

Bożenna KAWALEC-PIETRENKO, Karolina KUCHARSKA, Iwona HOŁOWACZ

e-mail: kawalec@chem.pg.gda.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Wpływ parametrów procesowych na wielkość powierzchni międzyfazowej generowanej w kolumnie do współprądowej flotacji białek serwatkowych

Wstęp

Separacja pianowa jest jedną z metod wykorzystujących właściwości powierzchni międzyfazowej do wydzielania składników z roztworów [Bhattacharjee i in., 1997; Chan i in. 2007]. Technika ta polega na selektywnej adsorpcji związków aktywnych powierzchniowo na granicy faz w układach gaz – ciecz i może być stosowana w roztworach rzeczywistych i koloidalnych [Hołowacz i in., 2009]. Zatem może być stosowana do wydzielania białek z serwatki.

W cząsteczce białka występują warunkujące właściwości powierzchniowe, grupy: hydroksylowe, karboksylowe, tiolowe oraz pierwszorzędowe i trzeciorzędowe grupy aminowe. Grupy te w zaadsorbowanych na powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz cząsteczkach białka są w fazie wodnej, a łańcuchy węglowodorowe wchodzą do wnętrza pęcherza powietrza.

Wydajność adsorpcji cząsteczki białka na powierzchni międzyfazowej zależy od: szybkości dyfuzji cząsteczki z głębi roztworu do powierzchni międzyfazowej oraz zdolności cząsteczki do reorganizacji po zaadsorbowaniu się [Patino i in. 2008]. Znajomość wielkości powierzchni międzyfazowej jest jednym z warunków przewidywania skuteczności procesu separacji.

Metodyka obliczeń

Do wyznaczenia wielkości powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz potrzebna jest znajomość udziału fazy gazowej w mieszaninie, tj. stopień zatrzymania gazu i objętościowo-powierzchniowa średnica pęcherzy przepływającego gazu [Epstein i Fauske, 2001]:

$$A = \frac{6\varepsilon}{d_{32}} \quad (1)$$

gdzie:

 A – powierzchni międzyfazowa [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$] d_{32} – średnica Sautera [m] ε_G – stopień zatrzymania gazu [-]

Zdjęcia chmury pęcherzy obok pęcherzy o kształcie kulistym przedstawiają pęcherze dotykające się o nieregularnych kształtach. Urządzenia analizujące obraz dopasowują granice pęcherzy do kształtu kulistego, nie uwzględniając możliwości deformacji [Busciglio i in., 2010]. Dlatego wyniki obliczeń średnicy Sautera na podstawie średnic pęcherzy wyznaczonych przez program graficzny nie są precyzyjne.

W niniejszej pracy średnice pęcherzy wyznaczono metodą fotograficzną. Stosowano aparat fotograficzny Nikon Coolpix 5400. Zdjęcia wykonano przez płaski wziernik zamocowany w ścianie kolumny na wysokości 1,07 m nad spiekem. Odprowadzenie cieczy wyczerpanej odbywało się na tej samej wysokości. Na podstawie fotografii oraz próbek cieczy wyczerpanej wyznaczano stężenie białka i wielkość powierzchni międzyfazowej.

Wyznaczenie średniej średnicy pęcherzy odbywa się na podstawie fotografii ok. 1100 pęcherzy i wymaga wprowadzenia uśrednień. Do obliczeń powierzchni międzyfazowej zastosowano średnicę Sautera [Epstein i Fauske, 2001]:

$$d_{32} = \frac{\sum \Delta V}{\sum \Delta A} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (2)$$

Dla pęcherzy w kształcie elipsoidy wyznaczono średnicę zastępczą, zdefiniowaną, jako średnicę kuli o objętości równej objętości pęcherza [Epstein i Fauske, 2001]:

$$d_i = \sqrt[3]{b_1^2 b_2} \quad (3)$$

gdzie:

 b_1 – długość dłuższej osi elipsoidy [m] b_2 – długość krótszej osi elipsoidy [m] d – średnica pęcherza gazu [m] d_{32} – średnica Sautera [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$] n – liczba pęcherzy o danym rozmiarze w populacji [-]

