

一种食品加热剂放热反应的研究和控制

陈乃光 中国航天工业总公司 8511 研究所 210016

胡庆愉 南京农业大学

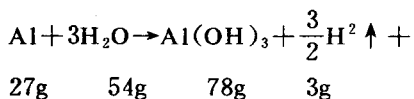
陈唯一 上海锦艺微电脑厂

摘 要 介绍一种单位重量和体积的放热量与放热功率都很高的铝水反应剂,用作食品加热剂。不产生明火,无烟、无毒、无味,热源温度可稳定在 110℃ 上下,适用于加热非金属软包装的米饭、菜肴、汤、酒、饮料等食品,可派生出“自热快餐食品”的系列产品。

1 前 言

当人们在野外或旅途中,在无电源、无炊具、无沸水,禁止使用明火的条件下,仍希望吃上热食时,使用食品加热剂,将包装食品迅速加热到适宜的食用温度是十分理想的。

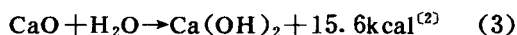
食品加热剂通常都是利用化学反应释放的热量作为加热食品的热源。带有明火的燃烧反应易引起火灾;燃烧时产生的烟和有毒、有害、有味的气体会污染环境、损害健康,因此在许多场合被禁止使用。在遇水能放热的水合反应中,一些成本低廉、来源广泛、反应物和产物均无毒、无害、无味的化学试剂用作食品加热剂时,能充分体现使用简单、携带轻便、清洁卫生、不产生明火,便于贮运、安全可靠、价廉物美等优点,是一种十分理想的食品加热剂。铝水反应剂就是其中之一:



102.1kcal⁽¹⁾ (1kcal=4186.8J,下同) (1)

(1) 式的单位重量和体积的放热量 (以下简称“比能量”) 很高: $\frac{102.1\text{kcal}}{(27+54)\text{g}} \times 1000\text{g/kg} = 1260\text{kcal/kg}$ 反应物 (2)

人们熟悉的生石灰遇水放热的反应为:



56g 18g 74g

(3) 式的比能量为: $\frac{15.6\text{kcal}}{(56+18)\text{g}} \times 1000\text{g/kg} = 211\text{kcal/kg}$ 反应物 (4)

(2)、(4) 式相比可知,铝水反应的比能量要比生石灰与水的反应高得多。

比能量过小的食品加热剂,当其所占的重量、体积过大,甚至超过被加热食品时,远离食品与热剂界面处的反应热难以传递到食品,仅靠增加加热剂的用量仍难达到预定的食品温度升高值指标时 (以下简称“温升值”),它的使用就受到限制。

在食品加热剂的实际使用中,由于产品要求结构简单、成本低廉、或一次性使用,这就难以实现绝热条件。于是,在有热散失、定压、限时、反应不一定彻底的情况下,食品的温升值 ($T_e - T_o$),不仅与加热剂提供的总有效热量 Q_i 有关,还与向环境散失的热量总和 Q_L 有关。其中 Q_L 包括热剂直接以及通过食品间接向环境散失热量这两部分:

$$Q_i = C_F m_F (T_e - T_o) + Q_L \quad (5)$$

式中 C_F 、 m_F 、 T_o 、 T_e 分别为食品的平均比热、质量和始、末温度。

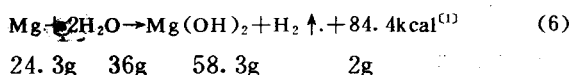
(5) 式中热散失总量 Q_L 所占的比重可小可大,它是产品设计优劣的标志之一。它不仅

与所选用的包装材料的热导率 λ 以及产品的结构有关,而且还与加热剂放热速度的变化规律有关。

鉴于金属罐成本高、生产率低、皮重大、开罐难等缺点,当今世界流行非金属软包装食品。众所周知,金属的热导率比非金属的大得多。例如2号工业纯铝L2的 $\lambda=187.0\text{kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}^{[3]}$;而塑料PA66的 λ 为 $0.22\sim 0.29\text{kcal/m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}^{[3]}$ 。前者比后者高出 $645\sim 850$ 倍。

当选用热导率低的软包装时,传导给食品的热流因受高热阻值包装的扼制,传热热流(cal/s 或 W)只能小于某一阈值。此刻热源产生的热量,要么大量散失到环境中去,要么导致局部温度过高,致使软包装被灼穿或着火;金属包装虽不易灼穿、着火,若热源放热速度过高,则可能使食品烧焦、烤糊。生石灰遇水放热的速度过高,局部温度可高达 $200\sim 300^\circ\text{C}$,就易出现上述的弊病。

