

ORIGINALNI ZNANSTVENI RAD / ORIGINAL SCIENTIFIC PAPER

Unaprijeđena metoda za određivanje toplinske difuzivnosti prehrambenih proizvoda

An Improved Method for Obtaining Thermal Diffusivity of Foodstuffs

Neven Ukrainczyk

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Sažetak

Iako su toplinska svojstva prehrambenih proizvoda od velike važnosti za prehrambenu tehnologiju, toplinska difuzivnost složenih materijala uglavnom nije poznata i potrebno ju je odrediti eksperimentalno. Za određivanje toplinske difuzivnosti prehrambenih proizvoda predložena je jednostavna eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj promjeni temperature stijenke materijala. U radu su opisana i uspoređena tri pristupa procjene parametra toplinske difuzivnosti na temelju eksperimentalnih podataka. Oni se zasnivaju na uporabi: 1) linearne ili 2) nelinearne regresije analitičkog modela te 3) numeričkog inverznog rješavanja modela procesa prijenosa topline. Numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenke, s izmjerenom naglom promjenom temperature stijenke materijala. Ustanovljeno je da pretpostavka skokovite (idealne) promjene temperature stijenke materijala može rezultirati značajnom sustavnom pogreškom s nižom procjenom toplinske difuzivnosti. Za jednostavnu numeričku obradu rezultata predstavljen je računalni potprogram napisan u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem koji je pridružen javnoj domeni.

Ključne riječi: Prijenos topline, prehrambeni proizvodi, toplinska difuzivnost, mjerenje, matematičko modeliranje, procjena parametra.

Summary

Although the thermal properties of foods and agricultural materials are of great importance in the food technology, the thermal diffusivity of such complex materials is mostly unknown and must be determined experimentally. The paper proposes a simple experimental apparatus to obtain the estimate of thermal diffusivity of foodstuffs that is based on measuring the transient thermal response at the axis of a cylindrical sample when its boundary temperature is suddenly changed. Three mathematical approaches for parameter estimation were employed and comparatively analyzed: 1) linear regression, 2) nonlinear regression, and 3) numerical solution of the inverse problem. The numerical inverse method alleviates an assumption of an ideal step temperature excitement by introducing a measured temperature of a material boundary. The numerical approach for thermal diffusivity estimation yields better accuracy and precision on materials which require a sample holder. In order to enable easy use of the proposed inverse thermal diffusivity estimation method, a freely available computer program with a graphical user interface was built in MATLAB.

Key words: Heat transfer, Foods, Thermal diffusivity, Measurement, Mathematical modeling, Inverse problem.

1. UVOD

Određivanje toplinskih svojstava prehrambenih sirovina i proizvoda od velike je važnosti za prehrambenu tehnologiju (Wang i Sun, 2001; Bairi i sur. 2007; Tavman i sur. 1997; Mohsenin, 1980). U mnogim slučajevima toplinska difuzivnost prehrambenih sirovina i proizvoda nije poznata, primjerice proizvoda različitog sastava tijekom toplinske obrade, praškastih ili poroznih proizvoda različite heterogene strukture (Ukrainczyk, 2010; De Vries, 1987). Toplinska difuzivnost (α , $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) opisuje dinamičko ponašanje materijala pri kondukciji topline (prijelazne pojave, nestacionarni uvjeti), a povezuje specifični toplinski kapacitet (c_p , $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), toplinsku vodljivost (λ , $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) i gustoću materijala (ρ , kg m^{-3}):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (1)$$

U prehrambenoj industriji potrebna je precizna regulacija i vođenje temperature prehrambenih proizvoda tijekom raznih

dinamičkih procesa prerade, skladištenja i transporta. Precizno vođenje temperature tijekom toplinske obrade: a) povećava energetske učinkovitost procesa pretvorbe i samim time smanjuje troškove proizvodnje, b) smanjuje ukupno ekološko opterećenje dimnim plinovima. Nadalje, pravilno toplinsko vođenje procesa je uvjet za proizvodnju kvalitetnih konačnih prehrambenih proizvoda s odgovarajućim svojstvima, posebice kod procesa s mikrobiološkim reakcijama (Wang i Sun, 2001; Tijskens i sur. 2001). Na primjer, poznato je da kvaliteta zamrznute hrane značajno ovisi o brzini hlađenja. Za primjenu odgovarajućeg vođenja procesa jediničnih operacija proizvodnje prehrambenih proizvoda (sušenje, hlađenje, grijanje...) potrebno je poznavati toplinska svojstva prehrambenih sirovina i proizvoda kao i njihovu ovisnost o temperaturi ili sastavu (sadržaju vlage). Ove potrebe prehrambene industrije zahtijevaju odgovarajuću eksperimentalnu metodu za određivanje toplinske difuzivnosti proizvoda kao i njezine ovisnosti o temperaturi (Bairi i sur. 2007).

Određivanje toplinske difuzivnosti na osnovi rezultata dinamičkih mjerenja pripada klasi tzv. inverznih problema

Corresponding author: nukrainc@fkit.hr



(engl. *inverse, ill-posed problems*) (Ozisik i Orlande, 2000; Ukrainczyk 2009). Vrlo je važno odabrati optimalne uvjete eksperimenta koji pri procjeni toplinske difuzivnosti povoljno utječu na osjetljivost prema mjerenim veličinama (promjena temperature) potrebnim za njihovo računanje. Takva povoljnija osjetljivost pri optimiranju osigurava uži interval nesigurnosti procjene parametra toplinske difuzivnosti. U literaturi su predložene brojne metode za određivanje toplinske difuzivnosti materijala. Međutim, većina od njih zahtijeva relativno složenu instrumentaciju ili eksperimentalni postav te visoku razinu poznavanja matematičkih metoda koja nije dostupna većini korisnika. Zato je u ovom radu predložena jednostavna eksperimentalna metoda za određivanje toplinske difuzivnosti prehrambenih proizvoda. Nadalje, za jednostavniju numeričku obradu rezultata predstavljen je računalni potprogram napisan u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem koji je pridružen javnoj domeni.

1.1. Metode određivanja toplinske difuzivnosti materijala

Metoda pobude laserom (engl. *Laser flash method*) zahtijeva relativno složenu instrumentaciju (Vozar i Hohenauer, 2005; Hay i sur. 2005), tanke uzorke (manje od ~ 1 mm) i posebnu tehniku pripreme za ispitivanje materijala male toplinske vodljivosti (kao što su prehrambeni proizvodi). Metoda dinamičke vruće žice (engl. *transient hot wire*), standardna dinamička metoda za određivanje toplinske vodljivosti, prilično je neosjetljiva i nepouzdana za određivanje toplinske difuzivnosti materijala (Ukrainczyk i sur. 2009). Komercijalna robusna mjerna osjetila koja rade na principu dinamičke vruće žice, među kojima se posebice ističe *KD2 PRO for foods* (DECAGON, 2010), imaju točnost pri određivanju toplinske difuzivnosti od 10 % (za toplinsku vodljivost 5 %), a preciznost od 4 %. Muramatsu i sur. (2010) su sličnim mjernim osjetilom simultano određivali toplinska svojstva sokova pri raznim koncentracijama i temperaturama.

