

В. Г. Кузнецов, Р. К. Кузнецов, В. А. Рязанова,
Г. А. Аминова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЖЕЛАТИНА

Ключевые слова: экстрагирование, кинетическая функция, технология желатина.

Предложена математическая модель процесса получения желатинового раствора из оссеина, основанная на использовании кинетической функции.

Keywords: extraction, the kinetic function, the technology of gelatin.

A mathematical model of the process of obtaining ossein gelatin solution based on the use of the kinetic function.

В основу математических моделей процессов обезжиривания, деминерализации, золенина, обеззоливания, собственно экстрагирования желатина из оссеина положено понятие кинетической функции, определяемой как зависимость доли недоизвлечённого вещества от безразмерного времени [1-3]. Основное преимущество кинетической функции состоит в её инвариантности относительно концентрации, температуры и гидродинамической обстановки, характерных для каждого процесса.

Отметим, что инвариантность является следствием того, что влияние гидродинамики, концентрации и температуры учитывается временем полного извлечения, которое определяется зависимостями, соответствующими кинетической и диффузионной областям.

Впервые математические модели на основе кинетической функции подробно рассмотрены Е.М. Вигдорчиком и А.Б. Шейниным [1] на примере непрерывных процессов растворения веществ. Ими же отмечена возможность использования понятия кинетической функции для процессов взаимодействия между твёрдой и газообразной фазами или двумя несмешивающимися жидкостями. В [2] показана возможность использования кинетической функции в расчётах процесса деминерализации костного сырья в технологии желатина, в [3] рассмотрены процессы выщелачивания идеально и полностью растворимого материала.

Главным отличием рассматриваемого процесса от процесса растворения является зависимость интенсивности экстрагирования не столько от внешних условий, сколько от диффузионной проводимости пор. Поскольку метод кинетической функции в качестве аргумента содержит время, отнесённое к времени полного завершения процесса, целесообразнее его использовать для расчётов процессов, развивающихся во времени. К таким процессам можно отнести все процессы экстрагирования в технологии желатина: обезжиривание, деминерализацию, золение, обеззоливание, экстрагирование.

Математическая модель процесса в общем случае должна включать зависимость недоизвлечённой доли вещества μ_k от безразмерного времени x_i , от технологических параметров экстрагирования, уравнения материального баланса, уравнения, опре-

деляющие отдельные параметры указанных зависимостей, в частности, порядок реакции α , энергии активации E :

$$\mu_k = f(x_i);$$

$$y_i = \tau_i / \tau_{\max}; \tau = f(C, t, \Gamma);$$

$$\alpha = \frac{\lg(dt_2/dt_1)}{\lg(C/C_2)};$$

$$E = \frac{2,3 \lg(t_2/t_1)}{1/T_2 - 1/T_1},$$

где C, t, Γ - концентрация раствора, температура среды, гидродинамический фактор.

Преимуществом кинетической функции является использование экспериментальной кинетики экстрагирования из реального полидисперсного материала, которая интегрально учитывает все возможные отклонения рассматриваемого процесса от моделей, основанных на изучении процесса экстрагирования для идеальных тел сферической, цилиндрической, пластинчатой форм.

Математическая модель экстрагирования желатина из оссеина.

Экстрагирование желатина из оссеина осуществляется в аппаратах периодического действия фракционным способом. Процесс осуществляется наливом воды и оссеина в аппарат и нагревом содержимого при постоянной температуре. При достижении концентрации желатинового раствора 5% его сливают и вновь оссеин заливают водой в том же соотношении (1:1,5) при более высокой температуре. 1-ю фракцию получают при температуре 45⁰С, 2-ю – при 50⁰С, 3-ю фракцию – при температуре 55⁰С; всего получают до 9 фракций. Отметим, что для фотографических целей применяют практически первые четыре фракции, за рубежом – первые две фракции. Обзорная информация по технологии и оборудованию показывает, что фракционный способ является основным [4], хотя, например, для получения пищевого желатина полученные фракции могут быть смешаны.

Основными величинами, входящими в математическую модель процесса, являются кинетическая функция, энергия активации, порядок реакции. Считаем, что температура экстрагирования постоянна во времени (в пределах одной фракции), время выравнивания температуры по объёму аппа-

рата (~ 10 мин) значительно меньше времени экстрагирования, время пребывания твёрдых частиц равно времени извлечения, т. е. времени достижения 5%-ной концентрации. Калибры обеззоленного оссеина, применяемые в процессе: 3 - 8 мм, 8 -14 мм, 14 - 18 мм, 18- 22 мм.. Экспериментальные исследования для получения кинетических функций проводились в условиях, идентичных промышленным. Недоизвлечённая часть материала отдельной фракции определялась как

$$\omega_i = 1 - \eta_i, \quad (1)$$

где η_i - извлечённая часть в дол. ед., $\eta_i = C_i / C_{\max}$.