当放热速度过小时,在规定的时间内食品温升值达不到指标的要求,而且热散失所占的比重必然偏大,因而其使用也受到限制。反应放热的试剂很多,而能被用作食品加热剂的却并不多,除了其他应用上的原因之外,其中很主要的原因是反应速度过小,甚至连比能量极大的镁水反应也不例外:



(6)式的比能量为:

$$\frac{84.4\text{kcal}}{(24.3+36)\text{g}} \times 1000\text{g/kg} = 1399\text{kcal/kg 反应物} \quad (7)$$

虽然(7)式的比能量要比(2)式的高,但目前试验结果表明,(6)式尚不能像(1)式那样爆发剧烈的放热反应,加上镁金属昂贵、资源少,因而镁水反应目前尚未作为食品加热剂被开发应用。

由此可见,在实际应用中不仅要求食品加热剂的比能量要高,而且对其比功率(单位重量热剂在单位时间内释放的热量)的大小和变化规律也有一定的要求,加上铝水反应在其他方

面还有着广泛的应用领域,故本文对它的放热曲线 $Q(t)\sim t$ 进行实验测定和理论研究。

2 铝水反应实验研究的原理和方法

当铝水反应用作食品加热剂时,需用实验测定其加热性能指标。如上所述,它有两个性能指标:

一是它所能提供的总有效热量 Q_t :

$$Q_t = \eta_r \cdot M \times 1260\text{kcal} \quad (8)$$

式中, M 为反应物用量(kg)

η_r 为反应效率

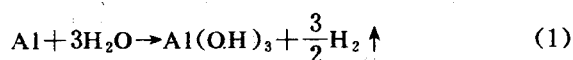
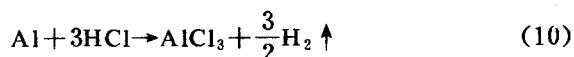
另一个指标是该反应速度的大小及其变化规律。这实质上是属于反应动力学研究范畴的

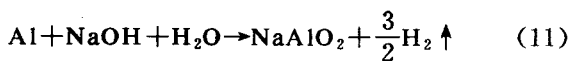
$$\text{比功率: } \frac{1}{\eta_r \cdot M} \frac{dQ(t)}{dt} \quad (9)$$

如上所述,在使用上比功率过大、过小均不利。故必须首先实测反应速度的变化曲线,而后通过研究去掌握它,控制它,从而满足使用的要求。

由于热量不易直接测定,一般是通过测定温度来求出热效应。常用的实验方法是,利用量热计,在理想的绝热($Q_L=0$)、定容($PdV=0$)条件下测定系统彻底反应时($\eta_r=1$,通常是燃烧反应)的温升值(T_1-T_0),而后根据(5)式计算出反应热(通常是测定燃烧热后,再用盖斯定律推算生成热和反应热)。上述测量实验的特点之一是,在绝热条件下系统温升值似乎与反应速度无关,但不能由此得出:“在有热散失的条件下食品的温升值与反应速度无关”的这一错误推论。

要在定压条件下直接测定非彻底反应的动态瞬时释放的有效热量 $Q(t)$ 是很困难的。由(1)式可知,在反应物和产物中,不易液化的气体产物氢气的体积较易测定。因铝的化合价为三价,氢气为双原子分子,因此无论在酸性、中性或碱性条件下,1摩尔铝反应都产生1.5摩尔氢气:





同时考虑到配方中其他成分的反应均不产生氢气的事实,故可以根据(1)式找出氢气摩尔体积与发热量的对应关系,间接测定放热量 $Q(t)$ 。

(1)式中水也是反应物,反应热效应会使多余的水作为工质气化成为水蒸汽。故同时可根据汽化水量的多少以及水的汽化热、比热、温升求出其提供的有效热量 Q_1 为多少。

于是本文设计的实验为:在容积适宜的密闭绝热杜瓦瓶反应器中放入包含 10.0g 试剂级 200 目筛下细铝粉的发热剂配方 30.0g(还包括催化剂、分散剂等助剂、辅剂),注入由实验确定的计量水 76.8g,同时启动精度为 1/100 s 的计时器。杜瓦瓶反应器出口连接在一个高效回流汽/气分离器的进口上,分离器的下出口收集计量冷凝水,上出口连接在气体流量计上。被分离驱水的氢气体积的累积变化值 $V(t)$ 被准确地测定记录下来。

