

## Исследование форм связи влаги в рапсе методом термогравиметрического анализа

Сергей В. Шахов	<sup>1</sup>	s_shahov@mail.ru
Игорь А. Саранов	<sup>1</sup>	mr.saranov@mail.ru
Абилхан К. Садибаев	<sup>2</sup>	asadibayev@mail.ru
Асет А. Малибеков	<sup>2</sup>	asetmalibekov@mail.ru
Евгений В. Литвинов	<sup>1</sup>	zenlit@yandex.ru
Павел В. Груздов	<sup>1</sup>	gruzdov90100@mail.ru

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

<sup>2</sup> Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати, ул. Нияткалиева, 1, Тараз, Казахстан

**Аннотация.** В работе рассмотрен метод термогравиметрического анализа, представляющий собой один из немногих абсолютных методов анализа, что делает его одним из наиболее точных методов. В данном исследовании проведен термогравиметрический анализ рапса, который позволил определить температурные зоны, соответствующие влагоудалению с различной энергией связи, что дает возможность прогнозировать режимные параметры процесса влагоудаления и выбирать наиболее эффективный способ их дегидратации. Исследования проводились в лаборатории центра коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективных проектов» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 (NETZSCH, Германия). Прибор фиксирует изменение массы вещества и различие теплового потока в тигле, содержащем образец, и тиглем содержащем эталонное вещество. Принцип работы анализатора основан на постоянной регистрации зависимости изменения массы материала от времени или температуры при его нагревании в соответствии с заданной температурной программой в установленной газовой атмосфере. Одновременно регистрируется выделение или поглощение тепла образцом, обусловленное фазовыми переходами или химическими реакциями. Исследования проводили при следующих режимах: давление – атмосферное, максимальная температура 413 К, скорость изменения температуры 5 К/мин. Для опыта использовали алюминиевые тигли с общей массой навески 12 мг. Для построения полученных зависимостей TG и DTG использовалось программное обеспечение NETZSCH Proteus. Полученные зависимости позволили выделить периоды дегидратации воды и преобразования сухих веществ при термическом воздействии на рапс, а также выявить температурные зоны, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией связи.

**Ключевые слова:** рапс, связь влаги, термогравиметрический анализ.

## The research of moisture forms in the rape by the thermogravimetric analysis method

Sergey V. Shakhov	<sup>1</sup>	s_shahov@mail.ru
Igor A. Saranov	<sup>1</sup>	mr.saranov@mail.ru
Abilhan K. Sadibaev	<sup>2</sup>	asadibayev@mail.ru
Aset A. Malibekov	<sup>2</sup>	asetmalibekov@mail.ru
Eugene V. Litvinov	<sup>1</sup>	zenlit@yandex.ru
Pavel V. Gruzdov	<sup>1</sup>	gruzdov90100@mail.ru

<sup>1</sup> Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

<sup>2</sup> Taraz state University named after M.Kh. Dulati, Nietkaliev str., 1, Taraz, Kazakhstan

**Abstract.** The paper considers the method of thermogravimetric analysis, which is one of the few absolute methods of analysis, which makes it one of the most accurate methods. In this study, a thermogravimetric analysis of rapeseed was carried out, which allowed to determine the temperature zones corresponding to moisture removal with different binding energy, which makes it possible to predict the regime parameters of the process of moisture removal and to choose the most effective way of their dehydration. Studies were conducted in the laboratory of the center for collective use "Control and management of energy efficient projects" of the "Voronezh State University of Engineering Technologies" on the device of synchronous thermal analysis model STA 449 F3 (NETZSCH, Germany) the Device records the change in the mass of matter and the difference in the heat flow in the crucible containing the sample, and the crucible containing the standard of the test substance. The principle of operation of the analyzer is based on the constant recording of the dependence of the change in the mass of the material on time or temperature when it is heated in accordance with a given temperature program in the established gas atmosphere. At the same time, heat release or absorption by the sample due to phase transitions or chemical reactions is recorded. The study was performed in the following modes: pressure is atmospheric, the maximum temperature of 413 K, the rate of change of temperature of 5 °C/min. For the experiment using aluminum crucibles with a total weight of 12 mg. NETZSCH Proteus software was used to build the resulting Tg and DTG dependencies. The obtained dependences allowed to identify the periods of water dehydration and conversion of dry substances under thermal effects on rapeseed, as well as to identify the temperature zones that correspond to the release of moisture with different forms and binding energy.

