

УДК 66.081.3

*С.В. Матко, канд. техн. наук
Л.М. Мельник, д-р техн. наук
Національний університет
харчових технологій*

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АДСОРБЦІЇ ПЕКТИНОВИХ РЕЧОВИН ІЗ ЯБЛУЧНОГО СОКУ

Досліджено кінетику адсорбції пектинових речовини із яблучного соку палигорськітом. Обґрунтовано механізм адсорбційних процесів, що відбуваються при цьому та визначено коефіцієнт дифузії

Ключові слова: пектинові речовини, палигорськіт, яблучний сік, адсорбція.

Kinetics of adsorption pectin matters from apple juice by the paligorskite is explored. Mechanism of adsorption processes is grounded and coefficient of diffusion of pectin matters is got.

Key words: pectin matters, apple juice, paligorskite, adsorption

Процес прояснення яблучного соку здійснювали природним дисперсним мінералом українських родовищ — палигорськітом, який має низьку собівартість, легко піддається активації, модифікації, утилізації, є екологічно безпечним проясняє вибірковість адсорбції.

У попередніх дослідженнях [1] авторами доведено вибірковість адсорбції палигорськіта щодо негетинових речовин (НР) яблучного соку, які є причиною зникнення помутнінь і погіршення фільтрування соків, перешкоджають злипанню завислих частинок і випадінню їх в осад. Адсорбуючи частину НР, можна прискорити прояснення, покращити умови для концентрування і тривалого зберігання яблучного соку.

Масообмін в системі тверде тіло — рідина, а в нашому випадку «палигорськіт — яблучний сік», ускладнюється багатокомпонентністю соку, різними розмірами пор адсорбента і механізмом перенесення концентрацій адсорбтива і носить складний характер, тому для практичних розрахунків робимо ряд припущень: в процесі адсорбції приймає участь один компонент; рідка фаза нестислива; густина рідини постійна; рух потоку адсорбтива здійснюється в одному напрямі.

Кінетика адсорбційних процесів, що протікають при обробленні складної багатокомпонентної системи, якою є сік (в тому числі і яблучний), в літературі висвітлена мало, механізми адсорбції протеїнів, пектинових, дубильних, барвних речовин вивчені недостатньо, що значно утруднює математичне оброблення експериментальних даних, тому виникає необхідність застосування наближених методів розрахунку кінетики адсорбції.

Процес адсорбції за сучасними уявленнями [2] незалежно від умов взаємодії і стану адсорбтива (газ, пара, рідина) включає три стадії: дифузію молекул сорбованої речовини з потоку до зовнішньої поверхні зерен сорбенту — зовнішня дифузія; дифузію молекул сорбованої речовини всередину зерен поглинача — внутрішня дифузія; утримання поглинутих молекул в полі адсорбційних сил.

Кінетику процесу адсорбції на твердих адсорбентах із урахуванням впливу зовнішньої- і внутрішньодифузійної області досліджувало багато авторів [3–5]. Деякі з них вважають, що швидкість адсорбції лімітується швидкістю дифузії речовини до місця адсорбції.

Перенесення маси цільового компонента всередині тіл складної пористої структури відбувається внаслідок різних фізичних факторів, що діють одночасно: дифузії, термодифузії, концентраційної конвекції, дії капілярних сил, защемле-

ного капілярного руху, впливу загального потоку речовини крізь проточну систему пор сорбенту [2, 6]. Кожний із перелічених процесів сам по собі досить цікавий і складний. Теоретичний розрахунок процесу масопередачі з урахуванням усіх можливих типів елементарного перенесення нині неможливий, тому використовують наближені модельні уявлення [7, 8].

Одним із напрямів обґрунтування складності процесу перенесення є особливості внутрішньої молекулярної дифузії цільового компонента, тобто його дифузії всередині пор твердого сорбенту [9]. В порах досить великого перерізу, коли діаметр значно перевищує довжину вільного пробігу молекул, молекули сорбтива переміщуються внаслідок звичайної молекулярної дифузії, описаної законом Фіка. Якщо діаметр капіляра менший за довжину вільного пробігу, то переважають співударі молекул із стінками пор, а не між собою, як цього потребує модель суцільного середовища. Такий рух молекул називається ефузією (кнуденівською дифузійною) і підпорядковується іншим закономірностям [2, 5]. Як правило, при однакових градієнтах концентрації (тиску) перенесення речовини під час ефузії здійснюється на порядок повільніше, ніж під час дифузії.

