

Література

1. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Расстворение твердых веществ. – М:Химия. – 1977. – 272 с.
2. Юрим І.М., Гумницький Я.М. Гідродинаміка пароутворення в умовах вакуумування // Вісник Держ. ун-ту «Львівська політехніка». – Львів. – 1998. - №339. – С. 126-128.
3. Gumnitsky J., Yurym M., Osman A. The transfer during dissolving solids in condition of gas supply and in vacuum / Konferencija naukowa Inzenerija chemiczna. – Krakow. – 1994. – Т.1. - С. 319-326.
4. Гумницький Я.М., Майструк І.М. Інтенсифікація процесу фізичного розчинення у трьохфазній системі при розрідженні // Хімічна промисловість України. – 1999. - №2. – С.23-26.
5. Пляцук Л.Д., Гурець Л.Л. Процеси та апарати природоохоронних технологій. – Суми : Університетська книга. – 2011. – 270 с.

УДК : 541.183

КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ АЛЬБУМІНУ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

Гумницький Я.М., д-р техн. наук, професор, Гивлюд А.М., аспірант,
Сабадаш В.В., канд. техн. наук, доцент
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Досліджено кінетику адсорбції альбуміну природним цеолітом з метою очищення стічних вод молокопереробних підприємств. Представлено ізотеру адсорбції та визначено кінетичні параметри в умовах механічного перемішування.

The kinetics of adsorption of albumin on natural zeolite for wastewater treatment of milk processing plants was investigated. The isotherm of adsorption and kinetic parameters defined in conditions of mechanical mixing are presented.

Ключові слова: альбумін, статика, кінетика адсорбції, коефіцієнт масовіддачі.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями.

Молочна промисловість виробляє значну рідких відходів, утилізація яких потребує значних капіталовкладень. Велику кількість сироватки зливають при виробництві сиру. Більшість молочних заводів не мають належних систем очищення для утилізації сироватки, що призводить до значної втрати потенційних харчових продуктів і джерела енергії, оскільки сироватка містить близько 55% від загального обсягу молока поживних речовин [1]. Натомість скидання у навколишнє середовище стічних вод призводить до екологічних наслідків, зокрема бактеріального забруднення довкілля та значне підкислення стічної води до рН 3.

Молочна сироватка, побічний продукт виробництва сиру, складається з лактози, білків, вітамінів, мінералів та жирів [2]. Сироватка тепер взагалі розглядається як компонент функціонального харчування, який має помітний вплив на здоров'я, і біоактивні властивості за рахунок високого вмісту білків. Основними білками молочної сироватки є сироватковий альбумін (BSA), β -лактоглобулін (β -LG) і α -лактальбуміна (α -La), а також лактоферин і лактопероксидаза [2, 3].

Хімічний склад сироватки залежить від хімічного складу молока, яке змінюється з стадії лактації, годування, розведення, особливостей окремої тварини і клімату. Крім того, склад сироватки варіюється залежно від незначних змін в технологічних параметрах обробки молока [3].

Мета роботи. Вивчення сорбційно-кінетичних властивостей природного цеоліту щодо альбуміну та порівняння їх значень з теоретичними, визначеними на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності.

Експериментальні дослідження сорбційної ємності цеоліту щодо альбуміну. Визначення концентрації білка в досліджуваному розчині базується на здатності пептидних зв'язків ($-CO-NH-$) утворювати з сульфатом міді в лужному середовищі забарвлені комплексні сполуки, інтенсивність забарвлення яких залежить від довжини поліпептидного ланцюжка. Розчин білка дає синьо-фіолетове забарвлення.