测定过程中的室温和氢气的温度始终恒定在 27.0℃;室内大气压始终恒定在 0.1MPa;最终测得冷凝水的总量为 51.1g。实验结束后,反应器内达到了预期的效果:不残留游离水。固体湿润产物冷却干燥后测得其吸附的水量为 4.0g,由此可求出反应耗水量为:

$$76.8 - 51.1 - 4.0 = 21.7(\text{g}) \quad (12)$$

由冷凝水总量推算得到的总有效热为:

$$Q_{11} = 51.1\text{g} \times \{539\text{cal/g} + (100.0 - 27.0)^\circ\text{C} \times 1\text{cal/g}^\circ\text{C}\} = 31.2\text{kcal} \quad (13)$$

实验测得氢气产物总体积为: $V_e = 11.2\text{L}$ 利用理想气体状态方程,将体积修正到标准状态下,再根据标准状态下的理想气体摩尔体积以及(1)式提供的对应关系,可间接推算出总有效热为:

$$Q_{12} = \frac{11.2\text{L} \times 273^\circ\text{K}}{(27 + 273)^\circ\text{K} \times 22.414\text{L/mol}} \times \frac{102.1\text{kcal}}{1.5\text{mol}} = 31.0\text{kcal} \quad (14)$$

由(13)、(14)式可知:通过冷凝水总量和氢气产物总量两个不同途径测得的结果,推算得到的总有效热两者十分逼近。虽然 Q_{11} 略大于 Q_{12} 这可以解释为配方中还存在有其他组份的

水合热,尽管它比铝水反应热小得多。但由于两者的相对误差已小于仪器精度,故本文把它作为偶然误差处理,最终是取其平均值作为测试结果:

$$Q_1 = \frac{Q_{11} + Q_{12}}{2} = \frac{31.2 + 31.0}{2} = 31.1(\text{kcal}) \quad (15)$$

由于总有效热对应的氢气体积为 11.2L,故有: $31.1\text{kcal}/11.2\text{L} = 2.777\text{kcal/L}$ (16)

(16)式可用作折算比例因子。

于是可将实验测得的 $V(t_1) \sim t_1$ 数据组按(16)式折算成 $Q(t_1) \sim t_1$ 以及 $\frac{\Delta Q(t_j)}{\Delta t} \sim t_j$ 的数据组,并根据数据绘制成相应的曲线(图 1、图 2、图 3)。

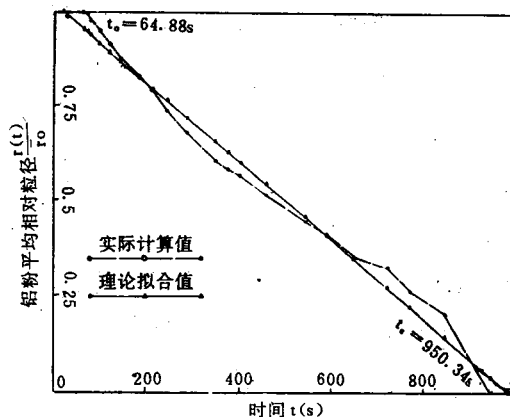


图 1 食品加热剂配方中铝粉平均相对粒径的实测计算值与其理论拟合值对照图

配方中铝粉平均相对粒径的实测计算公式

为:

$$\bar{r}(t)/\bar{r}_0 = [1 - V(t)/V_e]^{1/3} \quad t \in [0, 950.34]$$

线性回归处理的相关系数为: $R = -0.9919$

导出的理论拟合公式为:

$$\bar{r}(t)/\bar{r}_0 = \begin{cases} 1 & t \in [0, 18.60] \\ 1.0912 - 1.0315 \times 10^{-3} \times t & t \in [18.60, 988.05] \end{cases}$$

由 $\bar{r}(t_e)/\bar{r} = 1$ 导出反应初始时刻: $t_e = 18.60\text{s}$;

由 $\bar{r}(t_e)/\bar{r} = 0$ 导出反应结束时刻 $t_e = 988.05\text{s}$;