Іноколи виникає поверхнева дифузія — перенесення речовини внаслідок міграції молекул по поверхні пор сорбенту. Поверхнева дифузія прискорює перенесення компонента всередину сорбенту і за певних умов може справляти вирішальний вплив на швидкість перенесення [2, 8].

При наявності інтенсивного перемішування суспензії, процес молекулярної дифузії протікає значно повільніше, ніж стадія підведення до поверхні частинок. В цьому випадку вважають, що пори сорбента вже заповнені рідиною-носієм [6].

Адсорбовані молекули не тільки роблять рух уздовж поверхні адсорбенту, але й коливаються, наближаючись до поверхні або віддаляючись від неї. Чим вища температура, тим інтенсивніший коливальний рух, а отже, більша ймовірність того, що в процесі таких коливань зв'язок молекули з поверхнею буде розірваний і молекула десорбується. Завдяки цьому з ростом температури зменшується час адсорбції й рівноважна кількість адсорбованих молекул [3, 5].

Механізм і швидкість адсорбції можуть бути різними і залежать від структури адсорбента, розмірів і конфігурації пор, властивостей адсорбата, а при досить неглибоких порах з широкими входами — від гідродинамічних умов в приграничному шарі поблизу поверхні зерен сорбента [7–9].

При визначенні швидкості адсорбції, побудові кінетичних кривих адсорбції враховували питому поверхню, пористість адсорбента, рН середовища, вплив перемішування.

Розчинені ПР, поглинуті палигорськітом, розподіляються наступним чином: частина їх заповнює об'єм пор, утворюючи розчин з концентрацією c_1 , решта — c_2 — концентрується на поверхні. Виникнення градієнтів концентрацій поглинутих речовин сприяє міграції молекул як у розчині, так і на поверхні дисперсного мінералу, внаслідок чого утворюються два поля концентрацій, взаємозв'язаних між собою. При адсорбції концентраційне поле c_2 змінюється не тільки внаслідок дифузії, а й завдяки надходженню речовин до сорбуючої поверхні. При десорбції відбувається зменшення концентрації c_2 , що призводить до відтоку речовини від поверхні адсорбента у рідку фазу. Ймовірно, зміна концентрації c_2 проходить дуже швидко, а величини c_1 і c_2 зв'язані рівнянням ізотерми.

Оскільки палигорськіт має пористу структуру, в якій періодично чергуються капіляри різних радіусів та форм, і площа перенесення речовини менша порівняно з суцільним тілом (відношення цих площ дорівнює пористості (m)), коефіцієнт масопровідності буде менший коефіцієнта дифузії. Рух молекул адсорбованої речовини в капілярі, діаметр якого співрозмірний з діаметром дифундуючих частинок, буде повільнішим, ніж у рідкому середовищі.

Рівняння масообміну набуває виду:

$$\frac{da}{dt} = \beta(c_1 - c_2), \quad (1)$$

де a — величина адсорбції; β — коефіцієнт зовнішнього масообміну, віднесений до одиниці об'єму адсорбенту; c_1, c_2 — концентрації адсорбату в об'ємній фазі на початку процесу і на момент часу t .

По мірі заповнення адсорбційного шару коефіцієнт β зменшується (зі зменшенням рушійної сили).

У результаті контакту соку з частинками палигорськіту встановлюється рівновага. В цих умовах при заданій температурі кількість адсорбованих речовин залежить від концентрації розчину в порах і ця залежність набуває вигляду ізотермія Ленгмюра:

$$c_a = c_\infty \frac{c_2}{c_1 + c_2}, \quad (2)$$

де c_a — концентрація адсорбованої речовини в одиниці об'єму пор; $c_\infty = \frac{\rho \cdot a}{m}$; ρ — густина частинок палигорськіта; m — пористість гранул адсорбента.

Встановлено, що при $c_2 \rightarrow \infty, c_a \rightarrow c_\infty$, а c_1 відповідає концентрації розчину, при якій досягається $c_a = \frac{1}{2} c_\infty$. Якщо $c_\infty = 0$, адсорбційні властивості відсутні, якщо $c_1 \rightarrow 0$, то насичення поверхні досягається при досить малих значеннях концентрації c_2 , при решті випадків — $c_a \rightarrow c_\infty$.