1.2. Određivanje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala skokovitoj promjeni temperature

Jednostavna eksperimentalna metoda temeljena na praćenju temperaturnog odziva valjkastog uzorka pri nagloj pobudi plašta (stijenke) materijala pokazala se učinkovita i pouzdana za procjenu toplinske difuzivnosti materijala (Ukrainczyk i Matusinović 2010; Ukrainczyk 2009; Bairi i sur. 2007). Eksperiment ne zahtijeva skupocjene i sofisticirane uređaje, a rabi reprezentativne makro-kompozitne uzorke uz malu promjenu temperature materijala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom valjku

Za opis procesa prijenosa topline što jednostavnijim matematičkim modelom definirana je geometrija beskonačnog valjkastog uzorka, što se praktično postiže velikim odnosom duljine i polumjera valjka ($l/R > 10$), te zatvaranjem krajeva valjka izolacijskim materijalom. Ako se toplina prenosi samo kroz plašt valjka, a ne i kroz baze, tada se temperatura mijenja

samo u radialnom smjeru, tj. $T = T(r, t)$. Na osnovu eksperimentalnog postava pretpostavljeno je da raspodjela temperature u uzorku slijedi jednodimenzionalni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjkastom uzorku (za slučaj konstantnih, temperaturno neovisnih svojstava materijala) (Kakac i Yener, 1985):

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} + \frac{q_v}{\lambda} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T(r, t = 0) &= T_0, & \text{pocetni uvjet} \\ T(r = R, t) &= T_R, & \text{rubni uvjet} \\ \frac{\partial T}{\partial r}(r = 0, t) &= 0, & \text{simetrija} \end{aligned} \quad (3)$$

gdje je: q_v – volumna generacija topline (Wm^{-3}),
 R – polumjer valjka.

Za materijale u kojima se ne odvijaju kemijske reakcije ili fazne promjene, volumetrijski izraz generacije topline q_v (Wm^{-3}) u jednadžbi (2) je nula. Nadalje, važno je i naglasiti da bilanca (2) pretpostavlja temperaturnu neovisnost toplinskih parametara, što ne mora biti točno kao na primjer u slučajevima većih temperaturnih raspona i/ili faznih promjena (npr. isparavanje/kondenzacija, kristalizacija). Na početku, temperatura uzorka materijala ima određenu raspodjelu temperature $T(r, t \ll 0) = f(r)$. Nakon odgovarajućeg razdoblja stabilizacije temperature te bez generacije topline, u materijalu se postiže ujednačena temperatura $T(r, t = 0) = T_0$. Za rubni uvjet (3), uz dobar koeficijent prijelaza topline sa fluida kupelji na stijenku materijala, U (W/m^2) može se pretpostaviti da je temperatura stijenke nosača jednaka temperaturi kupelji. To se eksperimentalno postiže dobrim miješanjem fluida u kupelji.

2.1.1 Analitičko rješenje

Parcijalna diferencijalna jednadžba (2-3) uz zadane rubne i početne uvjete ima sljedeće analitičko rješenje (ovisnost bezdimenzijske temperature o vremenu) (Bairi i sur. 2007; Kakac i Yener, 1985):

$$\Theta(r_M, t) = \frac{T(r_M, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\zeta_n} \frac{\beta_1(\zeta_n) \beta_0(\zeta_n r_M/R)}{\beta_0^2(\zeta_n) + \beta_1^2(\zeta_n)} \cdot e^{-\left(\frac{\zeta_n}{R}\right)^2 at} \quad (4)$$

gdje je Θ bezdimenzijska temperatura, T_i je početna temperatura materijala, a T_∞ je konačna temperatura materijala, r_M je radialni položaj temperaturnog osjetila, β_n je Besselova funkcija prve vrste n -tog reda a ζ_n su tabelirane vrijednosti pozitivnih nultočki karakteristične jednadžbe (Wolfram Mathworld, 2010; Kakac i Yener, 1985) (**tablica 1**):

$$\zeta_n \beta_1(\zeta_n) - \frac{UR}{\lambda} \beta_0(\zeta_n) = 0 \quad (5)$$

gdje je U koeficijent prijelaza topline kroz stijenku materijala. Za veliku vrijednost U red (4) vrlo brzo konvergira te se pokazalo dovoljnim uzeti prvih nekoliko članova reda. Računanjem karakterističnih vrijednosti Besselovih funkcija

(Wolfram Mathworld, 2010; Kakac i Yener, 1985) β_i uz dane vrijednosti eksperimentalnog postava r_M i R zapis jed. (4) glasi:

$$\Theta(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-B_n a(t-t_0)) \quad (6)$$

gdje su vrijednosti konstanti A_n i B_n dobivene usporedbom jed. (6) i (4):

$$A_n \left(\frac{r_M}{R} \right) = \frac{1}{\zeta_n} \frac{\beta_1(\zeta_n) \beta_0(\zeta_n r_M/R)}{\beta_0^2(\zeta_n) + \beta_1^2(\zeta_n)} \quad (7)$$

$$B_n(R) = \left(\frac{\zeta_n}{R} \right)^2 \quad (8)$$

Parametar t_0 odgovara početku temperaturene pobude stijenke materijala. U **Tablici 1** prikazane su izračunate vri-

Tablica 1. Vrijednosti parametara analitičkog rješenja u obliku Besselovog reda (jed. (7)) uz $r_M = 0$ i dvije različite vrijednosti R -a.

Table 1. Values of parameters in the analytic solution (eq. (7)) for $r_M = 0$ and two different values for R .

n	ζ_n	A_n	$R = 13,0$ mm	$R = 25,0$ mm
			B_n	B_n
1	2,4048	1,60197	0,03422	0,00889
2	5,5201	-1,0648	0,18030	0,04686
3	8,6537	0,8514	0,44312	0,11517
4	11,7915	-0,72965	0,82272	0,21382
5	14,9309	0,64852	1,31912	0,34284
6	18,0711	-0,58954	1,93234	0,50221
7	21,2116	0,54418	2,66232	0,69194

jednosti konstanti za slučaj $R = 13$ mm te $r_M = 0$ (osjetilo temperature je u osi valjka). Treba se naglasiti da je za slučaj $r_M = 0$ parametri A_n ne ovise o promjeru cijevi (vidi jed. (7)).

