

УДК 675.023

ДИFUЗИЙНА ТЕОРІЯ МАСООБМІНУ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІРИ. ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ПОСТАНОВКИ ПРОБЛЕМИ

В.І. ЛІЩУК, В.В. КОСТРИЦЬКИЙ, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті розглянуто математичні залежності масообмінних потоків речовин «неколагенові складові дерми – технологічний розчин» з урахуванням концентраційного і температурного градієнтів. У межах математичної моделі двокомпонентної системи встановлено механізм регулювання швидкості масообмінних процесів

Формування шкіри у відмочувально-зольних процесах (ВЗП) із шкур тварин визначається інтенсивністю розволокнення надфібрилярної структури дерми і ступенем видалення неколагенових утворень. При цьому, тривалість ВЗП, значною мірою, залежить від виду сировини, методу консервування, концентрації реагентів, механічних впливів, температури тощо. Переважна кількість робіт, що стосуються удосконалення ВЗП, мають емпіричний характер, у яких розглядаються окремі елементи технології і не передбачається створення нових технологій.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є лужні процеси переробки шкіряної сировини мокросоленого консервування, підібраної у виробничі партії, на шкіру. Технологічний процес [1] починають з короткочасового промивання (0,5 год), під час якого вона, в основному, звільнюється від консервантів, що знаходяться на поверхні сировини. ВЗП проводяться у підвісному крупногабаритному барабані «Вулкан» фірми «Oscina» (Іспанія) об'ємом 21,0 м³ за постійної температури. Крім води (100 %) для промивки використовується карбонат натрію з витратою. Зауважимо, що всі хімічні матеріали у ВЗП дозуються залежно від маси сировини. Для прискорення масообміну між технологічним розчином і шкіряною сировиною процеси промивання, відмочування й зневолошування проводяться з постійним перемішуванням за допомогою барабана. Під час зоління, режим обертання барабана задається періодичним для запобігання надмірної бубняви і появи таких дефектів як пухкість і пухлинуватість, які є результатом надмірної втрати білкових речовин і розшарування сосочкового і сітчастого шарів дерми.

Після зливання промивної технологічної рідини сировина підлягає двостадійному відмочуванню, причому концентрація хімічних матеріалів під час проведення ВЗП постійно зростає (рис. 1).

Хімічний матеріал	Відмочування				Зневолошування		Зоління
	вода, ПАРН, Na ₂ CO ₃	вода, ПАРН, Na ₂ CO ₃	+ ферментний препарат	+ NaHS	+ Ca(OH) ₂ , аміний препарат	+ Ca(OH) ₂ , NaHS, Na ₂ S	Вода, Na ₂ S, Ca(OH) ₂
Тривалість, год	1,0	0,5	2,5	1,0	1,0	1,0	10
Концентрація матеріалу, кг/м ³	3,125	7,5	11,25	13,25	30,0	50,875	73

Зливання ↓
Видалення
волоку ↓
Зливання ↓

Рис. 1. Схема технологічного процесу відмочування-зоління

Для прискорення дифузійних процесів використовується ПАР неіоногенна, яка знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз сировина – технологічна рідина, а присутність карбонату натрію значною мірою підсилює цю дію. Попереднє додавання у відмочувальний розчин речовин, що мають зневолошувальну дію – ферментного препарату і гідросульфід натрію сприяє прискоренню процесу відмочування і підготовці сировини до зневолошування. Для ефективного відділення волосяного покриву з епідермісом від дерми уже на початковій стадії зневолошування використано амінний препарат і гідроксид натрію. Через годину, щоб зберегти волос використовують також максимально допустимі концентрації гідросульфід натрію і сульфід натрію. Після відділення волосяного покриву від дерми і його видалення з барабана через спеціальний пристрій, залишки волосяного покриву розчиняються у підвищеній концентрації сульфід натрію і гідроксиду кальцію. Після такої обробки одержимо голину помірної бубняви з чистою лицьовою поверхнею.