配方中铝粉相对浸蚀线速度的平均值为:

$$-\frac{1}{r_0} \cdot \frac{dr(t)}{dt} = 1.0315 \times 10^{-3} [s]^{-1}$$

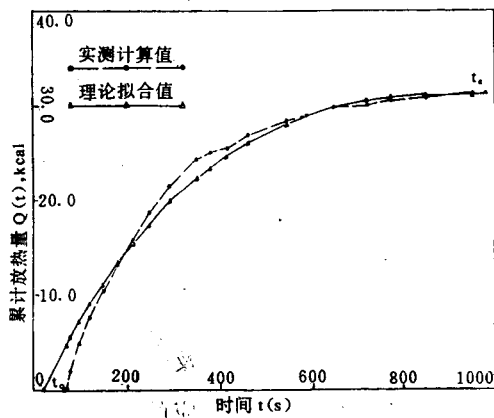


图2 食品加热剂配方(30.0g)累计发热量 $Q(t)$ 的实测计算值及理论拟合值对照图

食品加热剂配方(30.0g)累计发热量的实测计算公式为:

$$Q(t) = 2.777 \times V(t) (\text{kcal}) \quad (t_0 = 64.88\text{s}; t_e = 950.34\text{s});$$

其理论拟合计算公式为:

$$Q(t) = \begin{cases} 0 & t \in [0, 18.60] \\ 31.1 \times [1 - (1.0192 - 1.0315 \times 10^{-3} \times t)^2] (\text{kcal}) & t \in [18.60, 988.05] \\ 0 & t \in [988.05, 1000] \end{cases}$$

($t_0 = 18.60\text{s}; t_e = 988.05\text{s}$);

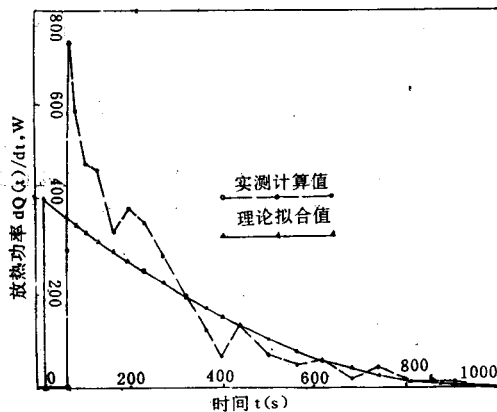


图3 食品加热剂配方(30.0g)放热功率 $dQ(t)/dt$ 实测计算值及其理论拟合值对照图

食品加热剂配方(30.0g)放热功率的实测计算公式为:

$$\Delta Q(t)/\Delta t = \begin{cases} 0 & t \in [0, 64.88] \\ 1.1618 \times 10^4 \times \Delta V(t)/\Delta t (\text{W}) & t \in [64.88, 950.34] \end{cases}$$

其理论拟合计算公式为:

$$dQ(t)/dt =$$

$$\begin{cases} 0 & t \in [0, 18.60] \\ 402.66 \times [1.0192 - 1.0315 \times 10^{-3} \times t]^2 (\text{W}) & t \in [18.60, 988.05] \end{cases}$$

3 有关反应机理的假说及理论曲线的拟合

靠实验测定铝水应发热性能结果,每次只能代表在某条件下该反应的“个性”。为了掌握该放热反应的规律,必须通过反应动力学去研究其“共性”。

从应用角度研究反应动力学的方式,既不同于物理化学中纯理论的研究方式:即,不去过分追究反应的具体历程是什么,各步反应为几级反应等等;也不同于纯粹的实测数据组进行回归拟合处理的方式:虽然计算方法中的逼近公式很多,拟合精度可以很高,但这些拟合公式大多数是毫无物理意义的。

本文在研究反应机理时,通过提出合乎逻辑的假说,推断其反应历程,旨在寻找能驾驭该放热反应速度变化规律的特征量,并推导出理论拟合的解析式。再用实测数据组拟合,并确定这些特征量,同时可判断其逼近实际的程度。最终的目的是通过适当改变反应条件,改变这些特征量,根据应用的需要,定量地改变反应速度的变化规律,以满足使用的要求。

反应速度可以用均质反应物铝的质量减少速率表示。它与其固相体积减少速率成正比。为此,本文假设:粒度均匀的均质纯铝粉,在 $t=0$ 时刻同时浸入配方的水溶液中,并同时进入了配方反应液破坏铝粉表面致密氧化膜保护薄层的“反应前期”(时间: $0 \leq t \leq t_0$)。

当 $t=t_0$ 时刻,铝粉表层同时被破坏,暴露在水溶液中的纯金属铝按(1)式反应,同时放出氢气,直至 $t=t_e$ 时刻,铝粉同时耗尽,并同时停止析氢。此间可称为“反应期”(时间: $t_0 \leq t \leq t_e$)。