**Keywords:** rape, relationship of moisture, thermogravimetric analysis

### Введение

Термогравиметрический (ТГА) анализ является прецизионным методом анализа и совершенным экспериментальным методом, который заключается в измерении зависимости массы образца от температуры среды в которую он помещен при постоянной скорости изменения температуры.

При этом влияние размера частиц на результаты термогравиметрического измерения довольно мало изучены. Размер частиц влияет на процесс диффузии выделяющихся газов, что сказывается на скорости реакции и соответственно на форме кривой. Чем меньше размер частиц, тем быстрее достигается равновесие и

Для цитирования

Шахов С.В., Саранов И.А., Садибаев А.К., Малибеков А.А., Литвинов Е.В., Груздов П.В. Исследование форм связи влаги в рапсе методом термогравиметрического анализа // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 27–31. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-27-31

For citation

Shakhov S.V., Saranov I.A., Sadibaev A.K., Malibekov A.A., Litvinov E.V., Gruzdov P.V. The research of moisture forms in the rape by the thermogravimetric analysis method. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 27–31. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-27-31

тем больше для любой заданной температуры степень разложения.

Для нахождения рациональных режимов сушки семян рапса необходимы исследования форм связи влаги с материалом и определения температурных режимов, на которых происходит структурное изменение продукта. В основе данной работы лежит метод термогравиметрического анализа, который позволяет получить данные о механизме влагоудаления, выявить температурные режимы, а также количество влаги, удаляемой из материала.

### Материалы и методы

В представленном исследовании все измерения проводились на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) (рисунок 1, 2) с держателем образца типа S в алюминиевом тигле с проколотой крышкой, измерения проводились в среде азота класса 5,0 (расход активного газа 50 мл/мин, защитного – 20 мл/мин).



Рисунок 1. Прибор синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter

Figure 1. Simultaneous thermal analysis device STA 449 F3 model Jupiter

Используемый термоанализатор состоит из весовой системы, держателя образца, который размещается в камере печи и подъемного устройства печи. Запуск измерения, регистрация и контроль показаний массы, температуры и времени производились с помощью программного обеспечения Proteus, установленного на персональный компьютер. [1, 2, 5].

Принцип работы термического анализатора основан на непрерывной регистрации зависимости массы материала, изменяющейся во времени, от температуры при его нагревании в соответствии с заданной температурной программой в выбранной газовой атмосфере [1, 2, 5].

Исследования проводили при следующих режимах: давление – атмосферное, максимальная температура 413 К, скорость изменения температуры 5 °С/мин. [3] В опыте использовали алюминиевые тигли с общей массой навески 12 мг.

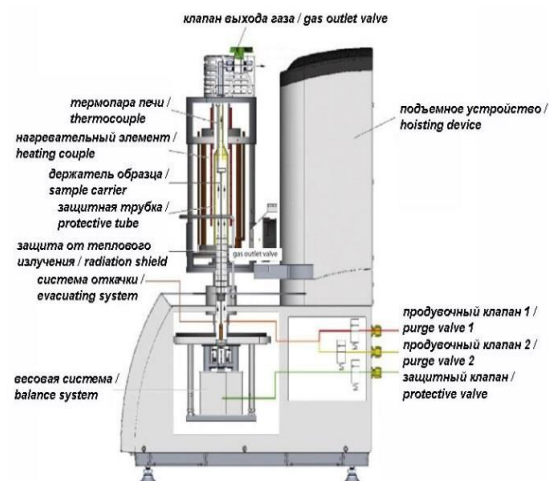


Рисунок 2. Внутреннее устройство прибора синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter

Figure 2. The internal structure of the device simultaneous thermal analysis model STA 449 F3 Jupiter

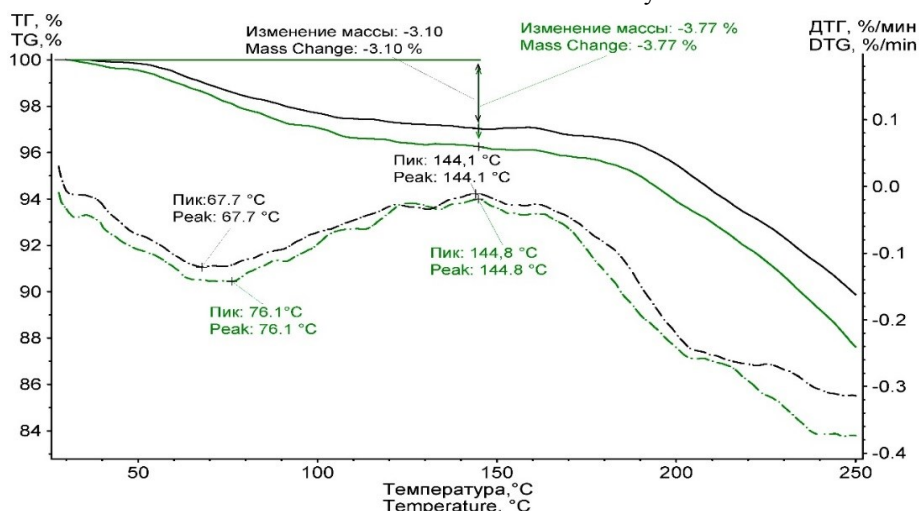


Рисунок 3. Экспериментальные зависимости изменения массы образца ТГ и скорости изменения массы ДТГ

Figure 3. Experimental dependences of the mass change of the sample TG and the rate of mass DTG change

На рисунке 3 представлены результаты, полученные в ходе выполнения термогравиметрического анализа: кривая изменения массы материала ТГ, кривая скорости изменения массы ДТГ. Из графика кривой ТГ видно, что в процессе нагрева материала наблюдается монотонное уменьшение массы образца, что связано с потерей влаги. С целью получения зависимости степени изменения массы материала (степени превращения)  $\alpha$  от температуры используется часть кривой изменения массы ТГ, соответствующей процессу дегидратации.

Степень изменения массы  $\alpha$  рассчитывается как отношение изменения массы материала  $\Delta m_{\text{общ}}$ :

