

В. Г. Кузнецов, Р. Н. Аскарова

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБЕЗЗОЛИВАНИЯ ОССЕИНА В ТЕХНОЛОГИИ ЖЕЛАТИНА

Ключевые слова: обеззоливание, кинетическая функция, технология желатина.

Предложена математическая модель процесса обеззоливания дроблёного костного сырья, основанная на использовании кинетической функции.

Keywords: deashing, kinetic function, technology of gelatin.

Proposed a mathematical model of the process of deashing raw from the crushed bone, is based on the use of the kinetic function.

Процесс обеззоливания состоит из трех последовательных стадий: предварительной промывки, нейтрализации и окончательной промывки. Предварительная промывка - кратковременный процесс, имеющий целью освободить сырье (обеззоленный оссеин) от известковой суспензии. Особо важными являются стадия нейтрализации, в которой раствором соляной кислоты осуществляют нейтрализацию остатков известковой суспензии и минеральных солей, и стадия окончательной промывки, в которой вымываются из оссеина остатки балластных белков и суспензии, и оссеин доводится до необходимой кондиции перед процессом экстрагирования желатина [1].

Существуют три основных вида оборудования для осуществления процесса: так называемые мойки - горизонтальные ванны, в которых оссеин движется во взвешенном слое по периметру с помощью лопастных мешалок, контроллеры с неподвижным слоем сырья и перемещающимся по окружности барабаном, служащим для отжима из частиц влаги, и вертикальные аппараты периодического действия, перемешивание в которых осуществляется сжатым воздухом.

Рассмотрим математическую модель процесса обеззоливания в мойке. Кривые кинетики извлечения солей кальция из оссеина (зависимость концентрации активного реагента от времени) приведены на рисунке 1.

Для описания кинетики процесса используем кинетическую функцию [2], которая является зависимостью доли нерастворившегося компонента ω от безразмерного времени x .

Особенностью кинетической функции $\omega(x)$ является её инвариантность относительно концентрации активного реагента C , температуры T и гидродинамической обстановки. Безразмерное время $x = \tau / \tau_{\max}$ есть отношение текущего времени ко времени полного завершения реакции нейтрализации оссеина соляной кислотой. Следуя [2], время реакции нейтрализации соляной кислотой для частиц определённого размера в заданных условиях можно выразить зависимостью

$$\tau = \tau_n \cdot e^{\frac{E}{R(1/T - 1/T_g)}} \cdot (c_{pn} / c_p)^\alpha \quad (1)$$

для любых значений T_n и C_p (температуры и концентрации растворителя). В этом случае необходимо

лишь знать энергию активации E , порядок реакции α и время нейтрализации τ_n в условиях периодического опыта и соответствующих ему значениях T и C .

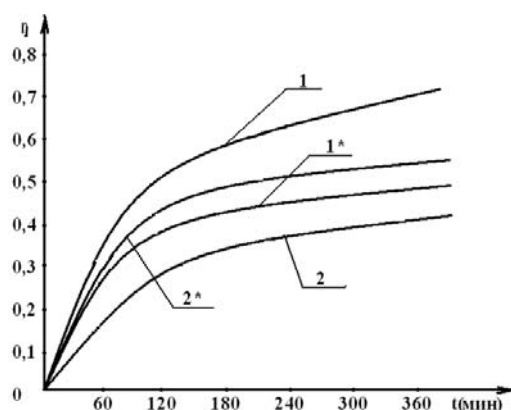


Рис. 1 - Кривые кинетики извлечения солей кальция при нейтрализации ($M 1:10$, $T=289^\circ K$) для оссеина разной пористости, где 1 - губка с $С_k=0,4\%$ и фракцией 8-10 мм, 1* - губка с $С_k=0,25\%$ и фракцией 3-5 мм; 2 - труба с $С_k=0,4\%$ и фракцией 8-10 мм, 2* - труба с $С_k=0,25\%$ и фракцией 3-5 мм