Некоторые результаты экспериментов приведены на рис 1 и таблице.

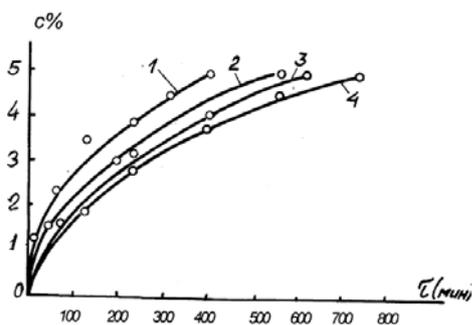


Рис. 1 - Кривые кинетики экстрагирования при $t=45^\circ\text{C}$: 1 - калибр:3-8 мм; 2 - 8-14 мм; 3 - 14-18 мм

Таблица 1 - Результаты экспериментов

τ_{yi}	C, %	$x_i = \tau_{yi} / \tau_{\max}$	$\eta_i = C_i / C_{\max}$	$\omega_i = 1 - \eta_i$
Фракция 3-8 мм, $\tau_{\max} = 400$ мин				
10	1,3	0,025	0,26	0,74
30	1,8	0,075	0,362	0,638
60	2,3	0,15	0,465	0,535
310	4,5	0,775	0,9	0,1
Фракция 8-14 мм, $\tau_{\max} = 550$ мин				
10	1,0	0,018	0,193	0,807
30	2,0	0,109	0,382	0,618
310	4,0	0,563	0,745	0,245
470	5,0	0,854	0,95	0,05
Фракция 14-18 мм, $\tau_{\max} = 610$ мин				
10	0,8	0,016	0,145	0,865
60	1,7	0,089	0,308	0,692
230	3,2	0,377	0,582	0,418
550	5,0	0,901	0,91	0,09
Фракция 18-22,мм, $\tau_{\max} = 740$ мин				
60	1,5	0,081	0,265	0,735
310	3,3	0,419	0,566	0,434
470	4,0	0,635	0,682	0,318
680	5,0	0,919	0,921	0,079

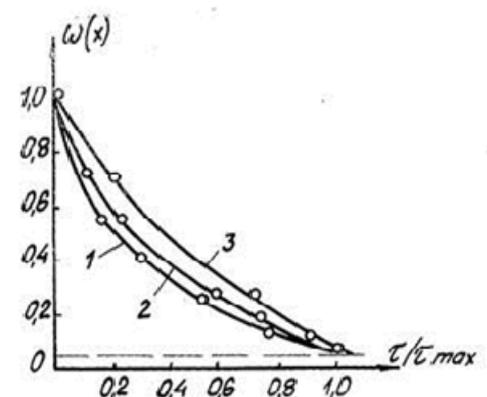


Рис. 2 - Кинетическая функция ($t=45^\circ\text{C}$): 1- калибр 3-8 мм; 2-8-14 мм; 3-14-18 мм

Кинетические функции для указанных калибров имеют вид и аппроксимированы многочленом $1 - ax + bx^2 - cx^3$ (рис 2):

калибр 3-8 мм,

$$\omega_1 = 1 - 2,079x_1 + 3,149x_1^2 - 2,071x_1^3, \quad (2)$$

калибр 8-14 мм,

$$\omega_2 = 1 - 1,949x_2 + 2,574x_2^2 - 1,585x_2^3, \quad (3)$$

калибр 14-18 мм,

$$\omega_3 = 1 - 1,704x_3 + 1,935x_3^2 - 1,179x_3^3, \quad (4)$$

калибр 18-22 мм,

$$\omega_4 = 1 - 1,678x_4 + 1,786x_4^2 - 0,946x_4^3, \quad (5)$$

где $x_1 - x_4$ - безразмерное время экстрагирования для каждого калибра.

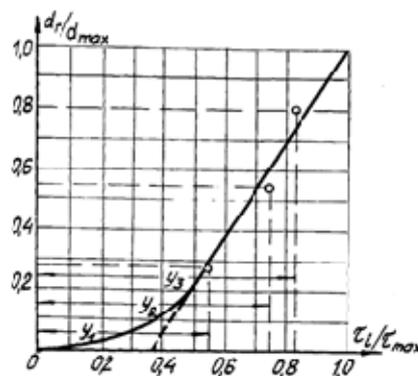


Рис. 3 -Зависимость безразмерного времени экстрагирования от относительного размера частиц

Гранулометрический состав каждого калибра в полидисперсном продукте равен:

$$P_i = G_i / G, \quad (6)$$

где в соответствии с гистограммой распределения оссеина по размерам

$$G_1/G = 0,36 \quad G_2/G = 0,28 \quad G_3/G = 0,2 \quad G_4/G = 0,16$$

Здесь G- вес всей партии; G^i - вес партии одного калибра.