$$\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{общ}}}.$$

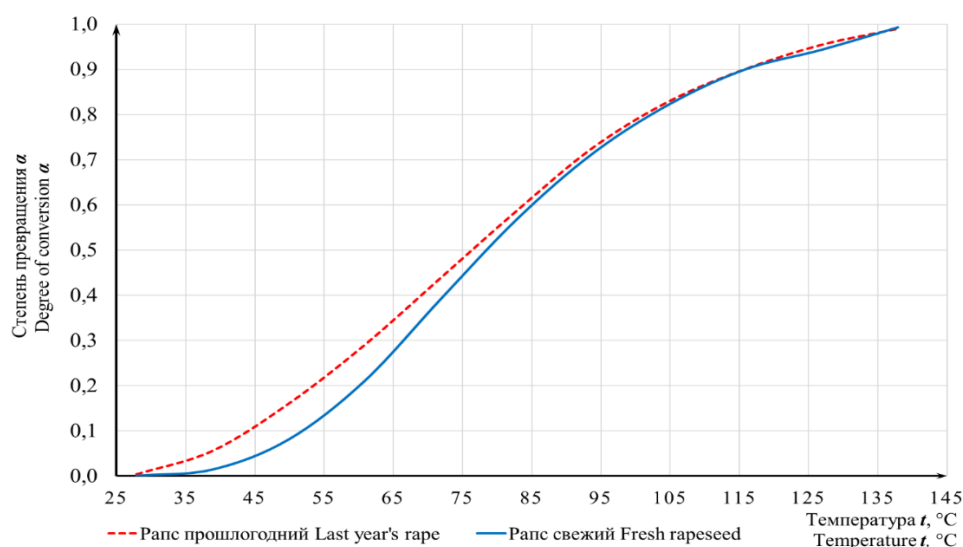


Рисунок 4. Зависимость степени изменения массы  $\alpha$  от температуры  $T$  материала при нагревании со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$   
Figure 4. The dependence of mass  $\alpha$  change degree on the temperature  $T$  of the material being heated with at  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  speed

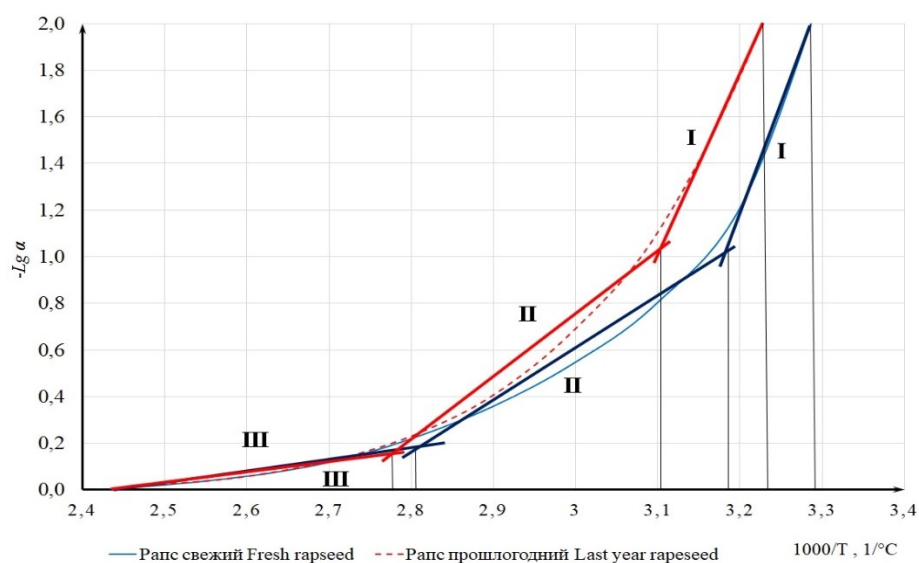


Рисунок 5. Зависимость  $(-\lg \alpha)$  от величины  $10^3/T$  при нагревании со скоростью повышения температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$   
I, II, III – 1, 2 и 3 периоды сушки

Figure 5. The dependence of  $(-\lg \alpha)$  on the value of  $10^3/T$  being heated with a rate of temperature rise of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$   
1, 2 and 3 periods of drying

