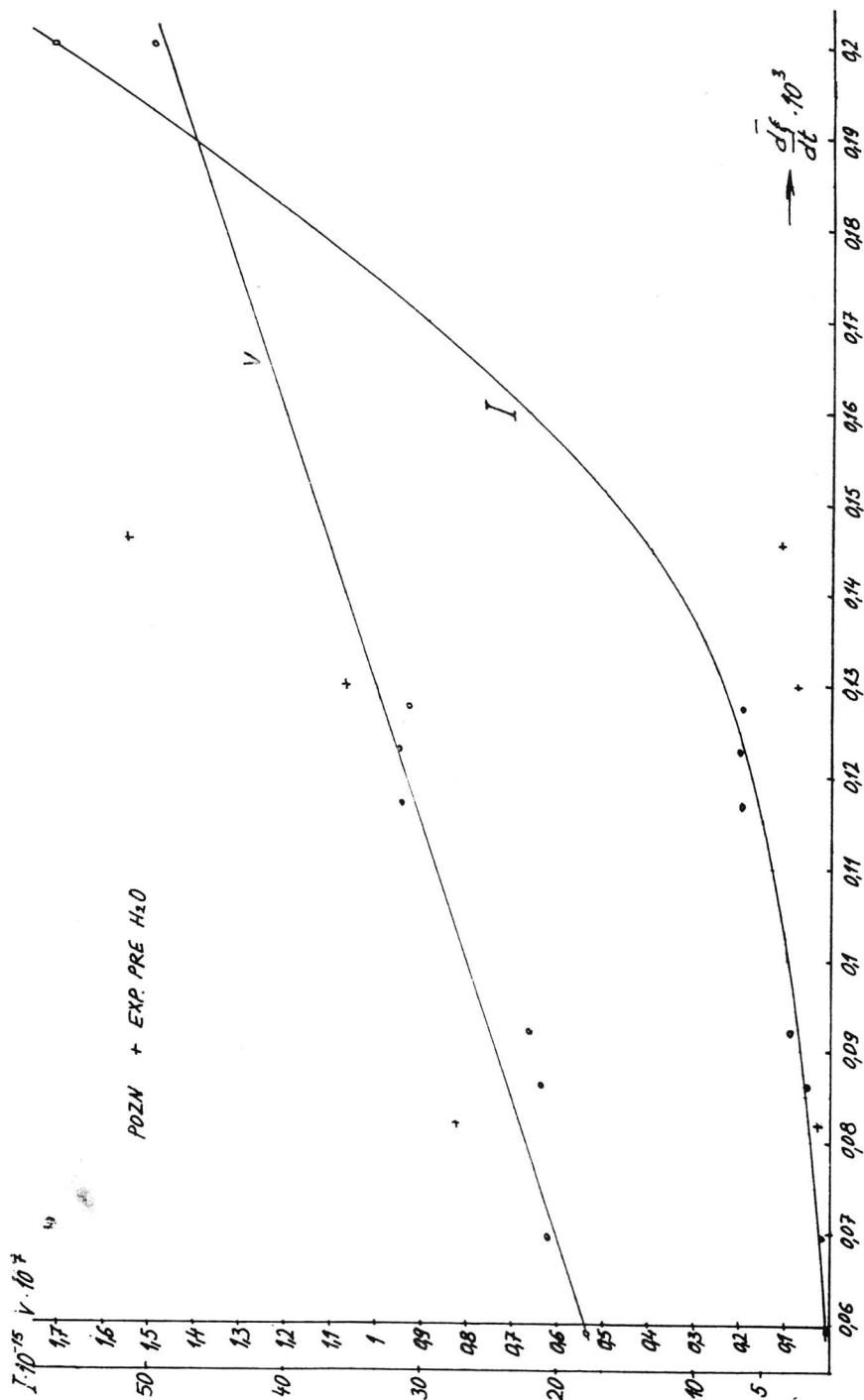
Priemernú rýchlosť vytýčeného pásma skupenskej premeny vypočítame zo vzťahu

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{s}{t_{\xi_1}}.$$

Stredný čas rastu kryštálu t_s určíme zo vzťahov (13), (14) a (15).

