

УДК 621.35: 637.146.4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ В МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКЕ

Д.И. Кривовязенко,

ст. преподаватель каф. электротехнологии БГАТУ

Е.М. Заяц,

профессор каф. электротехнологии БГАТУ, докт. техн. наук, профессор

В статье установлена связь между параметрами электрического поля и основным действующим фактором коагуляции – потенциалом φ_0 .

Ключевые слова: молочная сыворотка, коагуляция, изоэлектрическая точка, концентрация ионов.

The article establishes the relationship between the parameters of the electric field and the main active factor of coagulation – the potential φ_0 .

Keywords: whey, coagulation, isoelectric point, ion concentration.

Введение

Согласно теории агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем ДЛФО [1, 2], коллоидные частицы интенсивно коагулируют в изоэлектрической точке, когда потенциал поверхности частицы $\varphi_0=0$. Однако эта теория не раскрывает механизм воздействия электрического поля на коагуляцию частиц коллоидной среды, к которой относятся и белки молочной сыворотки, рассматриваемой авторами.

Цель работы – установить физическую и математическую связь между параметрами электрического поля и основным действующим фактором коагуляции – потенциалом на поверхности коллоидной частицы φ_0 .

Основная часть

Как известно, концентрацию ионов в водном растворе можно изменить внесением химических реагентов, что и делают при химических способах коагуляции, или электролизом воды, входящей в состав сыворотки.

Электролиз коллоидного раствора в двухкамерном электролизере с неактивной разделительной мембраной и нерастворимыми электродами (рис. 1) изменяет концентрацию катионов и анионов в катодной и анодной зонах. Если система содержит a различных катионов и b анионов, то предположим, что в начальный момент времени в анодном пространстве концентрация i -го катиона – $C_{K_i}^{A_0}$, j -го аниона – $C_{a_j}^{A_0}$ и в катодном пространстве соответственно концентрация i -го катиона – $C_{K_i}^{K_0}$ и j -го аниона – $C_{a_j}^{K_0}$.

Для простоты примем, что изменение концентрации происходит только в результате переноса ионов по истечении времени τ . Тогда концентрация ионов в момент времени $\tau_0+d\tau$ [3]:

$$C_{K_i}^K(\tau) = C_{K_i}^{K_0} + dC_{K_i}^K, \quad (1)$$

$$C_{a_j}^K(\tau) = C_{a_j}^{K_0} + dC_{a_j}^K, \quad (2)$$

в анодной зоне

$$C_{K_i}^A(\tau) = C_{K_i}^{A_0} + dC_{K_i}^A, \quad (3)$$

$$C_{a_j}^A(\tau) = C_{a_j}^{A_0} + dC_{a_j}^A. \quad (4)$$

Начальная концентрация катионов H^+ и анионов OH^- может быть определена из начального значения $pH_{нач}$, которое измеряют:

$$C_{H^+}^{K_0} = 10^{-pH_{нач}^K + 3}, \quad (5)$$

$$C_{H^+}^{A_0} = 10^{-pH_{нач}^A + 3}, \quad (6)$$

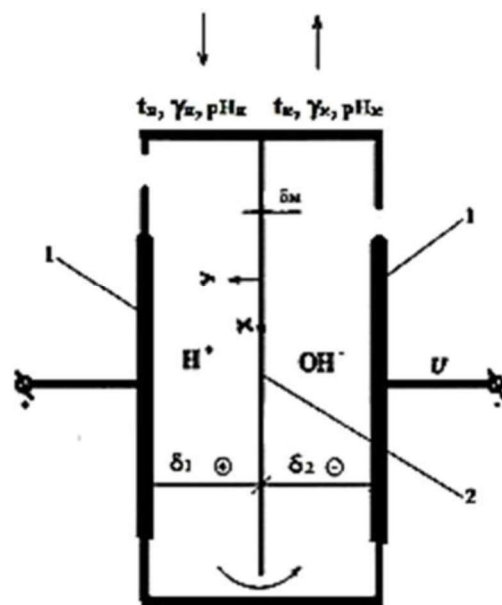


Рис. 1. Принципиальная схема электролизера: 1 – токопроводящие электроды; 2 – мембрана; t_n, γ_n, pH_n , t_k, γ_k, pH_k – начальные и соответственно конечные значения температуры, удельной электрической проводимости и кислотности → – направления движения сыворотки; U – напряжение питания, В