У першу пробірку вносять 0,1 мл води, у другу – 0,1 мл стандартного розчину білка (90 г/л), у третю і т.д. пробірки – по 0,1 мл досліджуваного розчину білка. У кожную пробірку додають по 5 мл біуретового реактиву, перемішують і через 30 хв визначають оптичну густину за допомогою фотоелектроколориметра в кюветах товщиною 10 мм при синьому світлофільтрі (440 нм) проти контрольного розчину. Поява фіолетового забарвлення (біуретова реакція) свідчить про наявність у розчині білка чи поліпептидів. Інтенсивність забарвлення змінюється залежно від концентрації білка в розчині відповідно до реакції:

Біуретова реакція – характерна реакція на сполуки, що містять в своєму складі не менше двох пептидних зв'язків. Такі сполуки в лужному середовищі утворюють з купруму сульфатом (мідним купоросом) комплекс, забарвлений у рожево-фіолетовий колір. В утворенні цього комплексу беруть участь пептидні зв'язки в енольній формі. При цьому енольна форма поліпептиду, утворена в сильнолужному середовищі, дає негативний заряд, і її оксиген, що взаємодіє з купрумом, утворює ковалентний зв'язок, а при взаємодії з атомами нітрогену, купрум утворює координаційні зв'язки. Таку реакцію дають усі білки, а також пептиди, що містять не менше двох пептидних зв'язків. З ди- та трипептидами забарвлення нестійке. Біуретова реакція служить доказом наявності пептидних зв'язків у білках та пептидах. Біуретову реакцію дають також біурет, деякі амінокислоти (гістидин, серин, треонін, аспарагін) та інші сполуки при досить значній концентрації в розчині.

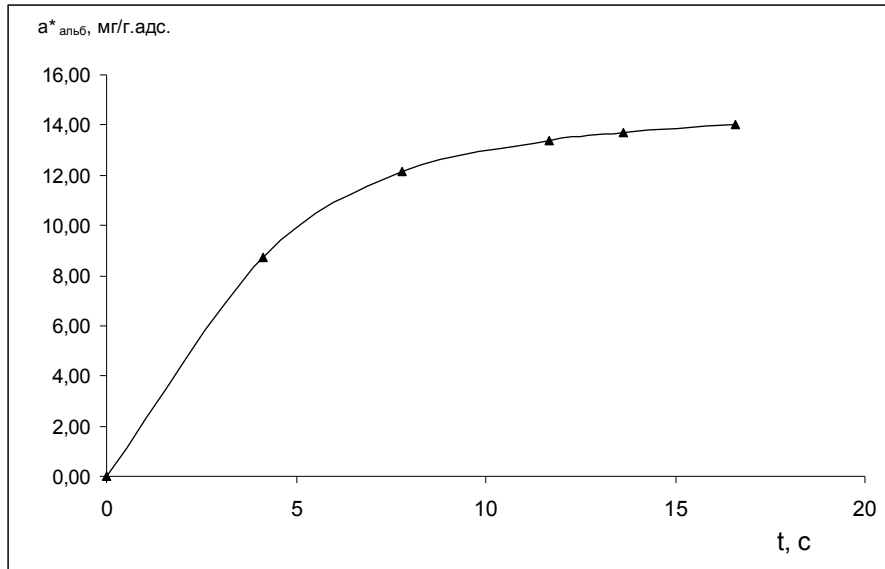


Рис. 1 - Ізотерна адсорбції альбуміну на клинцитиліті Сокирицького родовища

Експериментальне дослідження кінетики адсорбції альбуміну.

Методика визначення. Експериментальні дані щодо кінетики адсорбції альбуміну наведено на рис. 2. Вихід на плато при $t > 15$ хв сорбції вказує на перехід адсорбційного процесу у внутрішньодифузійну область та у стан рівноваги.

Ефективний коефіцієнт дифузії альбуміну у цеоліті за різних чисел обертів механічного перемішування $De_{ф\ 200} = 3,95 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $De_{ф\ 300} = 3,95 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $De_{ф\ 500} = 3,95 \cdot 10^{-9}$ м²/с..

Значення коефіцієнту масовіддачі свідчать про зовнішньодифузійний процес адсорбції альбуміну на цеоліті.