Takto vypočítané hodnoty kinetiky kryštalizácie jednotlivých experimentov vnesieme do grafickej závislosti rýchlosti skupenskej premeny na hodnotách kinetiky kryštalizácie (I , v) (pozri graf na obrázku 7). Táto grafická závislosť ukazuje, že so stúpajúcou rýchlosťou skupenskej premeny stúpa rýchlosť tvorenia zárodkov I , ako aj rýchlosť rastu kryštálov v . Pomer medzi týmito veličinami je taký, že veľkosť kryštálov sa zmenšuje so vzrastom rýchlosti skupenskej premeny. Význam hľadania týchto závislostí je v tom, že na základe matematických riešení abstrahovaného problému skupenskej premeny vyplýva možnosť vhodnou voľbou vonkajších podmienok zmrazovania vytvoriť v produkte takú rýchlosť skupenskej premeny, ktorá by optimálne vyhovovala tak kvalitatívnym vlastnostiam produktu v závislosti od kinetiky kryšta-

Obr. 7. Závislosť kinetiky kryštalizácie od rýchlosti skupenskej premeny pre experimentálnu vzorku.



lizácie, ako aj ekonomike zmrazovania samého. Pre praktické a komplexné riešenie tohto problému nestačí poznať závislosť rýchlosti skupenskej premeny na kinetike kryštalizácie, ale aj závislosť vytvorenej kryštalizácie pri konkrétnom produkte na jeho kvalitatívnych vlastnostiach. Optimalizácia zmrazovacích procesov (zmrazovacích rýchlostí) je možná v praxi iba úzkou spoluprácou s biologickým a biochemickým výskumom v tejto oblasti.

Záver

Zvýšenie kvality zmrazovania potravín tvorí dôležitú zložku pri úchove potravín. Spoločlivý spôsob zvýšenia kvality je zvyšovanie zmrazovacích rýchlostí. Sú známe rozličné termomechanické princípy, podľa ktorých možno rozličnými metódami doceliť veľmi vysoké zmrazovacie rýchlosti.

Skutočnosť, že zvyšovaním rýchlosti skupenskej premeny sa menia hodnoty kinetiky kryštalizácie tak, že vzniká jemnejšia kryštalizácia (väčšie množstvo menších kryštálov), dokázala sa experimentálne mikroskopickými fotografiami štruktúry zmrazených produktov.

Doteraz sa riešili otázky rýchlosti skupenskej premeny a kinetiky kryštalizácie izolovane. Hľadaním súvislosti kinetiky kryštalizácie od rýchlosti skupenskej premeny sa vytvára komplexnejšia teória celého procesu zmrazovania, ktorú treba uplatňovať pri skvalitňovaní a zhospodárňovaní zmrazovacích procesov v potravinárskom priemysle.

Zoznam použitých označení

a	— teplotná vodivosť tuhej vrstvy,
b	— objem kvapalnej fázy,
c	— merné teplo,
h	— latentné teplo tuhnutia,
I	— rýchlosť tvorenia zárodkov kryštalizácie,
I'	— rýchlosť tvorenia zárodkov kryštalizácie na jednotku objemu,
L	— lineárny rozmer,
T	— teplota,
T_s	— teplota skupenskej premeny,
T_u	— teplota chladiaceho média,
s	— šírka pásma skupenskej premeny,
t	— čas,
t_o	— celkový čas skupenskej premeny,
t_s	— stredná doba rastu kryštálu,
t_{ξ}	— čas skupenskej premeny na súradnici ξ ,
V	— objem tuhej fázy,
v	— lineárna rýchlosť rastu kryštálu,
v_{obj}	— objemová rýchlosť rastu kryštálu,
x_o	— rozmer telesa,
X	— bezrozmerná súradnica telesa,
y_o	— rozmer telesa,