2.1.2 Linearna metoda

Radi jednostavne procjene parametra toplinske difuzivnosti na temelju eksperimentalnih podataka Bairi i sur. (2007) su predložili metodu linearizacije. Ova metoda uzima u obzir samo prvi član analitičkog rješenja (jed. (4)), tj. $n = 1$. Time ovisnost logaritma temperature $\ln(\Theta(t))$ o vremenu t , prikazana na **Slici 1**, ima linearni srednji dio iz čijeg se nagiba, m jednostavnom regresijom dobiva toplinska difuzivnost materijala:

$$a = -m \left(\frac{R}{2.4048} \right)^2 \quad (9)$$

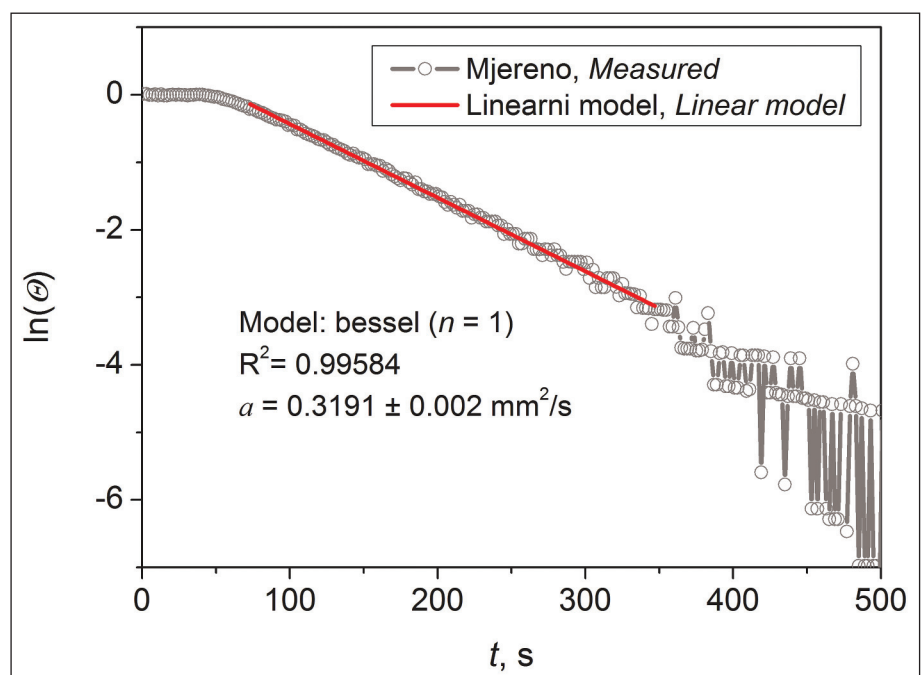
2.1.3 Nelinearna regresija

Za precizniju procjenu parametra toplinske difuzivnosti predlaže se uporaba većeg broja članova reda analitičkog rješenja (u ovom radu uzeto je $n = 7$) (slika 2). Za nelinearnu regresiju u ovom radu uporabljena je gradijentna metoda optimiranja *Levenberg-Marquardt* pomoću računalnog programa *Origin Pro 7.5 SRO*.

2.1.4 Numerička metoda procjene toplinske difuzivnosti (utjecaj kalupa)

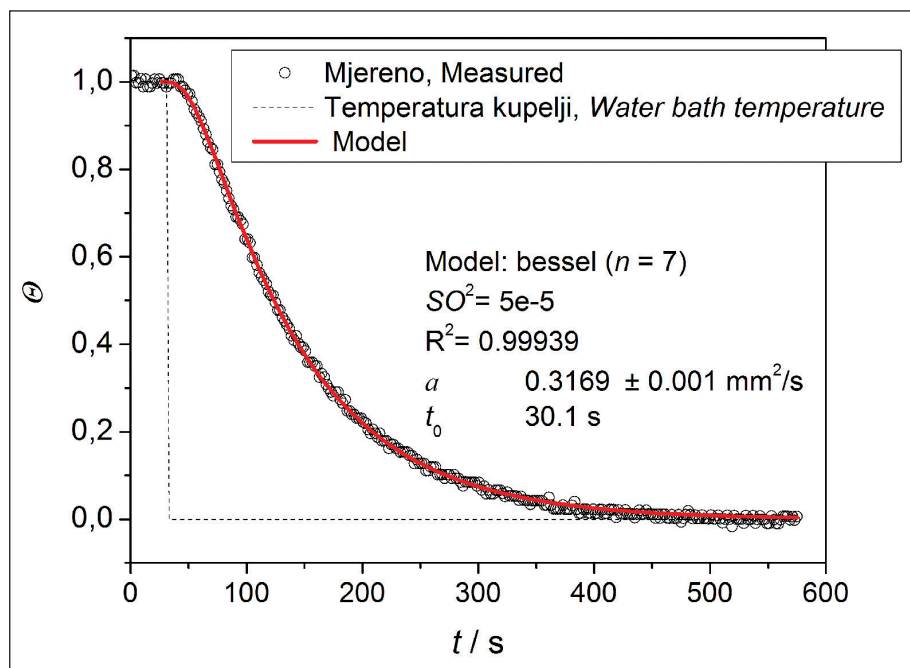
Materijali koji se ne daju oblikovati ili zahtijevaju ispitivanje pri izoliranim uvjetima (općenito porozni materijali) zahtijevaju uporabu tankog metalnog (bakrenog ili aluminijskog) cijevnog kalupa. Na točnost procjene toplinske difuzivnosti znatno utječe odstupanje između stvarnog i idealnog rubnog uvjeta skokovite promjene temperature stijenke materijala. Stoga je za točnije i preciznije određivanje toplinske difuzivnosti

na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa potrebno uporabiti numeričko rješenje 1D modela vođenja topline. Numerički model omogućuje prevladati pretpostavku idealizirane skokovite promjene temperature stijenke, s izmjenom realnom promjenom temperature stijenke materijala. Toplinska difuzivnost a određuje se metodama procjene parametara za postavljeni model nestacionarnog prijenosa topline u beskonačnom valjkastom uzorku (II Fourier-ov zakon, jed. (2)). Pri takvoj procjeni parametara potreb-



Slika 1. Primjer procjene toplinske difuzivnosti materijala uporabom linearne regresije (eksperimentalni podaci kao kod Slike 2).

Figure 1. Example of thermal diffusivity estimation using linear regression (experimental data same as in Fig. 2).



Slika 2. Primjer procjene toplinske difuzivnosti materijala uporabom nelinearne regresije analitičkog rješenja sa 7 članova reda (isti eksperimentalni podaci kao kod Slike 1).

Figure 2. Example of thermal diffusivity estimation using non-linear regression (experimental data same as in Fig. 1).

no je iterativno rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ) numeričkim metodama uz primjenu odgovarajućih metoda optimiranja.

Statistička analiza

Srednje odstupanje ugođenog temperaturnog odziva, SO_{fit} računa se iz ukupnog kvadratnog odstupanja (teorijskih vrijednosti od eksperimentalnih točaka), $S(a)$ prema:

$$SO_{fit} = \sqrt{\frac{S(a)}{N-1}} \quad (10)$$

gdje je N broj eksperimentalnih podataka.