$$C_{OH^-}^{K_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_{нач}^K}} * 10^3, \quad (7)$$

$$C_{OH^-}^{A_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH_{нач}^A}} * 10^3. \quad (8)$$

В естественном состоянии молочная сыворотка имеет $pH=4,5 \pm 0,5$ и концентрацию ионов водорода $C_{H^+}=3,16 * 10^{-5}$ г-ион/дм³.

Изменение концентрации вещества $dC_{\kappa_i(a_j)}^{A(K)}$ за бесконечно малое время $d\tau$ в среде, в которой течет ток [3]:

$$dC_{\kappa_i(a_j)}^{A(K)} = \frac{I}{V_p^{A(K)} F} \int_0^t I(\tau) n_{\kappa_i(a_j)}(\tau) d\tau, \quad (9)$$

где $I(\tau)$ – мгновенная сила тока, протекающего через среду в момент времени $d\tau$, А;

$n_{\kappa_i(a_j)}(\tau)$ – число переноса i -го катиона (j -го аниона) в каждый момент времени $d\tau$;

$V_p^{A(K)}$ – объем обрабатываемой среды в анодной (катодной) зоне, м³.

Мгновенное число переноса [3]:

i -го катиона

$$n_{\kappa_i}(\tau) = \frac{C_{\kappa_i}^A(\tau) \lambda_{\kappa_i}}{\sum_{\kappa_i=1}^a C_{\kappa_i}^A(\tau) \lambda_{\kappa_i} + \sum_{a_j=1}^b C_{a_j}^A(\tau) \lambda_{a_j}}; \quad (10)$$

j -го аниона

$$n_{a_j}(\tau) = \frac{C_{a_j}^K(\tau) \lambda_{a_j}}{\sum_{a_j=1}^b C_{a_j}^K(\tau) \lambda_{a_j} + \sum_{\kappa_i=1}^a C_{\kappa_i}^K(\tau) \lambda_{\kappa_i}}, \quad (11)$$

где $\lambda_{\kappa_i}, \lambda_{a_j}$ – подвижность i -го катиона и j -го аниона, $\frac{m^2}{c \cdot B}$;

a, b – количество видов, соответственно катионов и анионов, шт.

Отметим, что подвижность ионов H^+ ($\lambda_{H^+} = 31,26 \cdot 10^{13}$ См·м²) больше подвижности ионов OH^- ($\lambda_{OH^-} = 17,17 \cdot 10^{13}$ См·м²).

Концентрация ионов влияет не только на pH сыворотки, но и на ее электрическую проводимость, силу тока и количество электричества при заданной напряженности электрического поля.

Обозначим через $\delta_1, \delta_2, \delta_m$ – толщину слоя соответственно сыворотки в анодной, катодной зонах и мембраны (рис. 1). Эквивалентная электрическая проводимость в этих зонах с учетом концентрации ионов:

анодная зона

$$\gamma^A(\tau) = \{\gamma_0^A + A_1 [T^A(\tau) - 293]\} \frac{C_{OH^-}^A(\tau)}{C_{OH^-}^{A_0}}; \quad (12)$$

катодная зона

$$\gamma^K(\tau) = \{\gamma_0^K + A_2 [T^K(\tau) - 293]\} \frac{C_{H^+}^K(\tau)}{C_{H^+}^{K_0}}; \quad (13)$$