Существующие способы определения $\omega(x)$, E , α , τ сводятся к проведению серии экспериментов при различных начальных температурах T и концентрации активного реагента C . Для облегчения обработки экспериментальных данных опыты проводят в избытке экстрагента и интенсивном его перемешивании. Долю нерастворившегося компонента ω определяют как

$$\omega = 1 - \eta, \quad (2)$$

где η - степень растворения, определённая из уравнения материального баланса:

$$\eta = (1 - \varphi)^3 = Lc_1 / G_0 \quad (3)$$

Здесь φ_0 - безразмерный радиус, L - количество растворителя, m^3 , G_0 - начальное содержание извлекаемого компонента в твёрдом теле, кг, C_1 - концентрация извлекаемого компонента в растворителе, $кг/м^3$.

Для определения кинетической функции ставили серию опытов с оссеином после окончательной промывки, разного гранулометрического состава с эквивалентными диаметрами d , определяемыми по формуле [3]:

$$d_3 = \sqrt[3]{6V_r / \pi}$$

где V_r - объём частицы, m^3 , $d_3 = 1,24 \cdot 10^{-2} m$; $1,15 \cdot 10^{-2} m$; $0,98 \cdot 10^{-2} m$.

Для каждой партии оссеина с одни и тем же эквивалентным диаметром проводили серию опытов при гидравлическом модуле (соотношение оссеина к раствору кислоты) М 1:10 по схеме:

$C_k = 0,4\%$, $T = 289 K$;
 $C_k = 0,4\%$, $T = 279 K$;
 $C_k = 0,25\%$, $T = 289 K$.

Методика эксперимента заключалась в следующем: брали навеску оссеина, загружали её в конический сосуд, приливали соответствующее количество кислоты с определёнными концентрацией и температурой и при перемешивании сжатым воздухом проводили экстракцию солей Ca^{2+} . Через равные промежутки времени замеряли концентрацию ионов Ca^{2+} в растворе кислоты с помощью комплексонометрического метода [3]. Окончание процесса фиксировалась по прекращению изменения концентрации минеральных веществ (солей Ca^{2+}) в растворе. На рис. 2 изображены кинетические функции процесса нейтрализации оссеина двух разных калибров (8-10 мм, 3-5 мм).

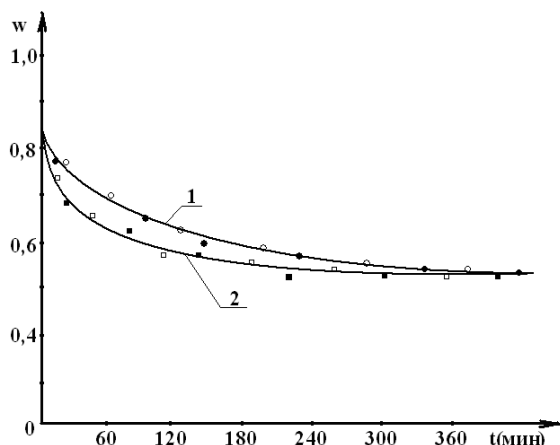


Рис. 2 - Экспериментальные данные кинетических функций процесса нейтрализации оссеина, где 1 - фракция 8 - 10 мм, $\circ$ - $C_k = 0,4\%$ при $T = 289^\circ K$, $\bullet$ - $C_k = 0,4\%$ при $T = 279^\circ K$, $\blacksquare$ - $C_k = 0,25\%$ при $T = 289^\circ K$; 2- фракция 3-5 мм, $\blacksquare$ - $C_k = 0,4\%$ при $T = 289^\circ K$, $\square$ - $C_k = 0,25\%$ при $T = 289^\circ K$

С учётом исследования полидисперсности смеси частиц оссеина на ситовом классификаторе получены следующие уравнения для кинетических функций при нейтрализации оссеина:

Для калибра 3-5 мм

$$\omega(x_1) = 1 - 0,582x_1 + 0,888x_1^2 - 0,530x_1^3 \quad (4)$$

для калибра 5-8 мм

$$\omega(x_2) = 1 - 0,547x_2 + 0,662x_2^2 - 0,341x_2^3 \quad (5)$$

для калибра 8-10 мм

$$\omega(x_3) = 1 - 0,493x_3 + 0,447x_3^2 - 0,206x_3^3 \quad (6)$$

$$x_i = \tau_i / \tau_{yi}, \quad x_1 = \tau_1 / \tau_{y1}, \quad x_2 = \tau_2 / \tau_{y2},$$

$$x_3 = \tau_3 / \tau_{y3} \quad (7)$$

τ_i - относительное время каждого эксперимента, приведённое к единому масштабу. Здесь t_{yi} - время процесса нейтрализации самого крупного калибра.

Доля каждого калибра в смеси составила

$$P_1 = W_1 / W = 0,1; \quad P_2 = 0,25; \quad P_3 = 0,65$$

Здесь W_i - вес каждого калибра, W - вес всей партии оссеина

Обобщённая кинетическая функция заданного состава, определяющая остаточное содержание солей в твёрдой фазе, выразится в виде зависимости:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n \omega(x_i) P_i \cdot \tau_{yi} / \tau_{\max} \quad (8)$$

$\tau_{yi} = \tau_i / \tau_{yi}$ - определяется из графика зависимости

$d_r = d_{\max} = y_i = f(\tau_i / \tau_{\max})$ на рисунке 3.

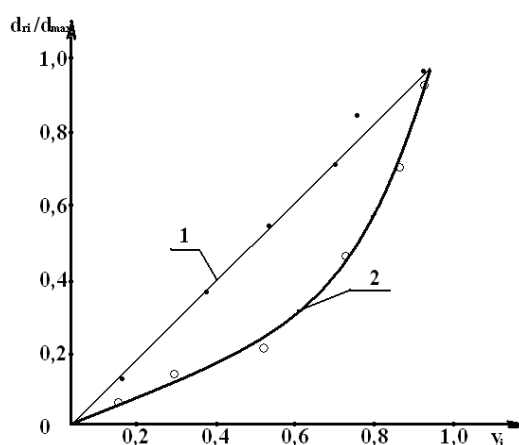


Рис. 3 - Зависимость относительного времени y_i от гранулометрического состава

Как видно, для стандартных калибров 3-8 мм $y_1 = 0,32$, для калибров 8-14 мм $y_2 = 0,72$, а для калибров 14-18 мм $y_3 = 0,93$, соответственно для 18-22 мм - $y_4 = 1$

В общем виде кинетическую функцию полидисперсного материала можно представить в виде

$$\mu_k = 1 - cx + vx^2 - ax^3 \quad (9)$$

Для монодисперсного материала $\mu_k = (1-x)^3$, [2].

Определение порядка реакции α и энергии активации E проводили по известным зависимостям

$$E = [2,3 \lg(t_2 / t_1)] / (1/T_{n1} - 1/T_{n2}), \quad (10)$$

где t_1, t_2 - время, необходимое для достижения одного и того же значения ω ; T_{n1}, T_{n2} - температура двух периодических опытов при одной и той же концентрации, но при разных температурах, K .

$$\alpha = \lg(t_2 / t_1) / \lg(C_{n1} / C_{n2}), \quad (11)$$

где C_{n1}, C_{n2} - постоянные концентрации активного реагента.

Усреднив полученные результаты, получим следующие значения энергии активации процесса нейтрализации $E = (3,01 - 4,86) \cdot 10^4$ Дж/моль, а порядок реакции α близок к единице.

Принимая во внимание, что процесс нейтрализации протекает во внутридиффузионной об-

ласти, зависимость времени полного извлечения может быть выражена зависимостью (1), которая для вышеуказанных трёх калибров примет вид:

$$\tau = 0,38 \cdot 10^{-7} \cdot e^{5737/T} C_p^{-1,018}. \quad (12)$$

где T и C_p - условия проведения процесса.