Standardno odstupanje procijenjene toplinske difuzivnosti, SD_a određuje se iz vektora osjetljivosti $\mathbf{J}(a)$ i poznatog standardnog odstupanja mjerenja temperaturnim osjetilom, SD_T prema:

$$SD_a = SD_T \sqrt{[\mathbf{J}^T \mathbf{J}]^{-1}} \quad (11)$$

Elementi vektora osjetljivosti, odnosno koeficijenti osjetljivosti, definirani su kao prve derivacije računskih temperatura za vrijeme t_i s obzirom na traženi parametar (gdje i ide od 1 do N):

$$J_i = \frac{\partial T_i}{\partial a} \quad (12)$$

Za slučaj malih vrijednosti iznosa koeficijenta osjetljivosti J_i procjena parametara je vrlo neprecizna (sa širokim intervalom mjerne nesigurnosti procjene) jer velike promjene parametra a uzrokuju vrlo male promjene u promatranom odzivu temperature T_i . Procjena parametara modela prijenosa top-

line je nepovoljno uvjetovano (engl. ill conditioned) (Ozisik i Orlande, 2000), posebice u blizini početnih pretpostavki traženih parametara, što čini poteškoće pri primjeni Gauss-ove metode. Algoritam Levenberg-Marquardt-ove metode olakšava te poteškoće (Ukrainczyk, 2009; Ozisik i Orlande, 2000). U ovom radu, vrijednosti koeficijenata osjetljivosti dobiveni su deriviranjem originalne PDJ, jed. (2) i (3) s obzirom na traženi parametar a te njenim numeričkim rješavanjem uporabom *pdepe.m* funkcije u Matlabu (Ukrainczyk, 2009).

3. MATERIJALI I METODE RADA

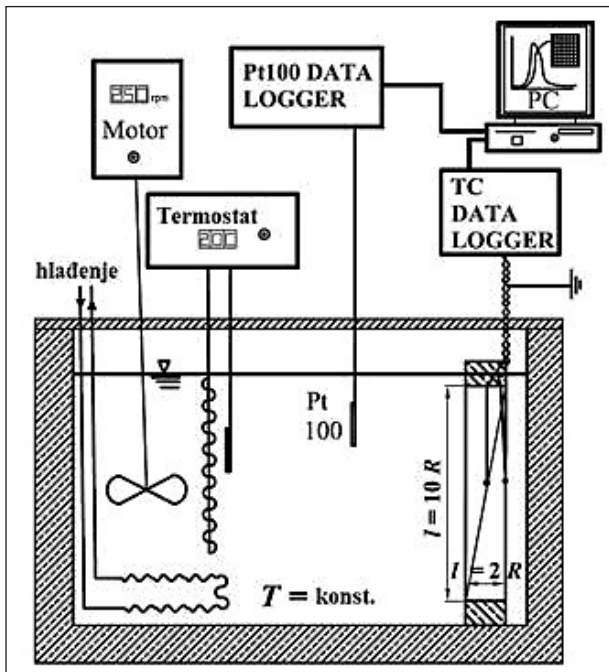
3.1 Mjerenje toplinske difuzivnosti izlaganjem materijala nagloj promjeni temperature

Mjerenje toplinske difuzivnosti izvodi se pomoću dvije vodene kupelji, bakrenih (ili aluminijskih) cijevi, tankih termočlanaka i uređaja za akviziciju temperature (slika 3 i 4). Uzorak se puni do vrha u bakreni cijevni kalup (uz vibriranje). Za kalup su uporabljene bakrene cijevi dimenzije: ($2R = 51$ mm, $l = 250$ mm, $d = 1$ mm). U kalupu su postavljena 2 termočlanak tipa K (NiCr-AlCr, debljine 0,2 mm, 'grounded twisted-shielded wiring') na polovini valjka, u os valjka i jedan na nutarnju stijenku bakrenog plašta. Valjak se zatvori, izolira na rubovima i uroni u termostat (slika 3 i 4). Mjerne žice izlaze kroz gornju bazu valjka koja je iznad razine vode u termostatiranoj kupelji. Temperatura uzoraka mjeri se termočlankom K-tipa uređajem PICO Logger (20 bita) koji je povezan s računalom na kojem se zapisuje i prati (svakih 100 ms) pomoću programa PicoLog for Windows u obliku grafičkog i tabličnog prikaza. Hladno spojište termočlanka je spojeno na izotermni blok ulaznih konektora mjernog uređaja PICO Logger. Kako bi se ostvarila zadovoljavajuća kompenzacija hladnog spojišta, treba spriječiti nagle promjene temperature izotermnog bloka.

Uzorci se izlože skokovitoj promjeni temperature prebacivanjem iz kupelji temperature T_1 u kupelj temperature T_2 . Prije prebacivanja u drugu kupelj potrebno je ostvariti temperaturnu stabilizaciju (jednoliku temperaturu) uzorka u prvoj kupelji. Pri mjerenju, točan aksijalni položaj termočlanka ($r_M = 0 \pm 1$ mm) osiguran je na slijedeći način: termočlanak je smješten na polovici nategnute plastične žice (0,3 mm debljine) koja je poduprta dijagonalno pri bazama valjka (slika 3).

3.2 Odabir referentnih materijala

Metoda mjerenja toplinske difuzivnosti materijala vrednovana je na tri referentna materijala (tablica 2). Prema literaturnim navodima (Chirdon i sur, 2007; Lienhard i Lienhard, 2006; Lemmon i sur, 2005; NIST, 2000; Wijk, 1963) kao referentni materijali poznatih toplinskih svojstava odabrani su (bez-



Slika 3. Pojednostavljeni prikaz eksperimentalnog postava za određivanje toplinske difuzivnosti materijala.
Figure 3. Scheme of thermal diffusivity measuring apparatus.

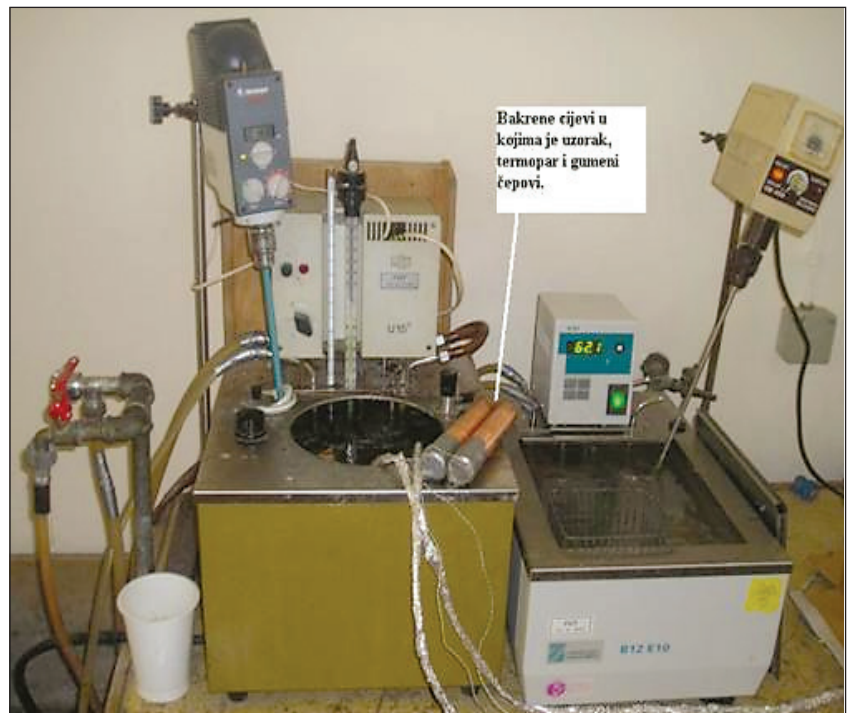
vodni glicerol, kvarčni pijesak visoke čistoće (sferičnih čestica uniformne granulacije 600 - 850 μm) te destilirana voda gelirana agar-agarom (vidi detaljnije u 4.1). Prehrambeni proizvodi nisu uzeti kao referentni materijali zbog nepovoljnije mjerne nesigurnosti dostupnih literaturnih podataka. Nadalje, raznoliki složeni sastavi i heterogenost strukture većine prehrambenih proizvoda koju je teško precizno kontrolirati (udjeli čvrste faze i vode su promjenljivi) otežava ponovljivost/obnovljivost rezultata literaturnih vrijednosti.

