

УДК: 662.73; 628.336.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКА АКТИВНОСТІ ВОДИ ДЛЯ МУЛОТОРФЯНИХ ГРАНУЛ

Петрова Ж.О.¹, докт. техн. наук, Кузнєцова І.В.², докт. сільськогосп. наук,
Мири́нін А.І.³, к.т.н., Новікова Ю.П.⁴, аспірант¹Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, Україна, 03057, старший науковий співробітник, bergelzhanna@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0001-7385-8495>²Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, Україна, 03057, старший науковий співробітник, ingaV@ukr.net, <http://orcid.org/0000-0001-8530-2099>³Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, Україна, 01601, andrii_marynin@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-6692-7472>⁴Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Капніст, 2а, Київ, 03057, Україна, yulianovikova3@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-7385-8495><https://doi.org/10.31472/ttpe.1.2022.2>

В статті наведені результати дослідження активності води для композиційних гранул на основі торфу, мулових відкладень та біомаси, діапазон значень яких становить 0,224-0,231. Отримано кореляційні коефіцієнти, які мають однакове значення для всіх видів гранул.

В статті приведені результати дослідження активності води для композиційних гранул на основі торфу, илових осадков и биомассы, диапазон значений которых составляет 0,224-0,231. Получены корреляционные коэффициенты, которые имеют одинаковое значение для всех видов гранул.

This article presents the results of the study of water activity for composite granules based on peat, sludge and biomass, the range of values of which is 0.224-0.231. Correlation coefficients are obtained, which have the same value for all types of granules.

Бібл. 11, табл. 2, рис. 1.

Ключові слова: активність води, гранули, сорбційна ємність, волога. a_w – показник активності води; C_{EM} – рівноважна відносна вологість атмосфери; T – температура, °C; P_F – парціальний тиск водяної пари над поверхнею дослідних зразків; P_s – парціальний тиск насиченої пари над чистою водою; x – компонентний вміст сполук.

Вступ. Однією із важливих задач України є поліпшення екологічної ситуації. В Україні існує проблема переповнених мулових майданчиків з «застарілими» муловими відкладеннями, які майже позбулися органічної складової. Переробка цих застарілих мулових відкладень є можливістю вирішення поставленого завдання [1].

Оскільки градієнт значень активності води дослідних зразків і відповідної вологості навколишнього середовища є рушійною силою масового обміну різних термічних і гідротермічних процесів, а також для зберігання, важливими є дані щодо показника активності води [2, 3]. Даний показник показує кількість утримуваної вологи дослідними зразками, що може зв'язувати інші сполуки та впливає на форму і структуру дослідних зразків, а також на ефективність зберігання.

Із загальної кількості води, що міститься в продукті,

мікроорганізми можуть використовувати для своєї життєдіяльності лише певну її частину, так звану "вільну воду". Кількість "вільної води", що виражає активність води, залежить від природи і кількості компонентів, розчинених у вступній фазі дослідних зразків [4]. Різні види мікроорганізмів здатні розвиватися тільки в певних порогових значеннях активності води. Тому показник активності води може застосовуватися при прогнозуванні росту мікроорганічного забруднення і визначення мікробіологічної стабільності дослідних зразків.

Для харчової промисловості показник активності води, введений в європейські стандарти (введений в систему стандартів ISO 9000 та ISO 18787: 2017), і визначає якість харчового продукту та використовується для прогнозування розвитку мікроорганізмів. В Україні в 2007 році введено в дію ДСТУ ISO на використання

показника «активність води» (a_w) для визначення якості і безпеки харчових продуктів та кормів. Водночас, визначення показника активності води для продуктів технічного призначення, таких як композитних гранул, ще не проводили.

Метод і методика досліджень. Показник активності води досліджується для композитних гранул, отриманих на основі мулових відкладень, торфу та біомаси (тирси та лузги гречки) [6].

Зразки гранул подрібнювали на лабораторному млині і наважкою $5 \pm 0,1$ г засипали в спеціальні бюкси. Вимірювання термодинамічних показників гранул здійснювали на приладі Hygrolab-2 (Rotronic, Швейцарія) при температурі $18 \dots 20$ °C (рис. 1) з точністю вимірювання $1,5$ %, $0,3$ °C $0,005$ од. а $a_w +1.5\%$ від значення.