关于铝水反应机理可假设为:一连串的各步反应中,速度最慢的一步是铝原子从固相金属铝晶格上下来,进入水溶液中。因此反应速度取决于铝体积的减少速率。

由于均质铝粉的各向同性和同时启动反

表 1 食品加热剂配方 (30.0g) 的产气量、铝粉平均相对粒径放热量、放热功率数据表

NO.	$t_i(s)$	产气量 $V(t)(L)$		铝粉平均相对粒径 $r(t)/r_0$		放热量 $Q(t)(Kcal)$		$\bar{t}_j(s)$	放热功率 $dQ(t)/dt$	
		实测值	理论拟合值	实际计算值	理论拟合值	实测计算值	理论拟合值		实测计算值	理论拟合值
0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
1	26.24	0	0	1	1	0	0	(18.60)	0	402.7
2	*(64.88)	0	0	($t_0=18.60$)	1	0	($t_0=18.60$)	*(66.88)	290.5	363.6
3	68.88	0.1	1.65	0.997	0.948	0.28	4.6	73.66	729.2	358.2
4	78.44	0.7	1.95	0.979	0.938	1.9	5.4	88.34	586.8	346.8
5	98.24	1.7	2.54	0.947	0.918	4.7	7.1	110.51	437.4	329.9
6	122.78	2.7	3.24	0.912	0.893	7.5	9.0	135.305	463.8	311.6
7	147.83	3.7	3.91	0.875	0.867	10.3	10.9	165.355	331.5	290.0
8	182.88	4.7	4.78	0.834	0.831	13.1	13.3	198.185	379.6	267.3
9	213.49	5.7	5.49	0.789	0.799	15.8	15.2	230.31	345.4	246.0
10	247.13	6.7	6.20	0.738	0.764	18.6	17.2	267.885	279.9	222.2
11	288.64	7.7	6.99	0.679	0.721	21.4	19.4	318.29	195.9	192.2
12	347.94	8.7	7.98	0.607	0.660	24.2	22.1	362.47	119.9	167.7
13	377.00	9.0	8.40	0.581	0.630	25.0	23.3	395.25	63.7	150.6
14	413.50	9.2	8.87	0.563	0.593	25.5	24.6	435.885	129.8	130.6
15	458.27	9.7	9.37	0.512	0.546	26.9	26.0	499.38	70.7	102.3
16	540.49	10.2	10.10	0.447	0.462	28.3	28.0	563.665	50.1	77.2
17	586.84	10.4	10.41	0.415	0.414	28.9	28.9	616.20	59.4	59.2
18	645.56	10.7	10.71	0.355	0.353	29.7	29.7	681.675	16.1	40.2
19	717.79	10.8	10.96	0.329	0.279	30.0	30.4	742.995	46.1	25.7
20	768.20	11.0	11.07	0.261	0.227	30.5	30.7	807.98	14.6	13.9
21	847.76	11.1	11.17	0.207	0.145	30.8	31.0	899.05	11.3	3.4
22	950.34	11.2	11.199	0	0.039	31.1	31.097		0	0
23	(t_c)=988.05	\	11.2	\	0	\	31.1		($t_c \geq 950.34$)	($t_c \geq 988.05$)

*, $i=3, 4, 5, 6$; 四点线性外推求得的 $t_0=64.88s$

应, 故在反应全过程中呈现出: 各时刻固相形状都与原始形状相似的几何特征, 即按所谓的“固相界面平行层匀速浸蚀”的模式进行。

因此, 可不妨假设在“反应前期”内每粒铝粉的初始半径都为某一平均值 $\bar{r}_0$ 的球体, 共有 N 粒、密度为 ρ 。显然, 铝粉原始质量为:

$$m_0 = N \times \frac{4}{3} \pi \bar{r}_0^3 \cdot \rho \quad (17)$$

在“反应期”内, 当 t 时刻 ($t_0 \leq t \leq t_c$), 由

于铝粉受浸蚀, 该平均半径减少到 $\bar{r}(t)$, 此刻未反应铝粉的质量为: $m(t) = N \times \frac{4}{3} \pi [\bar{r}(t)]^3 \cdot \rho$ (18)

引入相对量 $\frac{\Delta m(t)}{m_0} = \frac{[m(t) - m_0]}{m_0} = - \left\{ 1 - \left[\frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}_0} \right]^3 \right\}$ (19)