Obliczoną na podstawie rozkładu wielkości pęcherzy wartość średnicy Sautera poddaje się analizie statystycznej obliczając:

– odchylenie standardowe σ ,– współczynnik asymetrii A_3 :

$$A_3 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i (d_i - d_a)^3}{\sigma_s^3 \sum_{i=1}^n n_i} \quad (4)$$

Współczynnik asymetrii przyjmuje tym wyższe wartości im bardziej asymetryczny jest zbiór danych

– współczynnik spłaszczenia A_4 :

$$A_4 = \frac{\sum_{i=1}^n n_i (d_i - d_a)^4}{\sigma_s^4 \sum_{i=1}^n n_i} - 3 \quad (5)$$

Współczynnik spłaszczenia informuje o smukłości rozkładu. Jeśli rozkład jest normalny, współczynnik spłaszczenia równy jest zeru.

– średnią średnicę arytmetyczną d_a :

$$d_a = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (6)$$

Średnica arytmetyczna jest miarą położenia, niosącą informację o przeciętnej wielkości średnicy w danym zbiorze.

gdzie:

 d_i – średnica pęcherza [m] n_i – liczba pęcherzy o danej średnicy [-]

W niniejszej pracy stopień zatrzymania gazu wyznaczano stosując dwupunktową metodę manometryczną.

Zakres badań

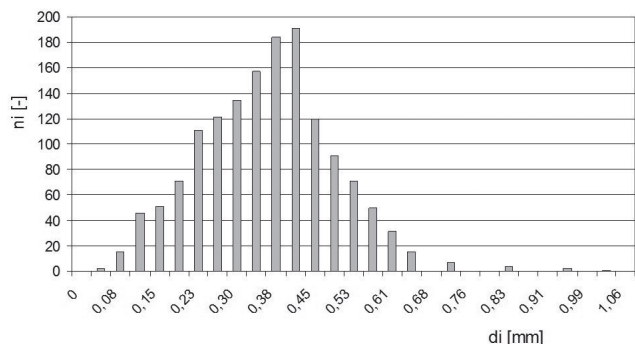
Przeprowadzono badania wpływu parametrów procesowych na wielkość pęcherzy powietrza, stopień zatrzymania gazu, a co za tym idzie, na wielkość powierzchni międzyfazowej generowanej we współprądowej kolumnie barbotażowej stosowanej do flotacji białek serwatkowych.

Stosowano stężenia białek w surówce z zakresu $8 \div 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, pozorną prędkość przepływu gazu z zakresu $0,0055 \div 0,0135 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ oraz pH z zakresu $5 \div 8$. Do surówki flotacyjnej PRO wprowadzano addytywy A: palmitynian sodu PS i cytrynian trietylu CTE, których stosunek mas zmieniano w granicach od 0,05 do 0,7 kg A/kg PRO.

Dyskusja wyników

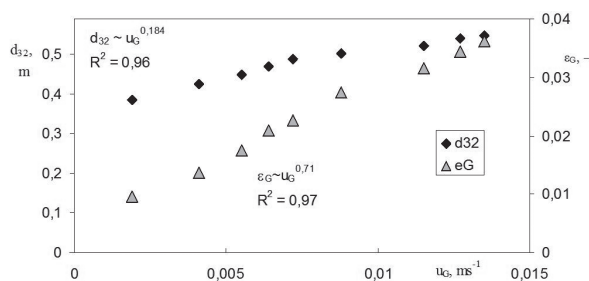
Na rys. 1 przedstawiono eksperymentalny rozkład wielkości pęcherzy gazu. Jest to rozkład zbliżony do normalnego, wysmukły ($A_4 = 0,675$) wykazujący cechy prawostronnej asymetrii ($A_3 = 0,203$).