На рисунке 5 видно, что удаление влаги из рапса происходит ступенчато. Рассмотрим более подробно каждый из участков. На I этапе (интервал температур 301–315 К) материал нагревается и удаляется из двух образцов рапса равномерно физико-механически связанная влага, имеющая невысокую энергию связи с материалом. На II этапе (интервал температур 315–398 К) удаляется осмотически связанная влага, в свежем рапсе связь влаги с материалом слабее, чем в прошлогоднем. III этап (интервал температур 398–408 К) характеризуется освобождением адсорбционно-связанной влаги, в свежем рапсе адсорбционная связь сильнее, чем в прошлогоднем. При дальнейшем увеличении температуры начинается удаление химически связанной (полиадсорбционной и моноадсорбционной) влаги, происходит деструкция материала с выделением газообразных составляющих.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шахов С.В., Вострикова А.Г., Ефременко Д.О. Дериватографический способ анализа видов связи влаги с материалом // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2014. № 6–3 (6). С. 114–116.
- 2 Лошилов С.А., Коробейничев О.П., Масленников Д.А., Котова Ю.В. и др. Обработка экспериментальных данных термогравиметрии на основе интегральных оценок изменения скоростей реакции с ростом температуры // Современные проблемы науки и образования. 2013. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10792>
- 3 Каминский В.А., Эпштейн С.А., Широкин Д.Л., Тимашев С.Ф. Определение параметров кинетики разложения сложных веществ по данным термогравиметрии // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 637–643.
- 4 Галимуллин И.Н., Башкирцева Н.Ю., Лебедев Н.А. Анализ морфологической структуры и термогравиметрия стабилизирующей добавки // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 13. С. 14–16.
- 5 Глотова И.А., Литовкин А.Н., Артёмов Е.С., Ермолова А.В. и др. Исследование процессов дегидратации биополимерных систем в составе птицепроductов // Научный журнал КубГАУ. 2016. № 121. С. 801–812.
- 6 Panyawong S., Devahastin S. Determination of deformation of a food product undergoing different drying methods and conditions via evolution of a shape factor // Journal of Food Engineering. 2007. № 78 (1). P. 151–161.
- 7 Charles M., Rosselin V., Beck L., Sauvageot F. et al. Flavor release from salad dressings: Sensory and physicochemical approaches in relation with the structure // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2000. V. 48. № 5. P. 1810–1816.
- 8 Halder A., Dhall A., Datta A.K. Modeling transport in porous media with phase change: Applications to food processing // Journal of Heat Transfer. 2011. V. 133. № 3.
- 9 Staszczuk P. Thermogravimetry Q-TG studies of surface properties of lunar nanoparticles // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. № 106. P. 853–857.

#### Заключение

Полученные данные термического анализа позволили нам определить температурные зоны удаления влаги из материала с различной формой и энергией связи, а также зоны превращения сухих веществ при повышении температуры, что позволит в дальнейшем прогнозировать режимные параметры процесса удаления влаги из материала и выбирать наиболее эффективные способы удаления влаги из материала.

#### Благодарность

Исследования проведены на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 Jupiter в лаборатории центра коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективных проектов» ФГБОУ ВО "Воронежского государственного университета инженерных технологий" в рамках гос. задания 10.8678.2017/7.8

10 Kumar S., Krishnamurthy N. Thermogravimetry

studies on ilmenite nitridation // Processing and Application of Ceramics. 2014. № 8 (4). P. 179–183.

11 Huang X., Rein G. Smouldering Combustion of Soil Organic Matter: Inverse Modelling of the Thermal and Oxidative Degradation Kinetics // Proceedings of the ECM 2013. Sweden, 2013. P. 1–6.

#### REFERENCES

- 1 Shakhov S.V., Vostrikova A.G., Efremenko D.O. Derivatographic method of analysis of the Association of moisture with a material. *Evrasiiskii soyuz uchenykh* [Eurasian Union of Scientists]. 2014. no. 6–3 (6). pp. 114–116. (in Russian).
- 2 Loshilov S.A., Korobeynichev O.P., Maslennikov D.A., Kotov Yu.V. et al. Analysis of the experimental data of thermogravimetry on the basis of the integral estimates of velocity change of reaction with increasing temperature. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education]. 2013. no. 6. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=10792> (in Russian).
- 3 Kaminskii V.A., Epstein, S.A., Sirotin D.L., Timashev S.F. Determination of the parameters of the kinetics of decomposition of complex substances according to thermogravimetry. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Journal of physical chemistry]. 2011. vol. 85. no. 4. pp. 637–643. (in Russian).
- 4 Galimullin I.N., Bashkirtseva N.Yu., Lebedev N.A. Analysis of the morphological structure and thermogravimetry stabilizing additives. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of technological university]. 2015. vol. 18. no. 13. pp. 14–16. (in Russian).
- 5 Glotova I.A., Litovkin, A.N., Artemov E.S., Ermolova A.V. et al. Study of the processes of dehydration of biopolymer systems consisting of poultry products. *Nauchnyi zhurnal KubGAU* [Scientific journal of KubSAU]. 2016. no. 121. pp. 801–812. (in Russian).
- 6 Panyawong S., Devahastin S. Determination of deformation of a food product undergoing different drying methods and conditions via evolution of a shape factor. *Journal of Food Engineering*. 2007. no. 78 (1). pp. 151–161.
- 7 Charles M., Rosselin V., Beck L., Sauvageot F. et al. Flavor release from salad dressings: Sensory and physicochemical approaches in relation with the structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. vol. 48. no. 5. pp. 1810–1816.