Мікроскопічне дослідження сорбційної ємності гранул здійснювали за йодом та індикатором метиленовим блакитним. Для цього гранули подрібнювали на лабораторному млині, наносили на скельце і додавали: 1 – дистильовану воду (контроль), 2 – розчин йоду, 3 – робочий розчин індикатора метиленового блакитного. Вимірювання проводили за допомогою мікроскопу Delta Optimal Genetic Pro, під'єднаному до комп'ютера.

Результати досліджень. Активність води (*water activity*) – це відношення парціального тиску водяної пари над дослідним зразком до парціального тиску водяної пари над чистою водою при тій же самій температурі:

$$a_w = \frac{C_{EM}}{100} = \frac{P_F(T)}{P_S(T)}, \quad (1)$$

де C_{EM} – рівноважна відносна вологість атмосфери, що контактує з дослідним зразком;

$P_F(T)$ – парціальний тиск водяної пари над поверхнею дослідних зразків при температурі T (підтримуваною на постійному рівні в час вимірювання);

$P_S(T)$ – парціальний тиск насиченої пари над чистою водою за тією ж температурою.

Активність води – це безрозмірна величина, значення якої дорівнює $0,0$ для абсолютно безводної випробовуваної проби і $1,0$ для чистої води, що не містить солей. Принципи вимірювання показника активності води засновані на вимірюванні точки роси або на визначенні зміни електропровідності електроліту або діелектричної проникності полімеру [5].

Мірою активності води є рівноважна відносна вологість. Залежно від величини (a_w) виділяють: сировина з високою вологістю ($a_w = 1,0 \dots 0,9$), сировина з проміжною вологістю ($a_w = 0,9 \dots 0,6$) і сировина з низькою вологістю ($a_w = 0,6 \dots 0,0$) [7].

Для визначення активності води дослідних зразків застосовують різноманітні принципи вимірювань [8, 9], включаючи пряме або непряме визначення рівноважного тиску водяної пари в закритих системах. При цьому має значення ступінь зв'язку води з неводними компонентами, а саме, вода, що має міцніший зв'язок менше підтримує процеси, що призводять до псування. Отже, показник активності води показує також гідролітичні хімічні реакції, що призводить до зміни нормативних показників певного продукту.

Гранули мають достатню гігроскопічність, що вимагає їхнього зберігання у герметичній упаковці.



Рис. 1. Аналізатор активності води Hygrolab-2

Готова продукція такої технології низької якості, недостатньо міцна. Гранули руйнуються та покриваються цвільлю і грибками [10].

Вперше було проведено дослідження для визначення показника активності води для дво- та трьохкомпонентних гранул. Результати досліджень з основних термодинамічних показників, і відповідно, показника активності води представлено в таблиці 1.

Згідно загальноприйнятої класифікації, гранули відносяться до продуктів із низькою вологістю та крихкі за структурою, що свідчить про високу теплотворну здатність. Відмічено вплив на даний показник такого компоненту як тирса, що не погіршує якість продукту але вказує на кращу можливість вбирання вологи, ніж його аналоги.

За отриманими результатами досліджень (табл. 1) отримано кореляційні коефіцієнти згідно рівняння регресії другого порядку:

$$a_w = -0,0015x^2 + 0,0065x + 0,221$$

де x – компонентний вміст сполук (незалежні змінні).

Створені гранули з додаванням біомаси тріскаються та розпушуються. Це викликано тим, що при наявності в мулових відкладеннях залишків поліетилену створюються умови для зростання площі взаємодії біомаси та поліетилену та плавленню під дією високої температури всередині гранули частинок поліетилену, який проникає в пори і тріщини гранули, рівномірно скріплюючи фракції рослинної сировини.

Рідина, що знаходиться у волокнах целюлози, перетворюється в пар і спінує розплав, що призводить до виділення летких неорганічних з'єднань. У сукупності процеси, що відбуваються при формуванні паливних гранул, призводять до утворення значної пористості. При цьому вміст зв'язаної вологи досягає критичного значення в гранулі, що підтверджується даними показника активності води (табл. 1). Пористість гранул стає неконтрольованою і погано прогнозованою. При цьому щільність гранули знижується та утворюються додаткові порожнини.