Для визначення швидкості адсорбції і побудови адсорбційних кривих було проведено експериментальну частину досліджень, яка полягала в наступному: попередньо термоактивований палигорськіт фракції 3,0...2,0 мм, концентрації 2,5...5,0 % мас. змішували у із свіжовідтиснутим і відфільтрованим від механічних домішок яблучним соком. Отримані суміші контактним способом витримували при температурах 60, 70, 80 °С протягом 10...30 хв при постійному перемішуванні. За рахунок турбулізації досягали рівномірного розподілення природного адсорбента в об'ємі соку, чим знижували швидкість зовнішньої дифузії. Таким чином, лімітуючою стадією була внутрішня дифузія пектинових речовин у пори мінерала.

В одержаному фільтраті визначали вміст ПР. Як контроль (К) використовували необроблений палигорськітом яблучний сік.

Результати досліджень поглинання ПР палигорськітом при різних температурах та концентраціях адсорбента дали можливість побудувати кінетичні криві адсорбції (рис. 1 а, б, в), початкові ділянки яких спочатку зростають, а потім виходять на плато. Отриманий вид кривих свідчить, що палигорськіт має мікро- і мезопори.

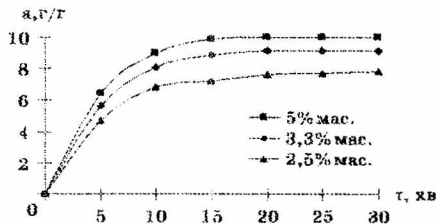
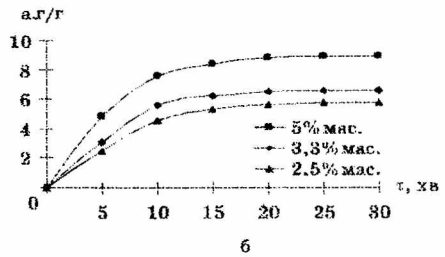
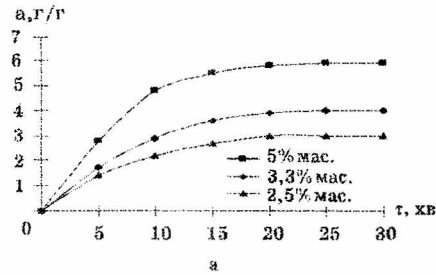
Аналізуючи рис. 1 (а), бачимо, що оброблення соку палигорськітом при температурі 60 °С зменшує вміст ПР у дослідних зразках приблизно вдвічі протягом перших 10 хв. Найбільшою величиною адсорбції (5,8...6,8) г/г досягаємо при концентрації адсорбента 5,0 % мас. та тривалості оброблення 15...20 хв.

При температурі оброблення соку 70 °С палигорськітом (рис. 1 (б)) за перші 10...15 хв. ефективніше вилучаються ПР у тих зразках, де концентрація адсорбента становить 5,0; 3,3 % мас. При цьому адсорбція ПР становить 75...80 % від рівноважної (5,8 та 3,9 г/г, відповідно).

Менш ефективним щодо вилучення ПР виявилася концентрація адсорбента 2,5 % мас.

Результати досліджень адсорбційної спроможності палигорськіта щодо ПР яблучного соку при температурі оброблення 80 °С зображені на рис. 1 (в). Характер кривих, які відповідають різним концентраціям адсорбента, відрізняється один від одного. Так, при концентрації адсорбента 5,0 і 3,3 % мас. спостерігається суттєве зменшення вмісту ПР через 10...15 хв. оброблення соку; величина адсорбції становить 9,9 г/г та

8,9 г/г, відповідно. Менш ефективною виявилася оброблення яблучного соку адсорбентом концентрацією 2,5 % мас. За цих умов адсорбція ПР — 7,2 г/г При подальшому обробленні кількість ПР в усіх дослідних зразках не змінювалася. Отже, збільшення тривалості оброблення є недоцільним з технологічних і економічних міркувань.



в

Рис. 1. Криві адсорбції пектинових речовин палигорськітом при різних температурах: а — 60°C; б — 70°C; в — 80°C

Аналіз рис. 1 (а, б, в) дозволяє зробити наступні висновки: найнижчий вміст ПР мають зразки соку, оброблені палигорськітом концентрації 3,3 % мас. та 5,0 % мас. при температурі 70 °С. Оптимальна тривалість адсорбційного очищення становить 20±5 хв.