3.3 Procjena toplinske difuzivnosti

Uporabljene su tri metode procjene parametra toplinske difuzivnosti: 1) linearna regresija analitičkog modela (jed. (9)), 2) nelinearna regresija analitičkog modela (jed. (6)), te 3) numeričko rješavanje inverznog modela procesa prijenosa topline (slika 5). Ova treća metoda upotrebljuje razvijeni računalni program za numeričko rješavanje modela prijenosa topline koji uzima u obzir realnu pobudu temperature stijenke materijala.

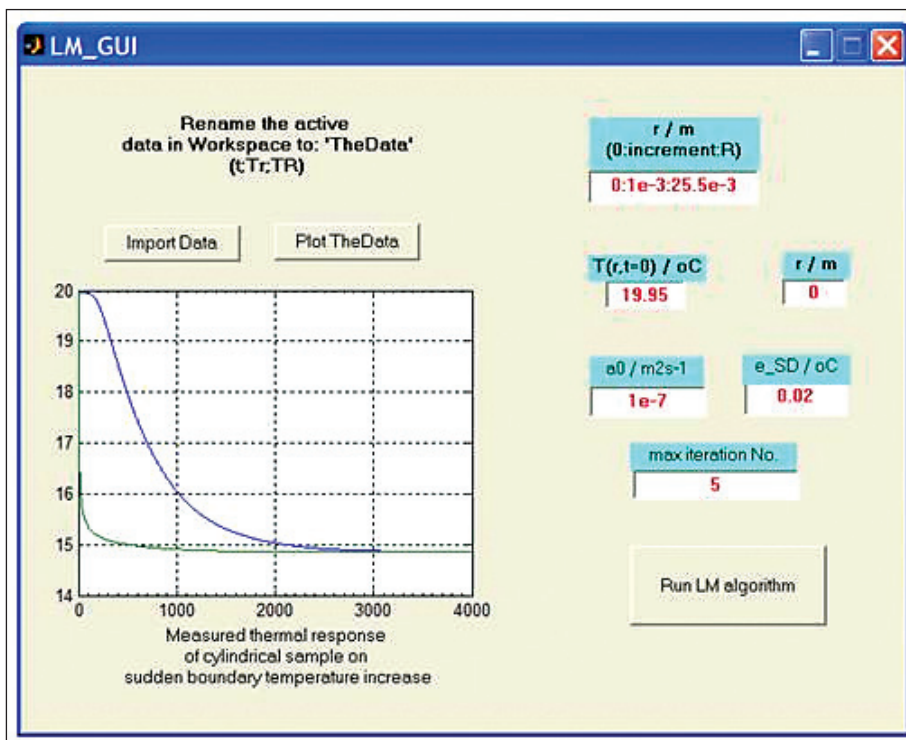
Razvijena numerička metoda procjene a obuhvaća iterativno rješavanje nestacionarnog modela vođenja topline (II Fourier-ov zakon) te *Levenberg-Marquardt*-ov gradijentni algoritam optimiranja. Za rješavanje PDJ, modela prema jed. (2) te gradijenta (Jacobiana, vidi Ukrainczyk, 2009; Ozisik i Orlande, 2000) kod optimiranja uporabljena je *pdepe.m* funkcija u Matlabu. Ova Matlab-ova m-funkcija rješava nelinearne PDJ i to diskretizacijom po jednoj prostornoj dimenziji meto-

dom linija (Skeel i Berzins, 1990), a vrijeme metodom Runge-Kutta uz adaptivno-promjenljivi korak (Shampine i Reichelt, 1997). Detaljni opis razvijenog algoritma za procjenu toplinske difuzivnosti je dan u zasebnom radu (Ukrainczyk, 2009). Za jednostavnu numeričku obradu rezultata, te u svrhu lake dostupnosti i popularizacije metode širem krugu mjeritelja napisan je računalni potprogram u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem (engl. *Graphical User Interface*) (slika 5). Na temelju izrađenog grafičkog sučelja i jednostavnih uputa, razvijenu numeričku metodu procjene toplinske difuzivnosti mogu koristiti i novi korisnici MATLAB-a, primjerice inženjeri i studenti, koji još nemaju dovoljno potrebnih znanja o algoritmima optimizacije i njihove primjene (programiranje računala). Nakon unosa i prikaza mjernih podataka sljedeći ulazni podatci koji se unose u grafičko sučelje su (poredani prema Slici 5): radijalna mreža r/m (određena aksijalnom početnom točkom (uvijek nula), korakom te unutarnjim polumjerom cijevi), početni uvjet $T(r; t = 0) = T^0$, radijalni položaj 'aksijalnog' termočlanka, početna pretpostavka a^0/m^2s^{-1} , tolerancija za prekid iteracije e i maksimalni broj iteracija. Ulazni podatci u program za procjenu toplinske difuzivnosti su: tablica podataka (vektori) temperatura-vrijeme tj. $T(r = R, t)$ i $T(r \sim 0, t)$, zajedno s početnim uvjetom $T(r; t = 0) = \text{konst.}$



Slika 4. Vodene kupelji uporabljene za mjerenje toplinske difuzivnosti.
Figure 4. Water baths for measuring thermal diffusivity.

Kako bi se ubrzalo iterativno računanje, tablica podataka (vektori) temperatura-vrijeme su reducirani na sljedeći način. Najprije je određen točan početak pobude iz sirovih podataka sakupljenih učestalošću od 100 ms. Zatim je temperaturni zapis smanjen na oko 1000 točaka po mjernom mjestu. Primjer procjene toplinske difuzivnosti rješavanjem numeričkog modela je prikazan na Slici 6 i 7. Deset iteracija podacima koji su uređenim na opisan način obavljenih na računalu Intel® Pentium® 4 CPU 3.00 GHz, 1 GB RAM, traje oko 40s.