从 (19) 式可知, 引入相对量后, 铝粉的许多参数值: N, ρ 等均被消除, 故不必去过问其具体数值是多少。

如上所述,反应遵循“固相界面平行层匀速侵蚀”模式时,(19)式对于非球体任意形状的铝粉也适用,因为相似形的体积与其线度的立方成正比。此时, $\bar{r}_0$ 可理解为铝粉平均“粒径”的一半, $\bar{d}_0=2\bar{r}_0$ 平均粒径。

由于(1)式中,反应速度与反应产物氢气体积的增加成比例,同时又与反应物铝粉体积的减少成比例,后者又与未反应铝粉平均粒径的立方成正比。取相对量时消去各项常数,同时考虑到:($t_0 \leq t \leq t_e$)

$$t=t_0 \text{ 时: } V(t_0)=0 \quad (20)$$

$$t=t_e \text{ 时: } V(t_e)=V_e \quad (21)$$

$$\text{于是可导出: } \frac{V(t)}{V_e} = \left\{ 1 - \left[\frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}_0} \right]^3 \right\} \quad (22)$$

$$\text{求其反函数: } \frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}_0} \left\{ 1 - \frac{V(t)}{V_e} \right\}^{1/3} \quad (23)$$

如果假说中的反应模式成立,(23)式中未反应铝粉的固相界面浸蚀平均相对线速度 $\frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}_0}$ 应与时间 t 成线性关系,即:

$$\frac{\bar{r}(t)}{\bar{r}_0} = A + Bt \quad (24)$$

根据本文设计实验的实测数据组 $V(t_i) \sim t_i$ (见表),按(23)式计算得到了对应的 $\frac{\bar{r}(t_i)}{\bar{r}_0} \sim t_i$ 数据组(见表),并对此数据组采用最小二乘法进行线性回归数据处理,求出(24)式中的两个常数 A 、 B 以及相关系数 R 的具体数值:

$$A = 1.0192 \quad (25)$$

$$B = -1.0315 \times 10^{-3} [s]^{-1} \quad (26)$$

$$R = -0.9919 \quad (27)$$

实验中仪器精度最低的是气体流量计。绝对误差不大于0.2L。反应测得 $V_e = (1.2L)$,故相对误差 $\geq \frac{\pm 0.2L}{1.2L} \times 100\% = \pm 1.79\%$ (28)

根据(27)式可知,(24)式的理论拟合直线与数学直线的相关系数 $R=1$ 相比,相对误差为:

$$\frac{1-0.9919}{1} \times 100\% = 0.81\% \quad (29)$$

由此可见,该拟合误差0.81%已小于测量相对误差1.79%。因此,可以认为:在测试精度下,

假说中的“匀速”得到了实验的验证。

对(24)式中的时间 t 求导数:

$$\frac{1}{\bar{r}_0} \frac{d\bar{r}(t)}{dt} = B \quad (30)$$

$$\frac{d\bar{r}(t)}{dt} = \bar{r}_0 \cdot B \quad (31)$$

显然,(30)式表明,实验数据拟合确定的常数 B 的物理意义很明确:它为“固相界面浸蚀”的平均相对线速度,量纲为 $[s]^{-1}$ 。而(31)式代表浸蚀平均绝对线速度。平均相对浸蚀线速度 B 是一个重要的特征量。

从(24)式可知:

$$\text{当 } t=t_0 \text{ 时: } \frac{\bar{r}(t_0)}{\bar{r}_0} = 1 = A + Bt_0 \quad (32)$$

$$\text{当 } t=t_e \text{ 时: } \frac{\bar{r}(t_e)}{\bar{r}_0} = 0 = A + Bt_e \quad (33)$$

从(32)(33)式可求出:

$$t_0 = -\frac{A-1}{B} = 18.60s \quad (34)$$

$$t_e = -\frac{A}{B} = 988.05s \quad (35)$$

反应始、末时刻 t_0 、 t_e 也是重要的特征量。有了实测数据线性回归处理拟合值 A 、 B 以及导出的 t_0 、 t_e 值后,可将(22)、(24)式代入 $\frac{Q(t)}{Q_e} = \frac{V(t)}{V_e}$ 式中,于是有: $Q(t) = Q_e \times \frac{Q(t)}{V_e} = 31.1kcal \{1 - [A + Bt]^3\}$ 导出的有效放热量理论拟合公式为(见图2):

$$Q_t = \begin{cases} 0 & t \in [0, 18.60s] \\ 31.1 \times [1 - (1.0192 - 1.0315 \times 10^{-3} \times t)^3] (kcal) & t \in [18.60, 988.05s] \end{cases} \quad (36)$$