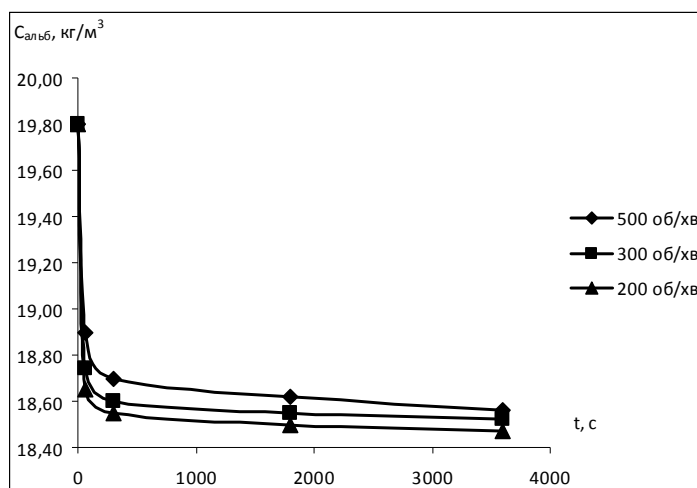


Рис. 2 - Кінетика сорбції альбуміну на цеоліті за різних чисел обертів

Білки під впливом фізичних (температури, ультразвуку, іонізуючої радіації та інших), хімічних (мінеральних і органічних кислот, лугів, органічних розчинників, важких металів, алкалоїдів тощо) та біологічних факторів зазнають глибоких змін, пов'язаних з порушенням четвертинної, третинної і вторинної структури, що призводить до зміни фізико-хімічних і біологічних властивостей білка. При денатурації білка відбувається розрив «цементуючих» білкову молекулу вторинних зв'язків (водневих, дисульфідних, електростатичних, ефірних, ван-дер-ваальсових та ін.). В багатьох випадках це призводить до зміни просторової структури, зменшення молекулярної маси розчиненого білка і зменшує його гідрофільні властивості. Процеси механічного перемішування також супроводжуються зменшенням в'язкості досліджуваного розчину. Таким чином, збільшення кількості обертів мішалки сприятиме інтенсифікації процесу адсорбції.

Очевидно, що зовнішньодифузійний процес у чистому вигляді має місце тільки в початкові проміжки часу, коли на поверхні адсорбенту концентрація молекул альбуміну дорівнює 0, а в розчині - дорівнює початковій. Для цих умов нами визначено коефіцієнт масовіддачі згідно залежності [4, 5]:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_0 - 0)\Delta\tau} \quad (1)$$

де C_0 - концентрація білка в розчині, кг/м³ ;

$\sum F$ - загальна площа частинок цеоліту, м² ;

$\Delta\tau$ - час, с.

Масу поглинутого білка визначали згідно рівняння матеріального балансу:

$$\Delta M = V \cdot (C_0 - C_1) \quad (2)$$

де V - об'єм розчину, м³ ;

У зовнішньодифузійній області спочатку процесу адсорбції свідчить той факт, що зміна концентрації альбуміну носить лінійний характер, а це означає, що на процес не накладається внутрішньодифузійний транспорт речовини, що спостерігається для часу понад 100 с .

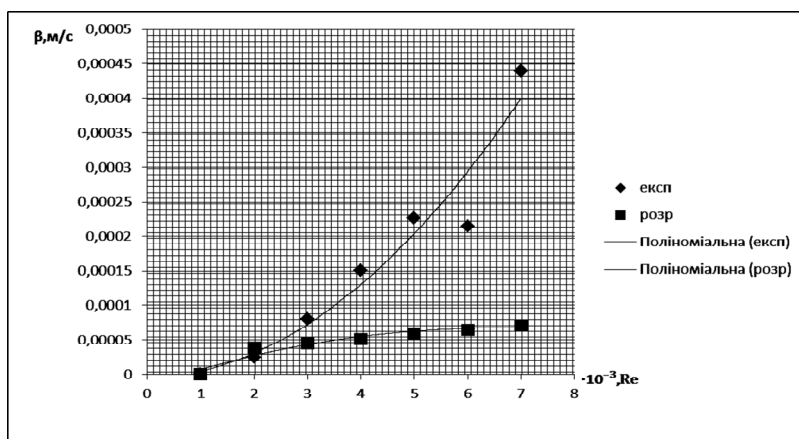
Для даного гранулометричного складу середній діаметр частинок цеоліту дорівнює $d_{сеп} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ м.

$$d_{сеп} = \sqrt{\frac{\sum F}{\sum N \cdot \pi}} \quad (3)$$

Для інтенсифікації процесу сорбції дослідження проводили в апараті з мішалкою при різних числах обертів (300, 400, 500, 600, 700 та 800 об/хв).