мембрана

$$\gamma^M(\tau) = \gamma_0^M + A_M [T^M(\tau) - 293], \quad (14)$$

где $\gamma_0^A, \gamma_0^K, \gamma_0^M$ – эквивалентная удельная электрическая проводимость сыворотки соответственно в анодной и катодной зонах, мембраны при температуре 293 К, См/м;

$T^A(\tau), T^K(\tau), T^M(\tau)$ – текущая температура сыворотки в анодной, катодной зонах и мембране, К;

A_1, A_2, A_M – температурный коэффициент проводимости сыворотки в анодной, катодной зонах и мембране, См/см·К;

$C_{H^+}^A(\tau), C_{OH^-}^K(\tau)$ – текущая концентрация катионов H^+ в анодной и анионов OH^- в катодной зоне, г·ион/м³.

Эквивалентная удельная электрическая проводимость среды:

анодная зона

$$\gamma_0^A = \frac{\delta_1}{\delta_1 / \gamma_v^A + 2\rho_{\kappa}^A}, \quad (15)$$

катодная зона

$$\gamma_0^K = \frac{\delta_2}{\delta_2 / \gamma_v^K + 2\rho_{\kappa}^K}; \quad (16)$$

и мембрана

$$\gamma_0^M = \gamma_v^M; \quad (17)$$

где $\gamma_v^A, \gamma_v^K, \gamma_v^M$ – удельная объемная электрическая проводимость среды, в анодной, катодной зоне и мембране, См/м;

$\rho_{\kappa}^A, \rho_{\kappa}^K$ – удельное контактное сопротивление сыворотки в анодной и катодной зонах, Ом·м².

С учетом равенств (10 ... 17) уравнение (9) примет вид:

$$dC_{\kappa_i(a_j)}^{A(K)} = \frac{U}{\delta_{1(2)} F} \int_0^{\tau} \frac{n_{\kappa_i(a_j)}(\tau) d\tau}{\frac{\delta_1}{\gamma^A(\tau)} + \frac{\delta_2}{\gamma^K(\tau)} + \frac{\delta_m}{\gamma^M(\tau)}}; \quad (18)$$

где U – напряжение на электродах, В.

Уравнение (18) связывает концентрацию ионов с напряженностью электрического поля $U/\delta_{1(2)}$ и удельной проводимостью сыворотки.

Используя удельное количество электричества в анодной (катодной) зоне [3]

$$Q_{\tau}^{A(K)} = \frac{I\tau}{V_p^{A(K)}} = \frac{\gamma^{A(K)} E_{a(k)} \tau}{\delta_{1(2)}}, \quad (19)$$

где $E_{a(k)}$ – напряженность электрического поля, В/м.

Преобразуем (18), получим [3]:

$$dC_{\kappa_i(a_j)}^{A(K)} = \frac{1}{F} \int_0^{Q_{\tau}^{A(K)}} n_{\kappa_i(a_j)}(\tau) dQ_{\tau}^{A(K)}. \quad (20)$$

Уравнение (20) показывает, что концентрация ионов в анодной (катодной) зонах электролизера и в сыворотке зависит от количества электричества, протекающего через сыворотку.

Применительно к катионам H^+ оптимальное количество электричества для коагуляции белков, из уравнения (20)

$$Q_{\tau_{опт}}^{A(K)} = \frac{dC_{\kappa_i(a_j)}^{A(K)} F \tau}{\int_0^{\tau} n_{\kappa_i(a_j)} d\tau} = \frac{(\sqrt{\frac{K_a K_b}{K_b}} (\pm C_{H^+}^{A_0(K_0)}) F \tau)}{\int_0^{\tau} n_{\kappa_i(a_j)} d\tau}, \quad (21)$$

где K_a, K_b, K_b – константы кислотности, основности и диссоциации воды соответственно.

В формуле (21) знак (–) соответствует коагуляции в анодной зоне, а знак (+) – в катодной зоне.