Постановка завдання

Метою цієї роботи є розробка загальних принципів постановки проблеми дифузійної теорії масообміну з врахуванням температурного градієнта у системі «технологічний розчин – голина» у відмочувально-зольному процесі виробництва шкіри.

Результати та їх обговорення

Технологічний розчин під дією змінного пульсуючого тиску під час відмочування (рис. 2а) дифундує всередину дерми. При цьому, зважаючи на пористість структури дерми [2], переміщення технологічного розчину буде відбуватись по капілярах міжпучкового і міжволоконного простору під дією як дифузійно-осмотичних так і капілярних сил.

Рівняння руху рідини в капілярі під дією капілярних сил для модельної структури дерми [2] можна записати у виді [3]:

$$\frac{d^2h}{d\tau^2} + \frac{1}{h} \left(\frac{dh}{d\tau} \right)^2 + \frac{8\eta}{\rho_{жс} R^2} \frac{dh}{d\tau} + g \sin \theta - \frac{2\sigma \cos \gamma}{\rho_{жс} Rh} = 0, \quad (1)$$

де h – висота стовпа рідини у капілярі, м;

τ – поточний час, с;

η – коефіцієнт в'язкості, Па·с;

$\rho_{жс}$ – щільність технологічного розчину, кг/м³;

R – приведений радіус (середньостатистичний) капіляра, м;

g – прискорення сили земного тяжіння, 9,81 м/сек²;

θ – кут нахилу капіляра, рівний куту нахилу пучка волокон у дермі, рад.;

σ – поверхневий натяг технологічного розчину, Н/м;

γ – кут змочування (крайовий кут), рад.

При виведенні формули визначення середньої швидкості руху технологічного розчину приймається параболічний закон розподілу швидкості руху технологічного розчину по перерізу капіляра [4]. Так як переріз міжволоконних капілярів малий ($R \cong 0,00002 \dots 0,0001$) м, то величина швидкості руху технологічного розчину також мала і тому першими двома членами рівняння (1) можна знехтувати на відміну від інших. Внаслідок цього матимемо таке рівняння:

$$\frac{dh}{d\tau} = V_{cp} = \frac{R^2 \rho_{ж}}{8\eta} \left(\frac{2\sigma \cos \gamma}{R\rho_{ж}} - g \sin \theta \right). \quad (2)$$

Отже, рівняння (2) визначає середню швидкість руху технологічного розчину по капілярах міжволоконного простору дерми.

Розглянемо переміщення технологічного розчину під дією дифузійно-осмотичних сил. Для цього виділимо елементарний об'єм для моделі дерми (рис. 2, б), обмежений двома площинами, паралельними лицьовій поверхні дерми і розташовані на відстані dZ . Нехай площа цих поверхонь умовно рівна одиниці $S = 1$. Тоді величина елементарного об'єму в одновірному просторі (рис. 2, б) визначиться рівнянням:

$$dV = SdZ = 1 \cdot dZ.$$

Видалення неколагенових компонентів (розчинних білків, зруйнованих клітин тощо) із об'єму дерми під впливом технологічного розчину буде відбуватись за умови нерівності величин масообмінних потоків, що входять j_{ex} і виходять $j_{вих}$, тобто:

$$j_{ex} \neq j_{вих}. \quad (3)$$

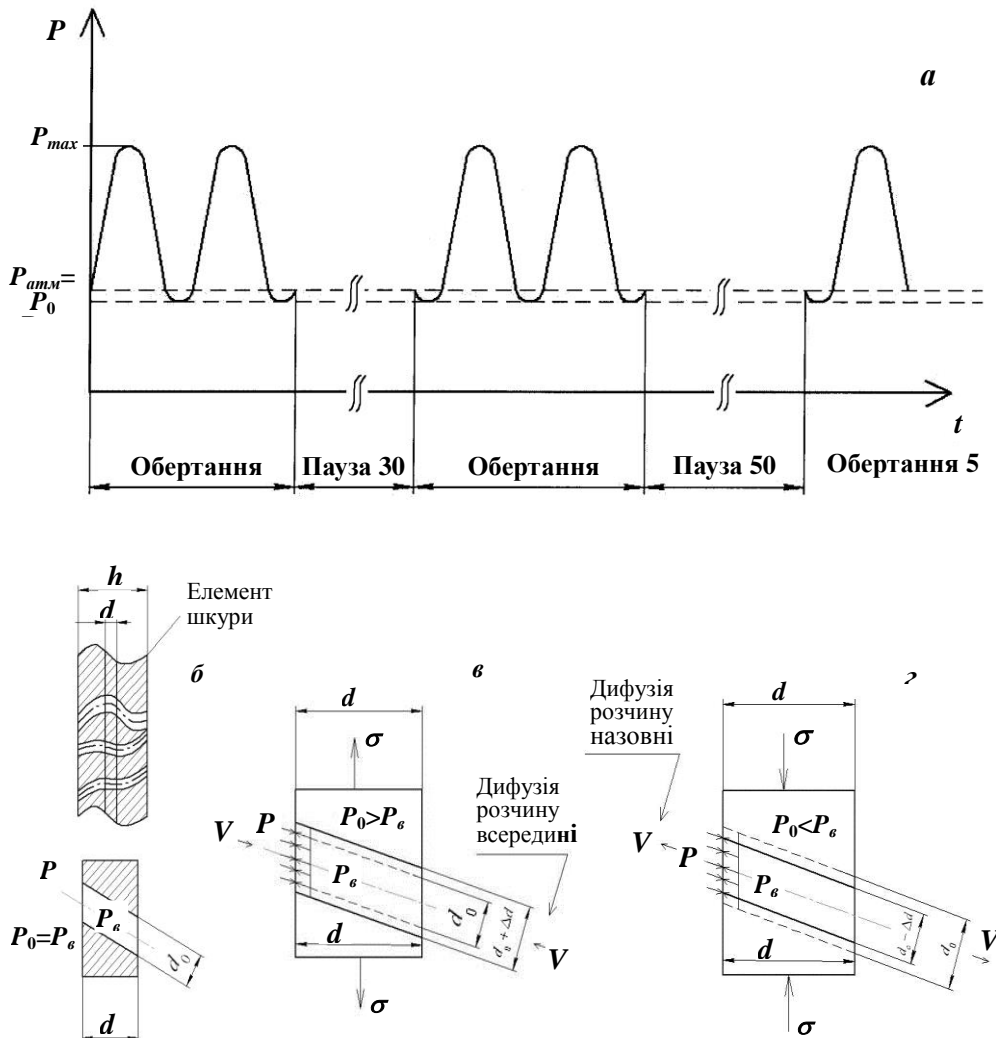


Рис. 2. Циклограма процесу зоління шкіри (а) і види дифузії технологічного розчину під час: паузи (б), підняття шкіри полкою (в) і падіння шкіри на твірну барабана (з)

Таке видалення неколагенових компонентів масою m з дерми під впливом технологічного розчину приведе до їх накопичення в ньому, тобто виразиться зміною концентрації розчинних речовин у часі $\partial c/\partial \tau$ всередині постійного одиничного об'єму $dV = 1 \cdot dx$

$$dm = \frac{\partial fc}{\partial \tau} \cdot 1 \cdot dZ, \quad (4)$$

де f – позитивний коефіцієнт, що характеризує концентрацію технологічного розчину;

c – концентрація речовини, що переноситься, моль/м³.

За рівності площ на вході й виході з об'єму дерми, потік речовин, що видаляються з дерми, повинен змінюватись відносно одиниці товщини dZ на величину $\frac{\partial j \hat{a} \tilde{o}}{\partial Z}$, а по всій товщині dZ – на величину $\frac{\partial j \hat{a} \tilde{o}}{\partial Z} dZ$, що на виході становитиме:

$$j \hat{a} \tilde{o} = j \hat{a} \tilde{o} + \frac{\partial j \hat{a} \tilde{o}}{\partial Z} dZ. \quad (5)$$

При цьому, будемо розглядати систему ВЗП як двокомпонентну – вихідний технологічний розчин (компонента А) і речовини, що видаляються з дерми (компонента В). Використовуючи принцип незалежної дії [5–7], для процесу сумісного перебігу (рис. 2 б, в, з) молекулярної дифузії j , бародифузії j_p і термодифузії j_T можна записати таке рівняння:

$$j_A = -j_B = j_x + j_p + j_T, \quad (6)$$

де j_x, j_p, j_T – щільності масового потоку, викликані, відповідно, дифузією концентраційною, під дією тиску і температурного поля.