Мікроскопічні дослідження з сорбційної ємності та зміну структури зразків композиційних гранул представлено в таблиці 2.

Отримані гранули погано поглинають вологу, що видно по часточках подрібнених зразків, які не набухли і зберегли власну структуру. Мікрофотографії подрібнених зразків гранул у водному розчині йоду свідчать про відсутність складних вуглеводних комплексів і наявність простих сполук, що свідчить про зменшення органічної складової.

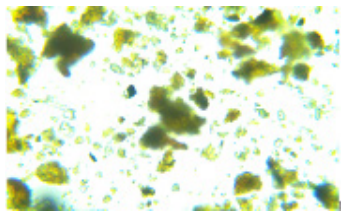
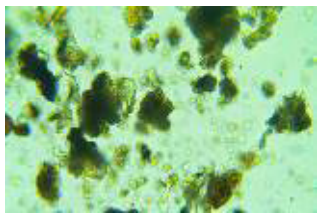
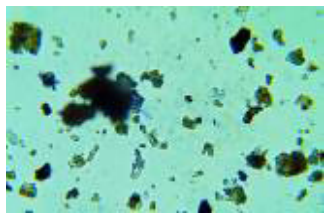

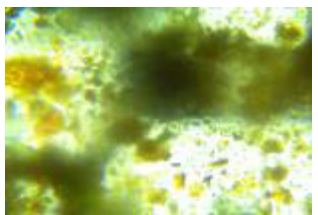
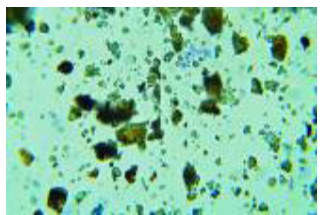
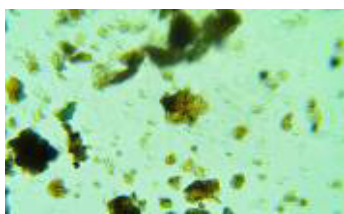

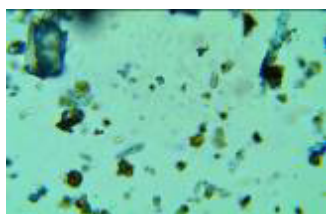
Укрупнення частинок на мікрофотографіях подрібнених зразків гранул в розчині йоду та робочому розчині метиленового блакитного свідчать про збільшення парового простору гранул та здатність до вбирання сполук, наприклад, сажі за спалювання гранул тощо.

Молекули йоду мають більший розмір та адсорбуються як на поверхні часток гранул в мікро- та мезопорах. Із зменшенням часток гранул питома поверхня зростає, а

Таблиця 1. Термодинамічна характеристика композиційних гранул

	Показник	Двокомпонентні гранули на основі торфу та мулу	Трьохкомпонентні гранули на основі торфу та мулу, гречаної лузги	Трьохкомпонентні гранули на основі торфу та мулу, тирси
1	Температура, °С	18,6	18,7	18,8
2	Точка роси/інею, °С	2,81	2,76	2,40
3	Температура за вологим термометром, °С	8,82	8,89	9,01
4	Ентальпія, Дж/г	26,33	26,48	26,75
5	Питомий вологовміст, г/кг	3,01	3,02	3,11
6	Співвідношення концентрацій компонентів суміші, г/кг	3,02	3,03	3,12
7	Концентрація парів при насиченні, г/м ³	3,58	3,59	3,70
8	Парціальний тиск водяного пару, гПа	4,82	4,84	4,99
9	Тиск насиченого пару види, гПа	21,43	21,57	21,63
10	Активність води (a_w)	0,225	0,224	0,231

Таблиця 2. Мікрофотографії подрібнених зразків композиційних гранул (100×40)

	у воді	у воді з йодом	у воді з метиленовим блакитним
Двокомпонентні гранули на основі торфу та мулу			
Трьохкомпонентні гранули на основі торфу та мулу, гречаної лузги			
Трьохкомпонентні гранули на основі торфу та мулу, тирси			

кількість пор скорочується до розміру 0,5...1,0 мм. При цьому питома поверхня зростає незначно порівняно із зменшенням кількості пор часток гранул. Як видно з табл. 2, на вироблені гранули мають вплив також й домішки, які додані до основної сировини. Так, питома поверхня мулоторф'яних гранул значно більша за додавання до композицій лузги гречки та тирси.