Таким образом, полный потенциал поверхности белковой клетки зависит от плотности поверхностного заряда клетки, которая, в свою очередь, определяется концентрацией ионов в сыворотке и в первую очередь ионов H^+ и OH^- . Концентрация ионов H^+ и OH^- при электролизе воды зависит от количества электричества, протекающего через сыворотку. Количество электричества можно регулировать силой

тока, временем обработки. Имеет место сочетание вышеперечисленных факторов, соответствующее оптимальным условиям коагуляции белков сыворотки.

На основе вышеприведенных уравнений рассмотрим влияние количества электричества на ионный состав сыворотки. Поскольку, как указано выше, плотность поверхностного заряда клетки определяется в первую очередь ионами H^+ и OH^- , то проведем расчет изменения их концентрации согласно (9) в зависимости от времени обработки (количества электричества в анодной и катодной зоне (19)).

Рассмотрим только катион H^+ и анион OH^- (это означает, что в вышеприведенных формулах $a = 1$, $b = 1$). Концентрации этих ионов обозначим в анодной зоне C_K^A и C_A^A и в катодной зоне C_K^K и C_A^K с соответствующими начальными значениями $C_K^{A_0}$ и $C_A^{A_0}$ и в катодной зоне $C_K^{K_0}$ и $C_A^{K_0}$. Числа переноса задаются как:

$$n_K = \frac{C_K^A \lambda_K}{C_K^A \lambda_K + C_A^A \lambda_A} \text{ и } n_A = \frac{C_A^A \lambda_A}{C_K^A \lambda_K + C_A^A \lambda_A}.$$

Тогда интегральное уравнение (18) рассмотрим через систему соответствующих дифференциальных уравнений для расчета концентраций ионов:

для анодной зоны

$$-\frac{dC_K^A}{d\tau} = \frac{I}{V_p^A F} n_K,$$

$$\frac{dC_A^A}{d\tau} = \frac{I}{V_p^A F} n_A,$$

для катодной зоны

$$\frac{dC_K^K}{d\tau} = \frac{I}{V_p^K F} n_K,$$

$$-\frac{dC_A^K}{d\tau} = \frac{I}{V_p^K F} n_A.$$

Знак минус указывает на убыль ионов в соответствующих зонах.

Для удобства дальнейшего анализа введем параметры обезразмеривания концентрации и времени C_0 и τ_0 . Выбор этих параметров обоснуем позже, и станет ясно введение безразмерных концентраций как

$$Y_K^A = C_K^A / C_0, \quad Y_A^A = C_A^A / C_0, \quad Y_K^K = C_K^K / \Omega C_0, \quad Y_A^K = C_A^K / \Omega C_0,$$

где отношение объемов $\Omega = V_p^A / V_p^K$.

Безразмерное время $t = \tau / \tau_0$.

Числа переноса могут быть выражены как:

$$n_K = \frac{Y_K^A}{Y_K^A + Y_A^A \Lambda} \text{ и } n_A = \frac{Y_A^A \Lambda}{Y_K^A + Y_A^A \Lambda},$$

где $\Lambda = \Omega \lambda_A / \lambda_K$.

Тогда необходимо решить систему уравнений вида с начальными условиями при $t = t_0$, $Y_K^A = Y_K^{A_0}$, $Y_A^A = Y_A^{A_0}$, $Y_K^K = Y_K^{K_0}$, $Y_A^K = Y_A^{K_0}$:

$$\begin{cases} \frac{dY_K^A}{dt} = -B_a n_K, \\ \frac{dY_A^A}{dt} = B_a n_A, \\ \frac{dY_K^K}{dt} = B_a n_K, \\ \frac{dY_A^K}{dt} = -B_a n_A. \end{cases} \quad (22)$$

$$\text{где } B_a = \frac{I \tau_0}{V_p^A F C_0}.$$

Таким образом, если принять, что $\tau_0 = V_p^A F C_0 / I$, то $B_a = 1$. В то же время при предположении $C_0 = C_K^{A_0} + C_K^{K_0} + C_A^{A_0} + C_A^{K_0}$, зависящих от начального значения pH , согласно (5-8), получаем связь параметров обезразмеривания C_0 и τ_0 с начальными условиями по электричеству, pH и геометрическим размерам электролизера. Тем самым введенное безразмерное время t указывает на изменение концентрации ионов, как во времени, так и в зависимости от количества электричества одновременно.