На рис. 3 представлені експериментальні значення коефіцієнтів масовіддачі β в залежності від значень Re , згідно числа обертів n . З представлених результатів випливає, що збільшення числа обертів сприяє збільшенню коефіцієнтів масовіддачі.

В [5] наводиться методика розрахунку теоретичного коефіцієнту масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропічної турбулентності для апаратів з механічними пристроями для випадку розчинення твердих частинок, розміри яких перевищують товщину дифузійного пограничного шару.



1 - експериментальні результати; 2 - результати розрахунків за рівнянням (4)

Рис. 3 - Вплив числа обертів на коефіцієнт масовіддачі

Згідно цієї теорії коефіцієнт масовіддачі β_r дорівнює:

$$\beta_r = 0,267 \cdot (\varepsilon_0 \cdot \nu)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{-\frac{3}{4}} \quad (4)$$

де: ε_0 - питома енергія дисипації;

ν - кінематична в'язкість рідини, м²/с;

Sc - число Шмідта;

D - коефіцієнт дифузії білка в розчині (м²/с).

Потужність на перемішування визначали згідно [5]:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 d_M^5 \quad (5)$$

де: K_N - коефіцієнт перемішування, який залежить від числа Рейнольдса;

ρ - густина рідини кг/м³ ;

d_M - діаметр мішалки, м;

n - кількість обертів мішалки, 1/с.

Питоме значення енергії дисипації в одиниці маси ε_0 розраховували :

$$\varepsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V} \quad (6)$$

Результати розрахунків наведено на рис. 3 (крива 2) на початковому етапі відповідають теоретичним значенням β , розрахованих за формулою (4). Як видно з рис. 2, отримані значення мають один порядок.

Як видно з рис.2, отримані значення мають один порядок.

У той же час згідно з літературними даними для апаратів малого діаметру без відбивних перегородок внаслідок радіальної сепарації твердих частинок спостерігається збільшення коефіцієнта масовіддачі в порівнянні з розрахунковим згідно рівняння (4) [6].

Автори [6] рекомендують вводити поправочний коефіцієнт k , значення якого і його визначення пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток. Коефіцієнт k визначається в залежності від відношення концентрації частинок біля стінок апарату до середньої концентрації твердої дисперсії в розчині. Автори роботи стверджують, що чим менше розміри апарату, тим вище значення коефіцієнта k .

Отже, враховуючи поправочний коефіцієнт k значення експериментального коефіцієнта масовіддачі значно наблизяться до теоретичного коефіцієнта масовіддачі.

Тому метод теоретичного визначення k може бути рекомендований для оцінки коефіцієнта масовіддачі у разі застосування для процесу адсорбції альбуміну, що протікає в зовнішньодифузійній області, дрібнодисперсної фракції сорбенту.

Результати експериментального дослідження представлені у вигляді узагальнених змінних $Sh=f(Re)$ (рис.4)