Obliczona na podstawie rozkładu wielkości pęcherzy średnica Sautera wynosi $0,451 \pm 0,13 \text{ mm}$, wobec średniej arytmetycznej średnicy, wynoszącej $0,362 \text{ mm}$.

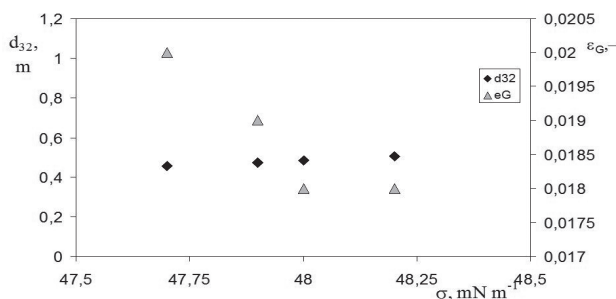


Rys. 1. Rozkład wielkości pęcherzy powietrza, $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $C_o = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, $pH = 5,8$

Na podstawie analogicznych rozkładów wielkości pęcherzy opracowanych dla wszystkich rozważanych procesów, obliczono wielkość średnicy Sautera w zależności od prędkości przepływu powietrza (Rys. 2) i napięcia powierzchniowego (Rys. 3). Na wykresach umieszczono również zależność stopnia zatrzymania gazu od wymienionych parametrów.



Rys. 2. Zależność średnicy Sautera i stopnia zatrzymania gazu od prędkości przepływu powietrza, $C_o = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, $pH = 5,8$



Rys. 3. Zależność średnicy Sautera i stopnia zatrzymania gazu od napięcia powierzchniowego, $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $pH = 5,8$

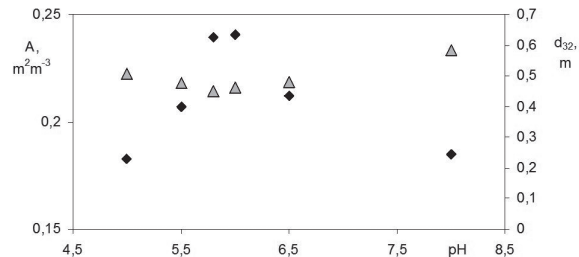
Stwierdzono, że stopień zatrzymania gazu jest proporcjonalny do prędkości przepływu gazu w potęgę 0,71, a średnica Sautera w potęgę 0,184. Stąd wynika, że powierzchnia międzyfazowa gaz – ciecz jest proporcjonalna do prędkości przepływu powietrza w potęgę 0,526 (1).

Na podstawie danych z rys. 3, stwierdzono, że wpływ napięcia powierzchniowego na wielkość powierzchni międzyfazowej w badanym zakresie stężeń jest znikomy.

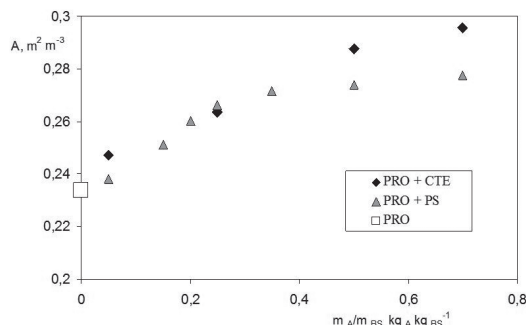
Analiza danych zamieszczonych na rys. 4 pozwala zaobserwować, że zależność średnicy Sautera i wielkości powierzchni międzyfazowej od pH jest najsilniejsza w okolicach punktu izoelektrycznego, tj w $pH = 5,8$ i w $pH = 6$. Jest to sytuacja korzystna ponieważ są to wartości mieszczące się w zakresie naturalnych pH serwatki.

Następnie do roztworów białek serwatkowych PRO wprowadzono addytywy: cytrynian trietylu CTE i palmitynian sodu PS. Zmiana wielkości powierzchni międzyfazowej w zależności od stężenia wymienionych dodatków w stosunku do czystego roztworu białka PRO jest przedstawiona na rys. 5.

Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 5 stwierdzono, że wprowadzenie addytyw spowodowało nieznaczny spadek średnicy Sautera. Jednocześnie stopień zatrzymania gazu wzrósł o ok. 15 i 18% dla stężenia 0,7 kg odpowiednio PS i CTE/kg PRO.



Rys. 4. Zależność średnicy Sautera i wielkości powierzchni międzyfazowej od pH , $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $C_o = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$



Rys. 5. Zależność wielkości powierzchni międzyfazowej od względnego stężenia PS i CTE, $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $u_G = 0,0055 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $C_o = 18 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, $pH = 5,8$

Podobna była zatem zmiana wielkości powierzchni międzyfazowej, której wartość wzrosła od 0,237 do 0,296 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ze wzrostem stężenia CTE od 0 do 0,7 $\text{kg}_{CTE}/\text{kg}_{PRO}$ i od 0,237 do 0,275 $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ ze wzrostem stężenia PS od 0 do 0,7 $\text{kg}_{PS}/\text{kg}_{PRO}$.

Wnioski

Efektywność separacji pianowej rośnie między innymi ze wzrostem powierzchni międzyfazowej. Na wielkość powierzchni międzyfazowej gaz – ciecz we współprądowej kolumnie barbożawowej do flotacji białek serwatkowych można wpływać poprzez zmianę: prędkości przepływu gazu, pH roztworu oraz w wyniku wprowadzenia do roztworu substancji dodatkowych: palmitynianu sodu i cytrynianu trietylu.

Najsilniejszy wpływ napięcia powierzchniowego na wielkość powierzchni międzyfazowej występuje w pobliżu punktu izoelektrycznego, tj. 5,8. Stwierdzono także, że powierzchnia międzyfazowa pęcherze gazu – ciecz jest proporcjonalna do prędkości powietrza w potęgę 0,526, kiedy zastosuje się tę wartość pH .

Wprowadzenie cytrynianu trietylu i palmitynianu sodu w badanym zakresie stężeń spowodowało nieznaczny spadek średnicy pęcherzy. Jednocześnie stopień zatrzymania gazu dla każdego z addytyw, wzrósł o około 15%, jeśli jego stężenie wynosiło 0,7 $\text{kg}_A/\text{kg}_{PRO}$. Podobny był wzrost wielkości powierzchni międzyfazowej.

LITERATURA

- Bhattacharjee S., Kumar R., Gandhi K.S., 1997. Prediction of Separation Factor in Foam Separation of Proteins. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4625-4636. DOI: 10.1016/S0009-2509(97)00304-7
- Busciglio A., Grisafi F., Scargiali F., Brucato A., 2010. On the measurement of local gas hold-up and interfacial area in gas-liquid contactors via light sheet and image analysis. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2558-2568. DOI: 10.1016/j.ces.2010.03.003
- Chan N.Y., Hossain M., Brooks M.S., 2007. A Preliminary Study of Protein Recovery from Mussel Blanching Water by Foaming. *Chem. Eng. Proc.*, **46**, 501-504. DOI:10.1016/j.ces.2006.06.014
- Epstein M., Fauske H.K., 2001. Applications of the turbulent entrainment assumption to immiscible gas-liquid and liquid-liquid systems. *Trans. IChemE., Part A*, **79**, 1-18. DOI: 0263-8762/01/\$10.00+0.00
- Hołowacz I., Kawalec-Pietrenko B., Kucharska K., Zander L., Warechowski J., 2009. Addytywy a efektywność separacji pianowej białek serwatkowych. *Inż. Ap. Chem.*, **48**, nr 6, 83-84
- Patino J.M.R., Sanchez C.C., Nino M.R.R., 2008. Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations. *Adv. Col. Interf. Sci.*, **140**, 95-113. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.007