对(36)式中时间 t 求导数,可得:(见图3)

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \begin{cases} 0 & t \in [0, 18.60s] \\ 402.66 \times [1.0192 - 1.0315 \times 10^{-3} \times t]^2 (W) & t \in [18.60, 988.05s] \end{cases} \quad (37)$$

(37)式为有效放热功率的理论拟合公式。

本文将实验测得的数据组 $V(t_i) \sim t_i$ 及其计算值数据组 $\frac{\bar{r}(t_i)}{\bar{r}_0} \sim t_i$ 、 $Q(t_i) \sim (t_i)$ 、 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t} \sim t_i$ 和相应的理论拟合计算值数据组一并列入表中,并绘制成对照的曲线图——图1、图2、图3。

4 结果和分析

从图1、图2可知,理论拟合曲线与实测曲

线吻合得很好。反应始、末时刻的偏差稍大; t_0 和 t_e 的实测值与理论拟合值分别为:64.88s和18.60s;950.34s和988.05s。后者比较接近,相对误差约4%。造成始末时刻偏差的原因可解释为:反应同时启动、同时终止的假设与实际情况有出入;另一原因假设铝粉是相同粒度 $\bar{r}_0$ 的均匀颗粒,而实际铝粉粒度偏差比预计的要大得多:所用市售试剂级细铝粉标称粒度为100目~200目。按我国现行泰勒标准筛,铝粉的粒径应为0.074~0.147mm。其算术平均值和极差: $\bar{d}_0=2\bar{r}_0=0.111\pm0.037\text{mm}$,按(31)式应能求出浸蚀平均绝对线速度。但实测粒度分布为:100目筛上物;100~160目;160~200目;200目筛下物分别为:0.2%;10.8%;8.0%和81.0%,因而本文中只能将它称之为200目筛下物, $\bar{r}_0$ 值不易求得准确值。这是出乎预料的。今后实验可以控制均匀的粒度。这样还可确定B与 $\bar{r}_0$ 的关系。

图3中实测计算值 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t} \sim t_i$ 与其理论拟合计算值 $\frac{dQ(t_i)}{dt} \sim t_i$ 在反应始、末时刻有较大偏差,这并不奇怪。众所周知,微分的定义为: $\frac{dQ(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta Q(t)}{\Delta t}$ 。当放热功率用差分 $\frac{\Delta Q(t)}{\Delta t}$ 表示时,如果时间间隔 Δt 取得偏大,则 $\frac{\Delta Q(t)}{\Delta t}$ 为这一段时间内放热功率的平均值,而不是瞬时值;当 Δt 取得很小时,理论上应更接近瞬时放热功率,但实际上因 Δt 和 $\Delta Q(t)$ 的有效数字减少,造成相对误差很大,故实测计算值 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t}$ 的误差就很大,这就不能以 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t}$ 作为标准来判断理论拟合值接近实际的程度。 $Q(t_i)$ 读数稍有偏差, $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t}$ 的前后两个值会产生一正一反的偏差,图3中 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t} \sim t_i$ 曲线出现波动就是这个原因造成的,但不能因此认定实测计算值代表实际放热功率出现

了波动。如采用精密的直接测定产气流速 $\frac{dV(t)}{dt}$ 的非电测量传感器,实验结果可进一步得到改善。

理论拟合放热功率在 t_e 时刻附近偏低的原因可解释为:实际铝粉粒度并不均匀,极细的铝粉反应表面积很大,必然造成放热峰值;另外假设中只考虑几何因素。实际上放热峰时的局部反应温度很高,加上产气形成湍流起着强烈搅拌的作用,反应速度加剧,故理论拟合值偏低。但图3表明 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t} \sim t_i$ 及理论拟合值 $\frac{dQ(t_i)}{dt} \sim t_i$ 两条曲线均为上凹递减曲线,走势一致,中后段两者比较接近。如果图2表明理论拟合曲线 $Q(t_i) \sim t_i$ 与实测值完全吻合,则从某种意义上说,采用解析式求导数表示 $\frac{dQ(t_i)}{dt} \sim t_i$ 应比采用差分 $\frac{\Delta Q(t_i)}{\Delta t} \sim t_i$ 要好。