Решение вышеприведенной системы осуществляется в несколько шагов:

1. Следует заметить, что в силу закона сохранения ионов, т. е. мы рассматриваем перенос ионов, сумма первого и третьего уравнений системы приводит к следующей зависимости:

$$\frac{d(Y_K^A + Y_K^K)}{dt} = -B_a n_K + B_a n_K = 0, \quad \text{а значит}$$

$$Y_K^A + Y_K^K = const = Y_K^{A_0} + Y_K^{K_0} \text{ или } Y_K^K - Y_K^{K_0} = -Y_K^A + Y_K^{A_0}.$$

2. Аналогично рассматривая второе и четвертое уравнения, получим

$$\frac{d(Y_A^A + Y_A^K)}{dt} = B_a n_A - B_a n_A = 0, \quad \text{а значит}$$

$$Y_A^A + Y_A^K = Y_A^{A_0} + Y_A^{K_0} \text{ или } Y_A^K - Y_A^{K_0} = -Y_A^A + Y_A^{A_0}.$$

3. Таким образом, неизвестными являются концентрации Y_K^K и Y_A^K . Для их нахождения просуммируем первое и четвертое уравнения:

$$-\frac{d(Y_K^A + Y_A^K)}{dt} = B_a (n_K + n_A) = B_a.$$

4. Решением этого уравнения является $-(Y_K^A + Y_A^K) = B_a t + C_1$; $C_1 = const$.

5. Из начальных условий следует, что $-(Y_K^{A_0} + Y_A^{K_0}) = B_a t_0 + C_1 \Rightarrow C_1 = -(Y_K^{A_0} + Y_A^{K_0}) - B_a t_0$.

6. Тогда, согласно пункту 4, $-(Y_k^A + Y_a^K) = B_a(t - t_0) - (Y_k^{A_0} + Y_a^{K_0})$ и $Y_a^K = -B_a(t - t_0) + Y_k^{A_0} - (Y_k^A - Y_a^{K_0})$.

7. После подстановки последнего выражения в первое уравнение, необходимо решить следующее дифференциальное уравнение для определения Y_k^A при начальном условии $t = t_0, Y_k^A = Y_k^{A_0}$:

$$\frac{dY_k^A}{dt} = \frac{-B_a Y_k^A}{Y_k^A + Y_k^K \Lambda} = \frac{-B_a Y_k^A}{Y_k^A(1 - \Lambda) + \Lambda[Y_k^{A_0} + Y_k^{K_0} - B_a(t - t_0)]}$$

8. Без ограничения общности предположим, что $B_a = 1$ и $t_0 = 0$. Тогда рассмотрим уравнение вида:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{-y}{y(1 - \Lambda) + \Lambda[a - t]} \text{ с начальным условием } y = y_0.$$

Используя метод интегрирующего множителя, можно показать, что решением данного уравнения является зависимость:

$$-y^{-\Lambda} t + y^{-\Lambda} [a - y] = C_2, \text{ где константа интегрирования } C_2 = y_0^{-\Lambda} [a - y_0].$$

9. Окончательно, $y^{-\Lambda} [a - y] - y_0^{-\Lambda} [a - y_0] = y^{-\Lambda} t$

$$\text{или } \frac{a - y}{a - y_0} - \left(\frac{y}{y_0}\right)^\Lambda = \frac{t}{a - y_0}.$$

10. В рассматриваемых переменных

$$Y_k^{A_0} + Y_k^{K_0} - Y_k^A - Y_a^K \left(\frac{Y_k^A}{Y_k^{A_0}}\right)^\Lambda = t$$