Slika 5. Prikaz izrađenog grafičkog sučelja (engl. graphical user interface) koji omogućava jednostavnu uporabu razvijene numeričke metode procjene toplinske difuzivnosti materijala.
Figure 5. The developed graphical user interface enables easy usage of the inverse thermal diffusivity estimation method.

4. REZULTATI I RASPRAVA

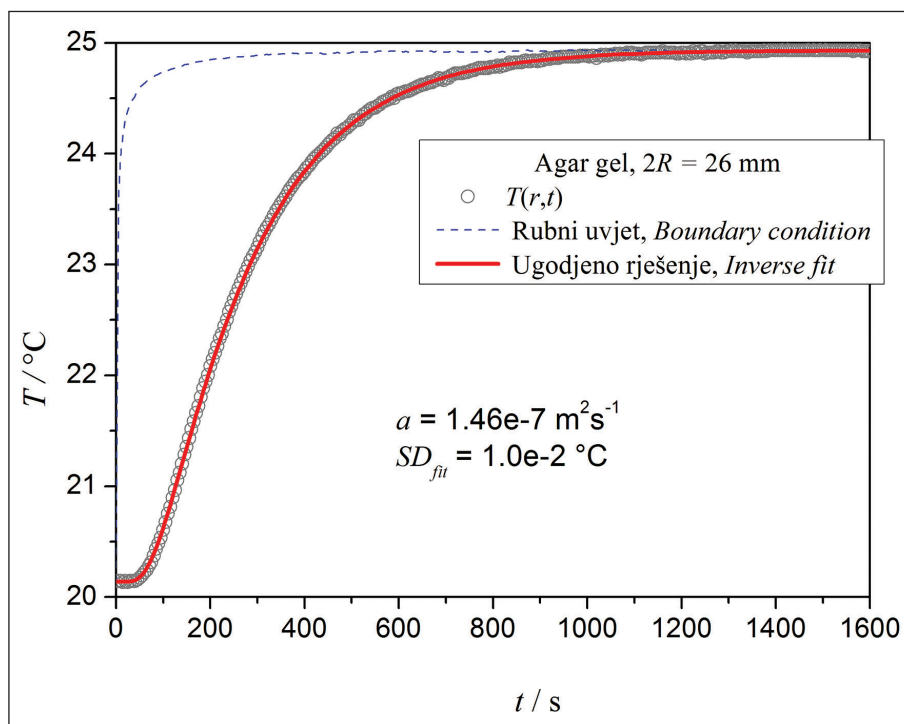
Kod izvedbe mjerenja poželjna je mala temperaturna promjena uzorka poradi smanjenja utjecaja prirodne konvekcije, radijacije, toka vlage i/ili faznih promjena u poroznim materijalima. Mala temperaturna promjena pogoduje određivanju temperaturne ovisnosti prehrambenih proizvoda izvođenjem serije eksperimenata pri nizu vrijednosti različitih srednjih temperatura (tj. srednje vrijednosti skokovite pobude). S druge strane, veća temperaturna promjena poboljšava odnos signala i šuma te omogućuje preciznije mjerenje temperature. Na referentnim materijalima primjenjen je temperaturni porast (pobuda) od $\Delta T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, uz srednju apsolutnu temperaturu od $22,5^\circ\text{C}$. Samo je na mjerenjima toplinskih svojstava glicerola temperaturna promjena (pobuda) smanjena na $\Delta T = 3 \text{ }^\circ\text{C}$ radi smanjenja utjecaja prirodne konvekcije.

Za materijale s većim vrijednostima toplinske difuzivnosti potreban je veći promjer ispitivanog valjka kako bi se povećala osjetljivost metode, tj. koeficijent osjetljivosti J_{ia} definiran s jed. (12). Prema jed. (11) na taj je način ostvarena bolja preciznost i točnost procjene.

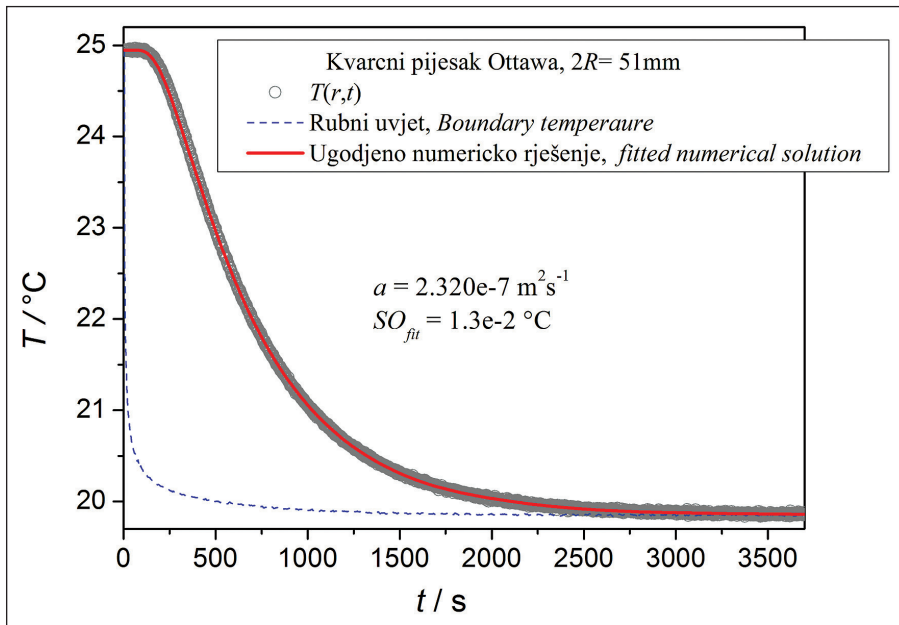
Nadalje, za postizanje bolje točnosti i preciznosti opisane metode procjene toplinske difuzivnosti temperaturna promjena (pobuda) stijenke ispitivanog materijala mora biti što brža (strmija), a promjer cijevi što veći. Treba napomenuti da s porastom promjera cijevi kalupa raste i debljina njegove stijenke koja utječe na brzinu temperaturne pobude stijenke materijala. Postizanje optimalnog uvjeta provođenja eksperimenta (promjer cijevi, debljina stijenke) pojedinih uzoraka može se odrediti maksimaliziranjem sume izračunatih koeficijenata osjetljivosti (Jacobiana, jed. (12)), ali pri tome treba uzeti u obzir i ograničenja izvedbe samog eksperimenta.

Na Slici 6 dan je primjer rezultata procjene toplinske difuzivnosti na temelju mjenjenog odziva (uzorak gelirane vode, $2R = 26 \text{ mm}$) i radijalnog modela vođenja topline riješenog numeričkom metodom. Vidi se odlično slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima ($SO_{fit} \sim 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$). Jednako dobro slaganje ugođenog numeričkog rješenja s eksperimentalnim rezultatima za uzorke Ottawa

pijeska (slika 7, $SO_{fit} \sim 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$) vrednuje primjenjeni model vođenja topline za opis prijenosa topline istraživanog poroznog materijala. Prijenos topline kroz takve složene (višefazne i porozne) materijale odvija se kombinacijom različitih meha-



Slika 6. Procjena toplinske difuzivnosti numeričkom metodom (Agar gel, $2R = 26 \text{ mm}$).
Figure 6. Thermal diffusivity estimation using the numerical inverse method (Agar gel, $2R = 26 \text{ mm}$).