Молекули індикатора метиленового блакитного адсорбуються на порах площею 0,78...1,3 нм² [11]. Індикатор метиленовий блакитний – це молекула багатогранник і не проникає всередину мікро- і мезопор. Отже, адсорбція з використанням водного розчину метиленового блакитного залежить від питомої поверхні часток гранул.

Висновки. Вперше визначено показник активності води для композитних гранул, діапазон значень яких становить 0,224...0,231. Показано, вплив на показник активності води такого компоненту як тирса – гранули мають більшу пористість, і відповідно краще вбирають вологу. Отримано кореляційні коефіцієнти, які мають однакове значення для всіх видів гранул. Визначено, що умови проведення технологічного процесу отримання паливних гранул сприяє формуванню пористої структури, крихкої та придатної для адсорбції споуки. Це впливає на умови зберігання гранул та їх обов'язковому дотриманню.

ЛІТЕРАТУРА

1. Снежкін Ю.Ф., Петрова Ж.О., Пазюк В.М., Новікова Ю.П. Стан технологій очищення стічних вод в Україні та світі // Теплофізика та Теплоенергетика. – 2021. – 43 (1). – С. 5–12. <https://doi.org/10.31472/tpe.1.2021.1>.
2. Buera P., Charle G. Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/cemimoist food system // Journal of food science. —1994. —№59. — P. 921–927.
3. Чоманов У.Ч. Разработка термодинамических методов и средств анализа связи влаги в пищевых продуктах: Дис. на соискание уч. степени докт. техн. наук.— Москва, 1990. – 436 с.
4. Ляйтнер, Л., Гоулд Г. Барьерные технологии: комбинированные методы обработки, обеспечивающие стабильность, безопасность и качество продуктов питания.— М.: ВНИИМП, 2006. — 236 с
5. ISO 18787:2017 Foodstuffs - Determination of water activity
6. Petrova Z., Sniezhkin Y., Paziuk V., Novikova Y., Petrov A. Investigation of the Kinetics of the Drying Process of Composite Pellets on a Convective Drying Stand // Journal of Ecological Engineering. – 2021. – 22(6). – Pp. 159-166. <https://doi.org/10.12911/22998993/137676>

7. Баранов Б.А. Теоретические и прикладные аспекты показателя «активность воды» в технологии продуктов питания. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук – СПб, 2000г. – 247 с.

8. Scott W.J. Water relations of food spoilage microorganisms // *Advances in Food Research*. 1957. – Volume 7.– Pp. 83-127.

9. Rodel W. Water activity and its measurement in food. // *Instrumentation and Sensors for the Food Industry*, 2nd edition. Kress-Rogers E. and Brimelow C.J.B. (eds.). Wood head, Cambridge, 2001. – Pp. 453-483.

10. Д'яконов В.І., Дьяконов О.В., Скрипник О.С., Нікітченко О.Ю. Вплив вологості деревних відходів на фізико-механічні властивості біокомпозиції // *Комунінальне господарство міст*. – 2016. – Вип. 128. – С. 53-57.

11. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2е изд., перераб. И доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

RESEARCH OF WATER ACTIVITY INDICATOR FOR
MULOTORPHONE GRANULESPetrova Zh.O.¹, Kuznietsova I.V.¹, Myrnyin A.I.²,
Novikova Yu.P.¹¹*Institute of Engineering Thermophysics of NAS of
Ukraine, 2a, Marii Kapnist Str., Kyiv, Ukraine, 03057*²*National University of Food Technologies, 68,
Volodymyrska str., Kyiv, Ukraine, 01601*<https://doi.org/10.31472/tpe.1.2022.2>

The gradient of values of water activity of the product and the corresponding humidity of the environment is the driving force of mass moisture exchange in various thermal and hydrothermal processes, as well as during storage, data on the water activity index are important. This indicator shows the amount of moisture retained in the test specimens, which may bind other compounds and affect the shape and structure of the test specimens, as well as the storage efficiency. Given the growing interest in fuel pellets, it is important to determine the rate of water activity.