Зависимость безразмерного времени достижения 5%-ной концентрации для каждого калибра от диаметра частиц показывает (рис. 3), что она может быть выражена в виде:

$$d_i / d_{\max} = 1,56 y_i = 1,56 = \tau_i / \tau_{\max}, \quad (7)$$

где $d_i = \sqrt[3]{6V_i / \pi}$ - эквивалентный средний диаметр калибра.

Для калибра 8 мм- $d_1=6,82$, 8-14 мм - $d_2=13,64$ мм, 14-18 мм- $d_3=19,84$ мм, 3-18-22 мм- $d_4=24,8$ мм.

Из рис.3 следует, что

$$\tau_i / \tau_{\max} = y_i, \quad (8)$$

где τ_i - время достижения 5%-ной концентрации для заданных калибров; τ_{\max} - то же для наибольшего калибра.

Зависимость (8) является практически коэффициентом масштаба для приведения всех кинетических функций к единому масштабу времени.

Для калибра 3-8 мм $y_1 = 0,54$, 8-14 мм- $y_2 = 0,743$, 14-18 мм- $y_3 = 0,824$, 18- 22 мм- $y_4 = 1$.

Кинетическая функция полидисперсного состава, состоящего из смеси различных калибров в общем виде выразится как

$$\mu = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \tau_i / \tau_{\max} \cdot P_i \quad (9)$$

$n = (1,2,3,4, \dots, n)$

Зависимости (1)-(9) следует дополнить уравнением для определения времени достижения 5%-ной концентрации при любых T и C:

$$\tau = \tau_{\max} e^{E/R (1/T_1 - 1/T_0)}. \quad (10)$$

Здесь $E = \frac{2,3 \lg (\tau_2 / \tau_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$ - энергия активации,

$E = 18200-23500$ кал/моль,

$$\alpha = \frac{\lg (\tau_2 / \tau_1)}{\lg (C_1 / C_2)}, \quad (11)$$

τ - время растворения, $T_1 = 323$ К, 328 К, 333К;

$T_0 = 318$ К- температура периодического опыта,

R- универсальная газовая постоянная, 1987 кал/моль,

$\alpha = 2.3 \pm 0,1$ - порядок реакции.

Уравнение материального баланса завершает описание математической модели экстрагирования желатина из оссеина.

Для оссеина в сухой форме

$$(1-P) (M_0 - M_i) = W (C_i - C_H), \quad (12)$$

Для оссеина обводнённого

$$M_0 - M_i = \left(\frac{PM_0}{\rho_{см1}} + \frac{W}{\rho_B} \right) (C_i - C_H) \varepsilon \rho_{см2}, \quad (13)$$

Здесь

$\rho_{см2} = \varepsilon \rho_{см1} + (1 - \varepsilon) \rho_B$ - плотность смеси воды и обводнённых частиц, кг/м³,

$\rho_{см1} = P \rho_K + (1 - P) \rho_B$ - плотность обводнённых частиц, кг/м³,

ρ_K - плотность оссеина, кг/м³

$\rho = 990 + 3C_i \rho$, кг/м³, плотность желатинового раствора.

P - пористость оссеина, доли ед.,

M_0, M_i - начальное и текущее значение массы материала, кг,

W - содержание воды, кг

ε - порозность слоя, доли ед.,

ρ_B - плотность воды, кг/м³

Литература

1. Вигдорчик, Б.М. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / Б.М.Вигдорчик, Е.М. Шейнин;- Л., Химия,1971, 240 с.
2. Старикова, Т.Н. Исследование процесса и повышение эффективности деминерализации костного шрота в производстве желатины: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.02: защищена 1982/ Старикова Тамара Николаевна.-Казань,1982. □272 с.
3. Белоглазов, И.Н. Твёрдофазные экстракторы/ И.Н.Белоглазов. □Л. Химия. 1985. □240 с.
4. Джафаров, А.Ф. Производство желатина/ А..Ф.Джафаров. □М.: Агропромиздат,1990. □ 287 с.
5. Кузнецов В.Г., Кузнецов Р.К., Аминова Г.Г. Исследование структурных свойств шрота и оссеина. Вестник КНИТУ, 3, 2012
6. Кузнецов В.Г., Кузнецов Р.К., Аминова Г.А.Определение коэффициентов свободной диффузии в процессах твердофазного экстрагирования в технологии желатин //Вестник КНИТУ. 2011. №20 С. 367-370.