Slika 7. Procjene toplinske difuzivnosti numeričkom metodom (Ottawa pijesak, $2R = 51$ mm).
Figure 7. Thermal diffusivity estimation using the numerical inverse method (Ottawa sand, $2R = 51$ mm).

nizama, uključujući kondukciju kroz čvrstu fazu, kondukciju i konvekciju kroz plinovitu i tekuću fazu, mehanizam isparavanja i kondenzacije, i radijaciju s površina krute faze. Mehanizam isparavanja i kondenzacije opisuje prijenos latentne topline prilikom isparavanja vode na toplijoj površini krute faze, difuzije kroz plinsku fazu i kondenzaciju na hladnijoj površini. De Vries (1987) je dao pregled teorije prijenosa topline i tvari u poroznom mediju, te ukazao na složenost studiranih procesa prijenosa i na ograničenja postojeće teorije. Međutim, ukupni proces prijenos topline moguće je zadovoljavajuće opisati samo modelom kondukcije (slika 7) pretpostavljajući parametre kondukcije prividnim. Treba napomenuti da su potpuniji nazivi takovih fizičkih parametra prividna toplinska vodljivost i prividna toplinska difuzivnost materijala.

4.1 Vrednovanje metode referentnim materijalima

Metode određivanja toplinske difuzivnosti vrednovane su i uspoređene na tri referentna materijala. Prema literaturnim navodima (Chirdon i sur, 2007; Lienhard i Lienhard, 2006; Lemmon i sur. 2005; NIST, 2000; Wijk, 1963) kao referentni materijali odabrani su glicerol, kvarcni pijesak visoke čistoće i definiranog oblika i granulacije (Ottawa) te voda gelirana agar-agarom (0,7 % Agar Biolife).

Agar tvori gel oko 35 °C koji se ne raspada ispod 85 °C. Takav gel slični krućini, a ima sastav vrlo blizu čiste kapljevine. Na taj način ostvaren je prijenos

topline kroz agar isključivo mehanizmom vođenja (bez prirodne konvekcije).

Ottawa kvarcni pijesak se sastoji od sferičnih zrnaca visoke čistoće definirane granulacije (600-850 μm). Izmjerena gustoća čvrste faze pijeska (piknometrijskom metodom) iznosi 2,69 g/cm³, što se dobro slaže s publiciranom vrijednošću od 2,65 g/cm³ (ASTM C-190 standardni pijesak Ottawa za ispitivanje cementnih materijala). Prividna gustoća pijeska određuje njegova toplinska svojstva (gustoća pakiranja zrnaca pijeska). Izmjerena prividna gustoća pijeska (1,630 g/cm³) je blizu publicirane vrijednosti od 1,615 g/cm³ (NIST, 2000). Podaci o toplinskoj vodljivosti Ottawa pijeska (u zraku) su dostupni u literaturi (NIST, 2000) iako ne postoji određeni standard. Međutim, toplinska difuzivnost Ottawa pijeska

nije pronađena u dostupnoj literaturi. Stoga su izmjerene vrijednosti uspoređene s vrijednostima za kvarcni pijesak općenito (Chirdon i sur, 2007; Wijk, 1963).

Literaturne vrijednosti toplinske difuzivnosti odabranih referentnih materijala, voda (Lemmon i sur. 2005), glicerol (Lienhard i Lienhard, 2006) i Ottawa pijesak (Chirdon i sur, 2007; Wijk, 1963), pri $T = 22,5$ °C (srednja vrijednost skokovite pobude od 20 °C do 25 °C) su prikazane u **Tablici 2**. Na referentnim materijalima mjerenja su ponavljana 10 puta. Srednje vrijednosti toplinske difuzivnosti referentnih materijala i preciznost uz 95 %-tnu pouzdanost su isto usporedno dane u **Tablici 2**. Rezultati vrednovanja uporabljene naprijedene (numeričke) metode za određivanje toplinske difuzivnosti poroznih materijala na referentnim materijalima pokazali su odstupanje od 1 %.

Usporedba triju metoda procjene

Usporedbom dobivenih podataka na temelju statističke analize utvrđeno je da linearna regresija ima preciznost rezultata $\pm 2,0$ % (95 % razina sigurnosti) a nelinearna regresija

Tablica 2. Usporedba dobivenih rezultata numeričke procjene toplinske difuzivnosti s literaturnim vrijednostima pri $T = 22,5$ °C.

Table 2. Comparison of obtained and literature data on thermal diffusivity at $T = 22,5$ °C.

Uzorak Material	2R / mm	$a \cdot 10^7 / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$			
		Mjereno Measured	Preciznost [#] , Precision [#]	Literatura, Reported	Točnost, Accuracy
Gelirana voda (Agar) Gelatinous water (Agar)	26	1,459	0,6 %	1,444	1,0 %
Glicerol, Glycerol	26	0,966	0,7 %	0,958	0,8 %
Kvarcni pijesak (Ottawa) Ottawa sand	51	2,320	0,7 %	2,33*	0,4 %

[#] 95 % razina sigurnosti, 95 % confidence level

* kvarcni pijesak općenito, sand in general



preciznost od $\pm 1,0\%$. Treba napomenuti da pri uporabi kalupa pretpostavka skokovite (idealne) promjene temperature stijenske uzorka može rezultirati značajnom sustavnom pogriješkom uz nižu procjenu toplinske difuzivnosti. Da bi se pokazao utjecaj toplinske inercije cijevnog nosača uzorka (kalupa), uspoređeni su rezultati dobiveni primjenom mjerene i idealne skokovite promjene temperature stijenske materijala. Pretpostavka skokovite (idealne) promjene temperature stijenske materijala rezultira sustavnom pogriješkom od $7,5\%$ ($2R = 51$ mm, Ottawa pijesak) i $9,4\%$ ($2R = 26$ mm, Agar gel) nižom procjenom toplinske difuzivnosti. Ova sustavna pogriješka ovisi o vrsti materijala (vrijednosti toplinske difuzivnosti) i o eksperimentalnim uvjetima (posebice debljini i promjeru uporabljenog valjkastog kalupa).