8 Halder A., Dhall A., Datta A.K. Modeling transport in porous media with phase change: Applications to food processing. *Journal of Heat Transfer*. 2011. vol. 133. no. 3.

9 Staszczuk P. Thermogravimetry Q-TG studies of surface properties of lunar nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. no. 106. pp. 853–857.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Сергей В. Шахов** д.т.н., профессор, кафедра машин и аппаратов пищевых производств, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, s\_shahov@mail.ru

**Игорь А. Саранов** к.т.н., инженер, Центр коллективного пользования «Контроль и управление энергоэффективных проектов», Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, mr.saranov@mail.ru

**Абилхан К. Садibaев** к.т.н., доцент, кафедра технологии продовольственных продуктов, перерабатывающих производств и биотехнологии, Таразский государственный университет имени М. Х. Дулати, улица Нияткалиева, 1, Тараз, Казахстан, asadibayev@mail.ru

**Асет А. Малибеков** аспирант, кафедра технологии продовольственных продуктов, перерабатывающих производств и биотехнологии, Таразский государственный университет имени М. Х. Дулати, улица Нияткалиева, 1, Тараз, Казахстан, asetmalibekov@mail.ru

**Евгений В. Литвинов** к.т.н., доцент, кафедра технической механики, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, zenlit@yandex.ru

**Павел В. Груздов** студент, факультет пищевых машин и автоматов, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, gruzdov90100@mail.ru

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Сергей В. Шахов** предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

**Игорь А. Саранов** провёл эксперимент, выполнил расчёты  
**Абилхан К. Садibaев, Евгений В. Литвинов** консультация в ходе исследования

**Асет А. Малибеков** написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

**Павел В. Груздов** обзор литературных источников по исследуемой проблеме, выполнил расчёты

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 25.12.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 29.01.2019

10 Kumar S., Krishnamurthy N. Thermogravimetry studies on ilmenite nitridation. *Processing and Application of Ceramics*. 2014. no. 8 (4). pp. 179–183.

11 Huang X., Rein G. Smouldering Combustion of Soil Organic Matter: Inverse Modelling of the Thermal and Oxidative Degradation Kinetics. *Proceedings of the ECM 2013*. Sweden, 2013. pp. 1–6.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Sergey V. Shakhov** Dr. Sci. (Engin.), professor, machines and apparatus of food production department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, s\_shahov@mail.ru

**Igor A. Saranov** Cand. Sci. (Engin.), engineer, Center for Collective Use "Monitoring and Management of Energy Efficient Projects", Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mr.saranov@mail.ru

**Abilhan K. Sadibaev** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, food technology, processing industries and biotechnology department, Taraz state University named after M. Kh. Dulati, Niyetkaliyev str., 1, Taraz, Kazakhstan, asadibayev@mail.ru

**Aset A. Malibekov** graduate student, food technology, processing industries and biotechnology department, Taraz state University named after M. Kh. Dulati, Niyetkaliyev str., 1, Taraz, Kazakhstan, asetmalibekov@mail.ru

**Eugene V. Litvinov** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technical mechanics department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, zenlit@yandex.ru

**Pavel V. Gruzдов** student, food machines and automatic machines department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, gruzdov90100@mail.ru

#### CONTRIBUTION

**Sergey V. Shakhov** proposed a scheme of the experiment and organized production trials

**Igor A. Saranov** conducted an experiment, performed computations  
**Abilhan K. Sadibaev, Eugene V. Litvinov** consultation during the study

**Aset A. Malibekov** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

**Pavel V. Gruzдов** review of the literature on an investigated problem, performed computations

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 12.25.2018

ACCEPTED 1.29.2019