Після оброблення експериментальних даних отримали рівняння регресії залежності величини адсорбції ПР палигорськітом від концентрації адсорбента (с, % мас.), тривалості (τ, хв.) та температури (t, °C) процесу:

$$f_3(c, \tau, t) = 0,138 - 2,49 \cdot 10^{-3} \tau - 3,30 \cdot 10^{-5} c - 5,15 \cdot 10^{-3} t + 3,81 \cdot 10^{-4} \tau \cdot t + 3,44 \cdot 10^{-4} c \cdot t - 4,10 \cdot 10^{-4} \tau^2 - 1,91 \cdot 10^{-4} c^2 \quad (3)$$

Швидкість адсорбції (за Ленгмюром) визначається вільною частиною поверхні адсорбента (1-S₀):

$$\begin{aligned} da / dt &= K_1 C_s (1 - S_0); \\ da / dt &= K_2 (a_\infty - a_t) \end{aligned} \quad (4)$$

де da / dt — кількість адсорбованої речовини за одиницю часу; c_s — концентрація адсорбату в об'ємній фазі; K₁ — константа швидкості адсорбції, яка залежить від величини питомої поверхні і коефіцієнта дифузії; K₂ — константа швидкості десорбції; a_∞ — рівноважна адсорбція; a_t — адсорбція на момент часу τ.

Очевидно, що чим ближче система наближається до рівноважного стану, тим менша різниця a_∞ - a_t, тим повільніше відбувається процес адсорбції, тобто кінетичні криві спочатку зростають вгору, а потім вирівнюються до горизонталі.

Математичні моделі перенесення речовини, в тому числі і ПР мають вигляд:

$$\begin{cases} m \frac{\partial c_2}{\partial \tau} = -\text{div} j_c + W_{ca} \\ m \frac{\partial c_a}{\partial \tau} = -\text{div} j_a + W_{ca} \end{cases} \quad (5)$$

де j_c, j_a — питомі потоки речовин у рідкій фазі та адсорбенті; W_{ca}, W_{ac} — питомі потужності надходжень і відтоків речовини, пов'язані з міжфазовими перенесеннями.

Очевидно, що $W_{\text{ад}} = -W_{\text{ад}}$, тоді, склавши обидва рівняння системи (5), отримуємо:

$$m \frac{\partial(c_2 + c_1)}{\partial \tau} = -\text{div}(j_c + j_s) \quad (6)$$

Динаміка сорбційних процесів вивчає просторово-часовий розподіл компонентів між фазами системи (одна з яких тверда), що виникає при переміщенні цих фаз одна відносно іншої. Внаслідок перемішування твердої фази усі частинки адсорбента омиваються соком в однаковій мірі і активна зона буде розтягуватися по всій висоті адсорбера.

Розглянемо апарат з мішалкою, в якій зачурено W об'ємних одиниць соку і певну кількість адсорбенту. Нехай загальний об'єм соку, що міститься в порах всіх гранул палигорськіту, рівний величині V . Після пуску мішалки усі тверді пористі частинки перейдуть у завислий стан і кожна з них буде оточена рідиною. У процесі поглинання речовини з рідкої фази порами твердих частинок середня концентрація пектинових речовин в рідині, що раніше дорівнювала c_0 , зменшиться до величини c_1 . Концентрація адсорбованої речовини в порах палигорськіту збільшиться з величини c_0 до c_2 . Для довільного моменту часу можемо скласти рівняння балансу:

$$W \cdot (c_0 - c_1) = V \cdot (c_2 - c_0) \quad (7)$$

Таким чином, концентрація адсорбату (ПР) в порах адсорбента на певний момент часу залежить від його концентрації в рідкому середовищі.

У початковий період концентрація на поверхні гранули c_0 менша за концентрацію у зовнішньому середовищі c_1 ; різниця цих концентрацій є рушійною силою процесу перенесення речовини з рідини в середину твердого тіла. Для молекулярної і конвективної дифузії маса переданої речовини за одиницю часу ($\frac{dG}{dt}$) пропорційна пористості адсорбента m , площі гранули F і рушійній силі $(c_1 - c_2)$.

$$\frac{dG}{dt} = kmF(c_1 - c_2) \quad (8)$$

де k — коефіцієнт пропорційності.