5. ZAKLJUČCI

U radu je dana usporedba triju metoda procjene parametra toplinske difuzivnosti na temelju eksperimentalnih podataka. Prve dvije proizlaze iz linearne odnosno nelinearne regresije (veći broj članova reda) analitičkog rješenja modela. Za određivanje toplinske difuzivnosti na uzorcima koji zahtijevaju uporabu kalupa predloženo je numeričko rješavanje 1D modela vođenja topline. Ova treća (numerička) metoda upotrebljuje razvijeni računalni program za numeričko rješavanje modela prijenosa topline koji uzima u obzir realnu pobudu temperature stijenske materijala i stoga daje točnije i preciznije procjene toplinske difuzivnosti. Takav numerički model zamjenjuje pretpostavku idealne skokovite promjene temperature stijenske, s izmjenom naglom promjenom temperature stijenske materijala. Numerička metoda obuhvaća iterativno rješavanje nestacionarnog modela vođenja topline (parcijalna diferencijalna jednadžba, II Fourier-ov zakon) s *Levenberg-Marquardt*-ovim algoritmom optimiranja. Za jednostavnu numeričku obradu rezultata, te u svrhu lake dostupnosti i popularizacije metode širem krugu mjeritelja u prehrambenoj industriji predstavljen je računalni potprogram napisan u MATLAB-u s razvijenim grafičkim sučeljem (engl. *Graphical User Interface*) koji je pridružen javnoj domeni.

Rezultati vrednovanja unaprijedene metode za određivanje toplinske difuzivnosti prehrambenih proizvoda na referentnim materijalima pokazali su odstupanje od $1,0\%$ te preciznost od $0,7\%$.

6. ZAHVALA

Rad je izrađen pod financijskom podrškom Ministarstva znanosti obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekta br. 125-1252970-2983. Zahvala dr. sc. Juraj Šipušiću, izv. prof. te recenzentima na savjetima.

7. LITERATURA

Bairi A., Laraqi N., Garcia de Maria J.M. (2007) Determination of thermal diffusivity of foods using 1D Fourier cylindrical solution. *Journal of Food Engineering*, 78 (2) 669–675

Chirdon M.W., Aquino W., Hover K.C., (2007) A method for measuring transient thermal diffusivity in hydrating Portland cement mortars using an oscillating boundary temperature. *Cement and Concrete Research* 37 (5) 680–690.

De Vries D.A. (1987) The Theory Of Heat And Moisture Transfer In Porous Media Revisited. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30 (7) 1343-1350.

DECAGON, KD2 PRO (2010). Dostupno na stranicama: www.labcell.com/pdf/KD2foods%281%29.pdf ili www.deca-gon.com/kd2/ Pristupljeno: 03.12.2010.

Hay B., Filtz J.R., Hameury J., Rongione L. (2005) Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements by Laser Flash Method. *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) 1883-1898.

Kakac S. Yener Y. (1985) Heat Conduction, 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York.

Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G., (2005) Thermophysical Properties of Fluid Systems, In NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. Dostupno na: <http://webbook.nist.gov>. Pristupljeno 03.12.2010.

Lienhard J.H.V., Lienhard J.H.I.V., (2006) A Heat Transfer Textbook, 3rd ed., Cambridge, MA: Phlogiston Press, Dostupna na: <http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html>. Pristupljeno 03.12.2010.

Mohsenin N.N. (1980) Thermal properties of food and agricultural materials. Gordon and Breach Science Publishers, New York.

Muramatsu Y., Sakaguchi E., Orikasa T, Tagawa A. (2010) Simultaneous estimation of the thermophysical properties of three kinds of fruit juices based on the measured result by a transient heat flow probe method. *Journal of Food Engineering* 96 (4) 607–613.

NIST (2000) Standard Reference Database 81, Heat Transmission Properties of Insulating and Building Materials Database, ID 1023. Dostupno na: <http://srdata.nist.gov/insulation/>. Pristupljeno 03.12.2010.

Ozisik M.N., Orlande H.R.B. (2000) Inverse Heat Transfer, Fundamentals and Applications, Taylor and Francis, New York and London.

Shampine L.F., Reichelt M.W. (1997) The MATLAB ODE suite. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 18 (1) 1-22.

Skeel R.D., Berzins M. (1990) A Method for the Spatial Discretization of Parabolic Equations. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 11 (1) 1-32.

Tavman S., Tavman I.H. Evcin S. (1997) Measurement of Thermal Diffusivity of Granular Food Materials. *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 24 (7) 945-953.

Tijssens L.M.M., Schijvens E.P.H.M., Biekman E.S.A. (2001). Modelling the change in color of broccoli and green beans during blanching. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2 (4), 303–313.

Ukrainczyk N. (2009) Thermal Diffusivity Estimation Using Numerical Inverse Solution for 1D Heat Conduction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (25-26) 5675-5681.

Ukrainczyk N., Alešković J., Šipušić J. (2009) Determination of Thermal Conductivity by Transient Hot Wire Method. U: Proceedings of the 14th International conference on Materials, Processes, Friction and Wear – MATRIB'09, Vela Luka, Hrvatska.

Vozar L., Hohenauer W. (2005) Uncertainty of Thermal Diffusivity Measurements Using the Laser Flash Method. *International Journal of Thermophysics*, 26 (6) 1899-1915.

Wang L., Sun D.W. (2001) Rapid cooling of porous and moisture foods by using vacuum cooling technology. *Trends in Food Science and Technology*, 12 (5-6) 174-184.

Wijk W.R.V. (1963) *Physics of plant environment*. North Holland Pub. Co., Interscience Publishers. Amsterdam, New York, 382 p.

Wolfram Mathworld (2010) Bessel Function Zeros. Dostupno na: <http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionZeros.html>

8. POPIS OZNAKA

- a - toplinska difuzivnost, *thermal diffusivity*, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
 c_p - specifični toplinski kapacitet, *specific heat capacity*, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
 e - kriterij zadovoljene točnosti za prekid iteracije, *user prescribed tolerance for iteration ending*, $^{\circ}\text{C}$
 i - broj elemenata vektora \mathbf{T} , *length of temperature vector T*
 J - koeficijenti osjetljivosti, *sensitivity coefficients*
 \mathbf{J} - vektor koeficijenata osjetljivosti (Jacobian), *sensitivity vector*
 l - duljina valjkastog kalupa, *length of tube*, m
 m - nagib pravca, *slope*
 n - broj članova Besselovog reda, *number of terms in Bessel function*

- q_v - volumna generacija topline, *volumetric heat generation*, W m^{-3}
 R - polumjer valjka, *radius of tube*, m
 r - radijalna dimenzija, *radial dimension*
 $S(a)$ - ukupno kvadratno odstupanje teorijskih vrijednosti od eksperimentalnih točaka, *overall squared error*
 SD - standardno odstupanje, *standard deviation*,
 SO - srednje odstupanje, *mean error*, $^{\circ}\text{C}$
 t - vrijeme, *time*, s
 T - temperatura, *temperature*, $^{\circ}\text{C}$
 U - koeficijent prijelaza topline, *heat transfer coefficient*, W m^{-2}

Grčki znakovi:

- β_n - Besselova funkcija prve vrste n -tog reda, *Bessel function of the first order n -th type*
 λ - toplinska vodljivost, *thermal conductivity*, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
 ρ - gustoća, *density*, kg m^{-3}
 Θ - bezdimenzijska temperatura, *normalized temperature*

Autor

Neven Ukrainczyk
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, Zagreb
Hrvatska