Composite granules based on obsolete sludge, peat and biomass (sawdust and buckwheat husks) were investigated. Measurement of thermodynamic parameters of the test samples was performed on a Hygrolab-2 instrument. Microscopic measurements were performed using a Delta Optimal Genetic Pro microscope connected to a computer.

According to the generally accepted classification, fuel pellets belong to the tested samples with low humidity and brittle structure, which indicates a high calorific value. It is noted that the effect on the water activity index of sawdust content, which does not impair the quality of the studied samples but indicates a better ability to absorb moisture than its counterparts. Microphotographs of the granule samples show a significant pore space and a high sorption area, which can adsorb compounds both on the surface of the granules and in micro and mesopores.

For the first time, the water activity index was determined for technical products, such as fuel pellets, the range of values of which is 0.224-0.231. Correlation coefficients are obtained, which have the same value for all types of granules. It is determined that the conditions of the technological process of obtaining fuel granules contributed to the formation of a porous structure, brittle and suitable for adsorption of compounds. This affects the storage conditions of the pellets and their mandatory observance.

References 11, tables 2, figures 1.

Key words: water activity, granules, sorption capacity, moisture.

1. *Sniezhkin Yu., Petrova Zh., Paziuk V., Novikova Yu.* State of wastewater treatment technologies in Ukraine and the world, Thermophysics and Thermal Power Engineering, 2021. 43 (1). P. 5–12. [https://doi.org/10.31472/tpe.1.2021.1.\(Ukr.\)](https://doi.org/10.31472/tpe.1.2021.1.(Ukr.))

2. *Buera P., Charle G.* Water activity, glass transition and microbial stability in concentrated/cemimoist food system, Journal of food science, 1994. №59. P. 921–927.

3. *Chomanov U.Ch.* Razrabotka termodinamicheskikh metodov i sredstv analiza svyazi vlagi v pischevyykh produktah: Dis. na soiskanie uch. stepeni dokt. tehn. nauk. [Development of thermodynamic methods and tools for analyzing the relationship of moisture in food: Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences], Moscow, 1990. 436 p. (Rus.)

4. *Lyaystner, L., Gould G.* Barernyye tehnologii: kombinirovannyye metody obrabotki, obespechivayuschie stabilnost, bezopasnost i kachestvo produktov pitaniya [Barrier technologies: combined processing methods to ensure food stability, safety and quality], Moscow, Federal food systems research center, 2006. 236 p. (Rus.)

5. *ISO 18787:2017* Foodstuffs - Determination of water activity

6. *Petrova, Z., Sniezhkin, Y., Paziuk, V., Novikova, Y., Petrov, A.* Investigation of the Kinetics of the Drying Process of Composite Pellets on a Convective Drying Stand. Journal of Ecological Engineering, 2021. 22(6). P. 159-166. <https://doi.org/10.12911/22998993/137676>

7. *Baranov B.A.* Teoreticheskie i prikladnyie aspekty pokazatelya «aktivnost vodyi» v tehnologii produktov pitaniya. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni doktora tehnikeskikh nauk [Theoretical and applied aspects of the indicator "water activity" in food technology. Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences], Saint Petersburg, 2000. 247 p. (Rus.)

8. *Scott W.J.* Water relations of food spoilage microorganisms, Advances in Food Research, 1957. Volume 7. pp. 83-127.

9. *Rodel W.* Water activity and its measurement in food. In: Instrumentation and Sensors for the Food Industry, 2nd edition. Kress-Rogers E. and Brimelow C.J.B. (eds.), Wood head, Cambridge, 2001. pp. 453-483.

10. *Diakonov V.I., Diakonov O.V., Skrypnyk O.S., Nikitchenko O.Iu.* Vplyv volohosti derevnykh vidkhodiv na fizyko-mekhanichni vlastyivosti biokompozytsii [Influence of wood waste moisture on physical and mechanical properties of biocomposition]. Komunalne hospodarstvo mist [Municipal utilities], Kharkiv, 2016. Vol. 128. P. 53-57. (Ukr.)

11. *Keltsev N.V.* Osnovy adsorbtsionnoy tehniki [Basics of adsorption technology], 2nd ed., Moscow, Chemistry, 1984. 592 p.

Отримано 13.13.2021

Received 13.12.2021