Так як мікропори відіграють переважно роль "транспортних артерій", то така ж маса речовин доставляється за одиницю часу з поверхні пористого тіла у сприймаючу фазу:

$$\frac{dG}{dt} = D F \frac{\partial c_2}{\partial n} \quad (9)$$

Порівнюючи праві частини рівнянь (8,9), отримуємо:

$$D \frac{\partial c_2}{\partial n} = km(c_1 - c_2) \quad (10)$$

Якщо r — еквівалентний розмір пористої частинки, тоді рівняння (10) набуде вигляду

$$\frac{\partial c_2}{\partial \phi} = Bi(c_1 - c_2) \quad (11)$$

де $\phi = \frac{r}{l}$; $Bi = \frac{kmr}{D}$ (число Біо), n — напрям нормалі; D — коефіцієнт дифузії, $m^2/\text{с}$.

Рівняння (7, 8, 9) утворюють замкнену систему, вирішення якої у граничних умовах ($\tau=0$) має змогу визначити концентрації адсорбтиву в рідині і в порах адсорбента:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_1}{d\tau} = c_0 - V \frac{dc_2}{d\tau} = c_0 \cdot (1 - V \cdot Bi) \\ \frac{dc_2}{d\tau} = \frac{k \cdot m \cdot F \cdot c_0}{V}, \\ \tau = 0. \end{array} \right. \quad (12)$$

Коефіцієнт дифузії ПР розраховуємо з рівняння:

$$D = K \cdot r^2 / \pi^2 \cdot \tau_{0,5}, \quad (13)$$

де r — радіус гранули ($r = 1,225 \cdot 10^{-3}$ м); K — коефіцієнт, що залежить від форми гранул ($K=0,318$ [7]); $\tau_{0,5}$ — час напівоброблення адсорбційної системи, тобто проміжок часу від початку дослідів до моменту, коли кількість адсорбованої речовини досягає 50 % від рівноважної величини адсорбції (визначаємо з рис. 1 а, б, в).

Наприклад, при температурі 70°C, тривалості взаємодії 20 хв., концентрації 3,8 % мас. досягаємо рівноважної величини адсорбції в 6,4 г/г. Час напівоброблення (при $a=3,2$ г/г) становить 6,5 хв. За формулою (13) знаходимо коефіцієнт дифузії ПР у порах адсорбенту:

$$D = 0,318 \cdot (1,225 \cdot 10^{-3})^2 / 3,14^2 \cdot 390 = 0,124 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Висновки. 1. Досліджено процес масообміну при адсорбції пектинових речовин із яблучного соку палигорськітом.

2. Встановлено кінетичні закономірності адсорбції ПР із яблучного соку.

3. Представлено математичні моделі визначення швидкості адсорбції пектинових речовин та розрахунку концентрації пектинових речовин у яблучному соку та у порах адсорбента при обробленні соку палигорськітом.

4. Наведено рівняння для обчислення коефіцієнта дифузії пектинових речовин палигорськітом.

5. Вивчено вплив різних факторів (концентрації адсорбента, тривалості взаємодії, температури оброблення) на ступінь прояснення яблучного соку палигорськітом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дослідження адсорбції пектинових речовин яблучного соку природними мінералами / С. В. Матко, В. В. Манк, Л. М. Мельник [та ін.] // Наукові праці НУХТ. — 2007. — № 20. — С. 61–63.

2. Аксельруд Г.А. Массообмен в системе твердое тело — жидкость / Аксельруд Г.А.:— Львов, 1970. — 187 с.

3. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / Ч. Джайлс, В. Инграм, Дж. Ключи, Я.Ликлема; под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986. — 488 с.

4. Бучинский А. К. Основы технологии та техніки адсорбційних процесів [навч. посіб.] / Бучинский А. К.:— Донецьк.: УДХТУ, 2004. — 155 с.

5. Венецианов Е. В. Динамика сорбции из жидких сред / Е. В. Венецианов, Р. Н. Рубинштейн. — М.: Наука, 1983. — 237 с.

6. Лукин В. Д. Адсорбционные процессы в химической промышленности / Лукин В. Д. — Л.: Химия, 1973. — 63 с.

7. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. — К.: Наукова думка, 1975. — 351 с

8. Шервуд Т. Массопередача / Шервуд Т., Пигфорд Р, Уилки Ч.: перевод с англ. Н. Н. Кулова; под ред. В. В. Малюсова. — М.: Химия, 1982. — 695 с

Розділ 2. Процеси та апарати ... виробничих процесів

9. Кейс В. М. Конвективный тепло- и массообмен / Кейс В. М. [пер. с англ. И. Н. Дулькина]. — М.: Энергия, 1972. — 446 с.

Надійшла до редколегії 20.09.10