Таким образом, изменение концентрации ионов необходимо определять последовательно из системы:

$$\begin{cases} Y_k^{A_0} - Y_k^A + Y_a^{K_0} \left[1 - \left(\frac{Y_k^A}{Y_k^{A_0}}\right)^\Lambda\right] = t, \\ Y_a^K = -t - Y_k^A + Y_k^{A_0} + Y_a^{K_0}, \\ Y_k^K = -Y_k^A + Y_k^{K_0} + Y_a^{K_0}, \\ Y_a^A = -Y_k^K + Y_k^{K_0} + Y_a^{A_0} = t + Y_k^A - Y_k^{A_0} + Y_a^{A_0}. \end{cases}$$

при $B_a = 1$ и $t_0 = 0$.

На рисунке 2 представлены результаты моделирования для случая $B_a = 1, \Omega = 1$ и $\Lambda = 0,5493$ при подвижности ионов $\lambda_{H^+} = 31,26 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{м}^2$ и $\lambda_{OH^-} = 17,17 \cdot 10^{13} \text{ см} \cdot \text{м}^2$. Величина

$C_0 = C_k^{A_0} + C_k^{K_0} + C_a^{A_0} + C_a^{K_0}$ и ее слагаемые рассчитаны при начальном $pH=4,5$ по формулам (5)-(8): $C_k^{A_0} = C_k^{K_0} = 3,16 \cdot 10^{-2}$, $C_a^{A_0} = C_a^{K_0} = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/м}^3$, $C_0 = C_k^{A_0} + C_k^{K_0} + C_a^{A_0} + C_a^{K_0}$.

Как видно, полученные результаты расчета не противоречат общим представлениям о процессе переноса ионов (убыль катионов в анодной зоне и анионов в катодной). При переходе к размерным величинам по представленной модели можно проводить оценки изменения концентрации в зависимости от количества электричества, начальной pH , объема католита и анолита, степени подвижности ионов и т.д.

Моделирование вышеперечисленных уравнений подтверждают наши предположения о влиянии количества электричества на ионный состав сыворотки (рис. 2). На рисунке представлены теоретические, расчетные зависимости, требующие экспериментального подтверждения.

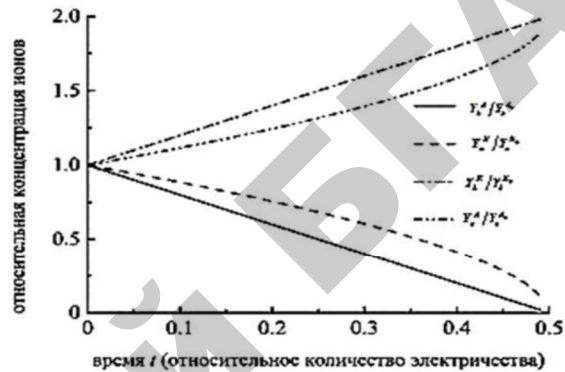


Рис. 2. Изменение во времени относительной концентрации ионов

Заключение

Полный потенциал поверхности белковой клетки молочной сыворотки зависит от плотности поверхностного заряда клетки, которая определяется концентрацией ионов в сыворотке и, главным образом, ионов H^+ и OH^- . Концентрация ионов H^+ и OH^- при электролизе зависит от количества электричества, протекающего через сыворотку. Изменяя количество электричества, возможно получить оптимальные условия для коагуляции белков сыворотки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эстрела-Льюпис, В.Р. Об энергии взаимодействия двух сферических коллоидных частиц во внешнем электрическом поле [Текст] / В.Р. Эстрела-Льюпис, В.Н. Шилов, С.С. Духин // Коллоидный журнал. – 1974. – № 6. – С. 7-21.
2. Робертсон, Дж. Д. Ультраструктура клеточных мембран и их производных [Текст] / Дж. Робертсон // Симпозиум Биохимического Общества. – 1959. – № 16. – С. 3-43.
3. Рогов, В.М. Электрохимическое изменение свойств воды / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук. – Львів: Высшая школа, 1989. – 128 с.

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 26.06.2019