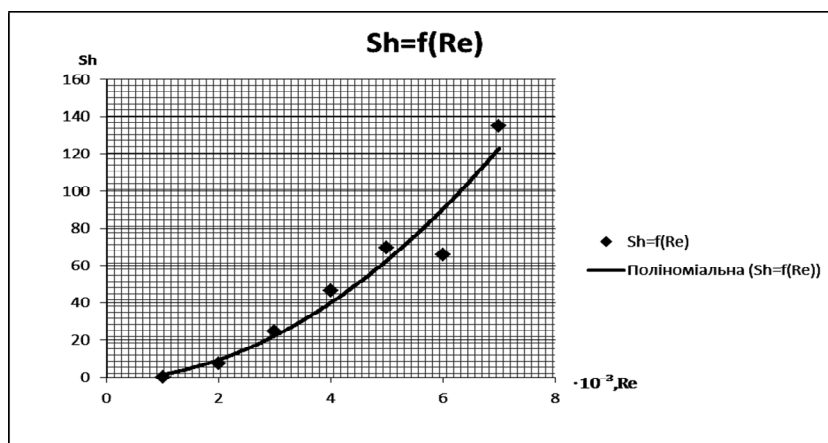


Рис.4 - Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

Значення числа обертів n , $\beta_{\text{експ}}$, $\beta_{\text{розр}}$, Sh і Re наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

n,об/хв	βексп,м/с	βрозр,м/с	Sh	Re
300	0,0000249	0,000038	7,6	4500
400	0,00008	0,000045	24,6	5900
500	0,000151	0,000051	46,4	7500
600	0,0002265	0,000059	69,6	9000
700	0,0002265	0,000065	66	10500
800	0,0004395	0,0000706	135	11970

Висновки. Встановлено залежність коефіцієнта масовіддачі β від інтенсивності перемішування. Показано, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму. Проте основні маса сорбується на початку процесу і відповідає зовнішньодифузійному режиму. Певне значення коефіцієнта β згідно теорії локально-ізотропної турбулентності може бути рекомендоване для оцінки коефіцієнта масовіддачі процесу адсорбції альбуміну.

Література

1. Мацуська О.В. Адсорбция компонентов сточных вод природными сорбентами /О.В. Мацуська, Р.П. Параняк, Я.М. Гумницький //Химия и технология воды.-2009.-т.32,№4.-с.-399-407
2. Петрушка И. М. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите. /И. М. Петрушка, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований// Теор. основы химической технологии.-Т.47, №2.-2013.-С.191-195.
3. Сидорчук О.В. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції купруму природним цеолітом. / О.В. Сидорчук, Я.М. Гумницький// Наукові праці ОНАХТ. - Випуск 43.- Т.1.-Одеса, 2013. - С. 77-80.
4. Сабадаш В.В. Зовнішньодифузійна кінетика адсорбції фосфат іонів на цеоліті в присутності сторонніх речовин. / В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький, О.В. Мацуська// Наукові праці ОНАХТ. - Випуск 43.- Т.1.-Одеса, 2013. - С. 109-112.
5. Монин А.С. Статистическая гидромеханика [Текст] / А.С. Монин, А.М. Яглом - М: Наука, 1967.- 720 с.
6. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш В.М. Перемешивание в жидких средах[Текст] / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш - Ленинград: Химик, 1984.- 336 с.

УДК 628.5.66.002.08

ОСОБЛИВОСТІ МОДЕЛЮВАННЯ БЕЗПЕРЕРВНОГО ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ АЗОТНО-КАЛЬЦІЄВО-ГУМІНОВИХ ДОБРИВ

**Корнієнко Я.М., д-р. техн. наук, проф. , Сачок Р.В., канд. техн. наук, старший викладач
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ**

Запропоновано математичну модель безперервного процесу утворення багатошарових гуміново-мінеральних композитів з рідких систем, яка дозволяє визначити потужність узагальненого джерела для стабілізації дисперсного складу гранульованого продукту.

The mathematical model of continuous process of formation of multi-layered humic-mineral composites is offered from the liquid systems, that allows to define power of the generalized source, necessity for stabilizing of dispersion composition of granular product.

Ключові слова: багатошарові гуміново-мінеральні тверді композити, функція нових центрів грануляції, компенсаційна функція, еквівалентний діаметр, дисперсний склад продукту.

Фізична модель

Фізична модель процесу утворення твердих композитів з пошаровою структурою, рисунок 1, полягає у тому, що рідка фаза диспергується в середину псевдозрідженого шару, і за рахунок адгезійно-сорбційних сил утримується на поверхні центрів грануляції у вигляді надтонкої плівки рідкої фази (а), до