Y	— bezrozmerná súradnica telesa,
α	— súčiniteľ prestupu tepla,
λ	— tepelná vodivosť tuhej vrstvy,
ξ	— súradnica tuhej vrstvy,
ξ^*	— bezrozmerná súradnica tuhej vrstvy,
$Bi = \frac{\alpha \cdot x_0}{\lambda}$	— Biotovo kritérium,
$Ph = \frac{h}{c(T_s - T_u)}$	— kritérium skupenskej premeny,
$\tau = a \frac{t}{x_0^2}$	— Fourierovo kritérium,
$\vartheta = \frac{T_s - T}{T_s - T_u}$	— bezrozmerná teplota.

Literatúra

1. STEPHAN, K.: Influence of Heat Transfer on Melting and Solidification in Forced Flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 12, 1949, 199—213.
2. MEČÁRIK, K.: Určovanie rýchlosti skupenskej premeny pri zmrazovaní potravín. *Bull. Výsk. úst. potrav. SPA, XII*, 1973, č. 3—6, s. 1—11.
3. DVORÁK, Z.: Význam a způsoby konzervace potravin chladem. *Bull. Výsk. úst. potrav. v Bratislave*, 1975, č. 1—2.
6. SELLERIO, V.: Moderní metody zmrazování potravin. *Potravinářská a chladičí technika*, 1971, č. 4.
5. KUZNECOV, : Krystalizace i krystalizacija. Moskva 1953.
4. NGUYEN VINH-XUAN: Localisation et aspect de la glace dans l'épiderme d'oignon, dans différentes conditions de refroidissement, C.N.R.S. Bellovne, *Revue Generale du Froid* No. 1, 1949.
7. GEUZE — BETTEN — TOUBER: Non-steady Heat Transfer in Freezing Model Substance. *Refrigeration Science and Technology*, 1972, B-1, B-2, E-1.
8. MEČÁRIK, K. — HAVELSKÝ, V.: Rýchlosť skupenskej premeny a kinetika kryštalizácie pri zmrazovaní potravín. *Št. výsk. úloha S 11-529-004/2*, 1973.

Кинетика кристаллизации и скорость агрегатного превращения при замораживании пищевых продуктов

Выводы

Повышение качества замораживания пищевых продуктов составляет значительную часть при хранении пищевых продуктов. Надежным способом повышения качества является повышение скоростей замораживания. Известны различные термомеханические принципы, с помощью которых можно достичь различными методами очень высокие скорости замораживания.

Факт, что повышением скорости агрегатного превращения меняются параметры кинетики кристаллизации таким образом, что образуется более мелкая кристаллизация (большее количество мелких кристаллов), был доказан экспериментальным путем с помощью микроскопических фотографий структуры замороженных продуктов. До сих пор решали вопросы агрегатного превращения и кинетики кристаллизации изолированно. Исканием зависимости кинетики кристаллизации от скорости агрегатного превращения образуется более комплексная теория всего процесса замораживания, указывающая пути, по которым необходимо идти при повышении качества и рациональности процессов замораживания в пищевой промышленности.

Kinetics of crystallization and state transformation rate in food freezing

Summary

The quality increase in food freezing creates an important component in food preservation. Reliable method for quality increase is the increase of freezing rates. Through the mediation of various thermomechanical principles is the possibility with different methods very high freezing rates to achieve. The fact, that through increasing of state transformation rate the values of crystallization kinetics are changed so, that arises the finer crystallization, was experimentally demonstrated through the microscopic photographs of frozen products structure. Till now the questions of state transformation rate and crystallization kinetics were solved isolated Looking for a dependence of crystallization kinetics on state transformation rate is created the complexer theory of all freezing process, which indicates the way where it is necessary to proceed in quality and economy improving of freezing processes in food industry.