Тоді вираз для складових щільностей масообмінних потоків у разі двокомпонентної системи (компоненти А і В) матиме вид:

$$j_{xA} = \frac{c^2}{\rho RT} m_A m_B D_{AB} \left\{ x_A \left[\left(\frac{\partial G}{\partial x_B} \right)_{T,P} x_B \frac{\partial x_B}{\partial Z} \right] + \left(\frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{T,P} x_A \frac{\partial x_A}{\partial Z} \right\};$$

$$j_{pA} = \frac{c^2}{\rho RT} m_A m_B D_{AB} \left\{ \left[x_A m_A \left(\frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho} \right) + x_B m_B \left(\frac{\bar{V}_B}{m_B} - \frac{1}{\rho} \right) \right] \nabla P \right\}; \quad (7)$$

$$j_{TA} = -D_A^T C \ln T.$$

Для двокомпонентних систем [6, 7] із співвідношення

$$\sum_{i=1}^n \left\{ m_i m_n D_{in} - m_i m_k D_{ik} \right\} = 0,$$

одержимо $D_{AB} = D_{BA}; D_{AA} = D_{BB} = 0; D_A^T + D_B^T = 0, \quad (8)$

де у рівняннях (7) і (8) D_{ij} – коефіцієнт молекулярної дифузії компоненти i в компоненту j , м²/с;

c – теплоємність двокомпонентного середовища, Дж/кг·К;

ρ – щільність двокомпонентного середовища, кг/м³;

R – універсальна газова постійна, що дорівнює 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, °К;

G – парціальна мольна вільна ентальпія (енергія Гіббса), Дж/моль;

V – молярний об'єм, м³/моль.

Проаналізувавши потоки (7), одержимо залежність для двокомпонентного середовища, що складається з технологічного розчину і речовин, які видаляються з дерми:

$$j_A = -j_B = -\left(\frac{c^2}{\rho RT}\right) m_A m_B D_{AB} x_A \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_A} \cdot \frac{G_A}{m_A}\right)_{T,P} \nabla x_A + \left(\frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho}\right) \nabla P \right] - D_A^T \nabla \ln T, \quad (9)$$

де D_{ij} і D_i^T – коефіцієнти дифузії і термодифузії.

Для бінарної системи можна використати залежність [8]

$$d(\bar{G}_A)_{T,P} = RT d \ln a_A \quad (10)$$

і термодифузійне співвідношення λ_T :

$$\lambda_T = \frac{\rho \cdot D'_{AB}}{c^2 m_A m_B \cdot D_A^T}. \quad (11)$$

Тоді рівняння (9) з урахуванням (10) і (11) матиме вид:

$$j_A = -j_B = -\left(\frac{c^2}{\rho}\right) m_A m_B D'_{AB} \left[\left(\frac{\partial \ln \alpha_A}{\partial \ln x_A}\right)_{T,P} \nabla x_A + \frac{m_A x_A}{RT} \left(\frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho}\right) \nabla P \right] + \lambda_T \nabla \ln T, \quad (12)$$

де $D'_{AB} \left(\frac{\partial \ln \alpha_A}{\partial \ln x_A}\right)_{T,P} = D_{AB}$; α_A – термодифузійний фактор компоненти А. (13)

Важливими визначальними величинами для бінарних систем є термодифузійний фактор α і коефіцієнт Сорє σ , які пов'язані співвідношенням [6]:

$$\lambda_T = \alpha_A x_A x_B = \sigma x_A x_B T. \quad (14)$$

Із рівнянь (8) отримаємо:

$$D_A^T = - D_B^T. \quad (15)$$

Величина λ_T визначається через D_A^T .