С учётом того, что процесс проводится с декантацией, необходимо знать время каждой декантации. Их число определим из следующих соображений. Судя по кривым кинетики (рис.1) на первом участке кривой наблюдается достаточно быстрый рост концентрации солей в растворе, затем скорость нарастания концентрации выравнивается, тот же вид кривой имеет кинетическая функция по уравнению (9). Разобьем кривую на участки с равным количеством остаточных солей.

Количество солей, остающихся в твёрдой фазе после первой декантации (если известно число декантаций- m) будет равно

$$\mu_k = (1 - cx + vx^2 - ax^3) / m \quad (13)$$

Для монодисперсного материала

$$\mu_k = (1 - x)^3 / m \quad (14)$$

Из (14) получим $\mu_k \cdot m = (1 - x)^3$

при этом полагая что $x = \tau_1 / \tau_{\max}$, находим время проведения первой декантации

$$\tau_1 = \tau_{\max} (1 - \sqrt[3]{\mu_k \cdot m}) = \tau_{\max} (1 - \sqrt[3]{(1 - \eta) \cdot m}), \quad (15)$$

где η -степень растворения, определяемая экспериментально.

Для полидисперсного материала уравнение (13) приведём к виду (16) заменой переменной x на $y = x + b/3a$.

Тогда уравнение (13) можно выразить согласно [5] как

$$y^3 + 3py + 2q = 0, \quad (16)$$

где

$$2q = \frac{2b^2}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{\mu_k \cdot m - 1}{a},$$

$$3p = \frac{3ac - b^2}{3a^2} \quad (17)$$

Поскольку дискриминант $D = q^2 + p^3 > 0$, уравнение имеет одно единственное решение

$$y_1 = \sqrt[3]{-q + \sqrt{q^2 + p^3}} + \sqrt[3]{-q - \sqrt{q^2 + p^3}}$$

или, переходя к первоначальному аргументу x , получим для полидисперсного материала следующую зависимость (18) для времени декантации

$$\tau_1 = \tau_{\max} \left[\sqrt[3]{-\frac{b^2}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{\mu_k m - 1}{a}} + \sqrt[3]{-\frac{b^2}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{\mu_k m - 1}{a} + \left(\frac{3ae - b^2}{9a^2}\right)^3} \right] + \frac{b}{3a} \quad (18)$$

где a, b, c -коэффициенты из уравнений (4-6).

Таким образом, уравнения (1) – (18) составляют математическую модель процесса обеззоливания оссеина в моечных машинах.

Литература

1. Вирник Д.И., Власов А.П., Таланцев Д.З. и др. Технология клея и желатина - М.: Пищепромиздат, 1963. -480с.
2. Вигдорчик, Б.М., Шейнин, А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения -Л.: Химия, 1971. -240с.
3. Андреев С.Н., Товаров В.В., Перов В.А. Закономерности извлечения и исчисления характеристик гранулометрического состава - М.: Металлургиздат, 1959. -434с.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.:Химия, 1976. - 455с.
5. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике.-М.:Гостехиздат, 1948. -556с.
6. Кузнецов, В.Г., Кузнецов, Р.К., Рязанова, В.А., Аминова, Г.А. Математическое моделирование процессов экстрагирования в технологии желатина // Вестник КНИТУ. 2013. №8 С. 80-83.
7. Кузнецов, В.Г., Кузнецов, Р.К., Рязанова, В.А., Аминова, Г.А. Математическое моделирование процесса зольения в технологии желатина // Вестник КНИТУ. 2013. №10 С. 304-306

© **В. Г. Кузнецов** – к.т.н., доцент кафедры ТКМ КНИТУ; **Р. Н. Аскарова** – магистр, асс. той же кафедры, ryshka08@gmail.com.

V. G. Kuznetsov – associate professor from department of structural materials technology, candidate of technical science of KNRTU; **R. N. Askarova** – master of engineering and technology, teaching assistant from department of structural materials technology of KNRTU, ryshka08@gmail.com.