本实验还能从(8)式求得铝粉的反应效率: $\eta_r=81.8\%$

5 控制铝水反应速度方法的初步探讨

由于铝水反应中作为反应物及传热工质的水,在大气压下沸点为100℃,其汽化热又很大;故反应温度能稳定在100℃附近。实测固相反应物在110℃±10℃上下。故温度对反应速度的影响较小。图1,图2表明铝水反应速度与铝表面积的变化成比例。因此我们可以通过控制反应表面积来控制反应速度。

在固相热传导方式传热时,传热热流(cal/s或W)与热导率 λ 、传热面积S、温度梯度 $\frac{dT}{dL}$ 或成正比。当包装材料和容器结构选定后, λ 、S等已确定。热源温度稳定在110℃上下,被加热食品从与室温接近的初温上升到预定加热到的食用温度。显然传热流因受高热阻非金属材料扼制,将小于某个阈值,并随温差减少而略下降。如果放热功率出现较大的峰值,则

高于阈值的大量热量要么散失到环境中去, 要么导致局部温度过高, 灼穿软包装材料, 甚至会引起着火。金属包装材料虽不会灼穿或着火, 但会使食品烧焦或烤糊。从图 3 中可知, 实测计算的 $\frac{\Delta Q(t_j)}{\Delta t} \sim t_j$ 峰值过大, 不如理论拟合曲线 $\frac{dQ(t_j)}{dt} \sim t_j$ 形状理想。

当采用粉粒状铝粉时, 其反应面的减面性过大。极细的铝粉特别容易形成放热高峰, 这种放热功率曲线形状很不理想。采用少量细铝粉启动反应, 采用较粗铝粉延长反应时间, 两者按恰当的比例搭配, 会使总体放热功率曲线 $\frac{dQ(t_j)}{dt} \sim t_j$ 得到一定的改善。如果反应物铝选用薄壁圆柱管或蜂巢状铝箔结构, 内表面的增

面和外表面的减面反应综合效果是恒面反应, 能使放热功率稳定在略高于包装食品传热热流的水平之上, 呈现“平台效应”。这是能够办到的, 也是十分理想的。本文用实测数据线性回归处理获得的一些理论拟合特征量可为控制放热功率, 并将它设计在略高于传热热流的水平之上, 提供一些设计依据。

参考文献

- 1 实用无机物热力学数据手册. 叶大伦编著. 冶金工业出版社, 1981. 12.
- 2 日特开昭 61-133284.
- 3 化学工程手册(第一卷). 化学工程手册编辑委员会编辑. 化学工业出版社, 1989, 10.

电场强度和 pH 值对大豆蛋白电动电位的影响初探

曾新安 高大维 于淑娟 孙由芳 秦贯丰

华南理工大学轻工食品学院 510641

摘 要 利用电视显微电泳仪测定大豆蛋白的电动电位, 研究了不同 pH 值和电场强度对其电动电位的影响作用。pH 值变化范围为 2.0~11.0, 电压变化范围为 50~200V。结果表明, 在 pH 值 3.0、6.0 和 10.0 附近大豆蛋白的电动电位出现最低值, 且此三最低值依次增大, 据此将 pH 值调至 3.0 或 6.0 左右可将大豆蛋白与其它物质进行等电点分离; 当 pH 值低于 2.5 或高于 7.0 时, 电动电位随 pH 值的降低或升高而迅速增大; 高 pH 时, 电动电位随电压升高而下降, 低 pH 时, 电动电位随电压升高而升高, 在氨基酸等电点密集区, 电动电位随电压变化不明显。文章最后讨论了影响实验结果的因素。

关键词 电泳 大豆蛋白 电动电位

Abstract The TV microscope electrophoresis apparatus was used to measure the soybean protein's Zeta voltage in this paper. The effects of different pH values and electric field intensity were studied in range from PH 2.0 to 11.0, voltage 50 to 200 volts. The result shows that the Zeta voltages are the lowest when the PH values are near 3.0, 6.0 or 10.0, and these three dates increase in proper order, this character can be used to separate the soybean protein from other substances by adjusting the PH value to the isoelectric point. When the PH is lower than 2.5 (or higher than 7.0), the Zeta voltage increases rapidly as the PH decreases (or increases). At higher PH value, the Zeta voltage decreases as the voltage increases; at lower PH value, it increases as the Voltage does, while near the protein's isoelectric point, the effect is not so obvious. Different effect factors were discussed in the end.

Key words electrophoresis; soybean protein Zeta voltage