Із рівнянь (14) і (15) видно, що коли величина l_T позитивна, то компонента А (технологічний розчин) дифундує в дерму (компонента В) в межах знижених температур. Якщо ж величина l_T негативна, то для реалізації процесу дифузії речовин із дерми в технологічний розчин необхідне підвищення температури двокомпонентного середовища.

Таким чином, оцінка знака співвідношень (11) і (15) дає можливість визначити напрямок термодифузії.

Згідно з рівнянням (12), температурний градієнт у системі забезпечує масообмін (ефект Сорє):

$$j_{A_z}^T = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dz}. \quad (16)$$

Одночасно з цим існує масообмін зумовлений різницею концентрацій:

$$j_{A_z}^x = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \frac{dx_A}{dz}. \quad (17)$$

У стаціонарному стані масообмін складається:

$$j_A = j_{A_z}^T + j_{A_z}^x = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \left(\frac{dx_A}{dZ} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dZ} \right). \quad (18)$$

Рівняння (18) показує, що температуру двокомпонентної системи необхідно знижувати за умови позитивного λ_T для інтенсифікації процесу дифузії технологічного розчину в дерму. Якщо λ_T є негативним, то для інтенсифікації процесу дифузії речовин із дерми у технологічний розчин необхідно підвищувати температуру двокомпонентного середовища. Різницю концентрацій компонента A , створюваного термодифузисю, можна приблизно визначити, прийнявши припущення про закінченість процесу термодифузії у часі, що викликає наближення величини підсумкового масообміну (18) до нуля:

$$\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \left(\frac{dx_A}{dZ} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dZ} \right) = 0. \quad (19)$$

Так як $\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \neq 0$, то

$$\frac{dx_A}{dZ} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dZ} = 0. \quad (20)$$

Інтегруючи по x від A_1 до A_2 та по T від T_1 до T_2 , та виконуючи цілком елементарні перетворення, отримуємо:

$$(x_{A_2} - x_{A_1}) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\lambda_T}{T} T d. \quad (21)$$

Для обчислення інтеграла (21) необхідно знати залежність $\lambda_T = \lambda_T(T)$. У випадку $\lambda_T = const$ маємо

$$(x_{A_2} - x_{A_1}) = l_T \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (22)$$

Рівняння (22) з рівнянням (11) дає можливість визначити порядок термодифузійних процесів, що відбуваються у ВЗП виробництва шкіри, які розглядаються в рамках моделі двокомпонентної системи.

Висновки

Отримано математичні залежності масообмінних потоків речовин, що видаляються із дерми у процесі лужної обробки, і заміщення їх технологічним розчином, який направлений у об'єм дерми, з урахуванням концентраційного і температурного градієнтів. Встановлено механізм регулювання швидкості масообмінних процесів у рамках моделі двокомпонентної системи залежно від зміни температури технологічного розчину, що використовується під час відмочування-зоління шкіряної сировини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ліщук В.І., Данилкович А.Г. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу // Вісник КНУТД. – 2005. – № 3. – с. 73 – 76.
2. В.І. Ліщук, В.В. Кострицький, А.Г. Данилкович. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкур тварин // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – с.180–185.
3. Лыков А.В., Ауэрман Л.Я. Теория сушки капиллярно-пористых коллоидных материалов. – М.: Пищепромиздат, 1946. – 287 с.

4. Башта Т.М., Руднев С.С. Гидравлика, гидравлические машины и гидравлические приводы. – М.: Машиностроение, 1970. – 504 с.
5. Лыков А.В., Михайлив Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. – М., Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 534 с.
6. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явление переноса. – М.: Химия, 1974. – 68 с.
7. Федоткин И.М. Математическое моделирование технологических процессов. – К.: Вища школа, 1988. – 415 с.
8. Беннет К.О., Майерс Дж.Е. Гидродинамика, теплообмен и массообмен. – М.: Недра, 1966. – 729 с.

Надійшла 25.11.2009