

ASPECTE TERMICE LA PROCESAREA ELECTROFIZICĂ A ZERULUI

Mircea Bologa, Elvira Vrabie, Tudor Grosu

Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei, 5, MD-2028, Chișinău, Republica Moldova,
mbologa@phys.asm.md, vrabie657@yahoo.com

Abstract: It is noted that electrophysical treatment of whey should be aimed at the maintaining of low processing temperatures to exclude a thermal denaturation of protein fractions and at simultaneous isomerisation of lactose into lactulose as well as elaboration of methods for calculation of thermal parameters of electrolyzers with diaphragm for optimization of whey fractioning. The results of experimental investigations and of influence of thermal modes at different conditions of treatment are analyzed. A method for calculation of thermal parameters of electrolyzer with diaphragm that takes into account kinetics of electrophysical treatment of whey was elaborated.

1. Introducere

Problemele protecției mediului, elaborării tehnologiilor fără deșeuri și tehnicilor pentru realizarea lor denotă o amplificare continuă în ultimii ani. Elaborarea tehnologiilor fără deșeuri și prelucrarea zerului pe un contur închis prezintă o problema primordială globală [1]. Nivelul de utilizare a produselor lactate primare, precum și a celor secundare, în mare măsură depinde de factorii climaterici și de situația economică a fiecărei țări în parte [2]. După datele Federației Internaționale a Lactatelor, aproximativ 50% din zer este aruncat în apele reziduale, ceea ce provoacă pierderi economice și daune enorme mediului înconjurător [3]. Aceste produse, după lungi dezbateri ale specialiștilor, au fost reclasificate din deșeuri în produse lactate secundare, datorită valorii biologice înalte pe care o posedă [4]. Prelucrarea zerului fără deșeuri este o problemă complexă din punct de vedere tehnologic, dar de o importanță deosebită pentru toate țările ce produc și utilizează produse lactate, inclusiv Republica Moldova.

Procesarea electrofizică include extragerea concentratelor proteice-minerale (CPM) și izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză [5, 6]. Extragerea CPM se realizează prin flotare ionică, ce se petrece la suprafața catodului, unde are loc formarea complexilor proteici, flotarea concentratului proteic cu separarea ulterioară de zerul deproteinizat (ZD) în câmpul forțelor masice. În procesul activării zerului și extragerii proteinelor în concentrate, după cum s-a menționat, are loc izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză [6, 8]. Scopul principal al procesării electrofizice a zerului este motivat de necesitatea extragerii fracțiilor proteice cât mai pure, fără utilizarea reagenților chimici și a temperaturilor ridicate cu valorificarea tuturor fracțiilor prețioase din zer.

2. Rezultatele cercetării

Obiectivul principal al cercetărilor prezentate este creșterea și dirijarea temperaturii la procesarea electrofizică a zerului, care sunt importante, deoarece pentru obținerea fracțiilor proteice de o calitate înaltă se necesită excluderea denaturării termice a lor. Temperatura limită la care are loc denaturarea proteinelor serice este 55-65°C. Mărirea densității curentului electric este însoțită de încălzirea intensivă a zerului tratat în celula catodului. Dacă la $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ temperatura finală în celula catodului constituie 42°C, atunci la

$j = 24 \text{ mA/cm}^2$ ea atinge 63°C. Viteza creșterii temperaturii zerului în dependență de densitatea curentului și de tipul membranei, indică îmbibarea ei cu fracții proteice, ce duce la mărirea rezistenței electrice (Fig. 1) [9].

Unul din obiectivele acestor cercetări îl constituie acțiunea parametrilor termici și electrice asupra fracțiilor obținute și elaborarea metodei de calcul al parametrilor termici ai electrolizoarelor cu diafragmă pentru optimizarea fracționării zerului.

Încălzirea Joule a zerului a fost interpretată presupunând izotermicitatea pereților electrolizorului și a zerului în prezența unei anumite diferențe de temperaturii între suprafața pereților și zer, care asigură transferul de căldură. Modelul matematic este bazat pe soluționarea ecuației de bilanț termic dintre căldura cedată de zer și cea primită de pereții electrolizorului și mediul ambiant prin convecția naturală.

Ecuația bilanțului termic este:

$$(c \cdot \rho \cdot W + c_{pr} \cdot M) dt + V \cdot \rho \cdot c \cdot (t - t_{z.db}) \cdot d\tau + k \cdot F (t - t_{m.a}) d\tau = U \cdot I \cdot d\tau, \quad (1)$$

unde: t – temperatura zerului, °C; τ – durata procesului, s; V – debitul zerului în zona de lucru, m³/s; F – aria suprafeței schimbului de căldură a electrolizorului, m²; ρ – densitatea zerului, kg/m³; c – căldura specifică a zerului, kJ/(kg·grad); c_{pr} – căldura specifică medie a pereților și a elementelor zonei de lucru a electrolizorului, kJ/(kg·grad); M – masa elementelor zonei de lucru, kg; k – coeficientul global de căldură a lichidului către mediul ambiant, W/(m²·grad); $t_{z.db}$ și $t_{m.a}$ – temperatura zerului în celulă și a mediului ambiant, °C; U – tensiunea electrică la degajarea căldurii Joule, V; I – intensitatea curentului, constantă pe parcursul tratării, A; W – volumul zerului din zona de lucru, m³.

Astfel, în partea stânga a ecuației (1) primul termen prezintă cantitatea de căldură primită de tot volumul zerului W și masa M al electrolizorului la încălzire cu dt grade. Al doilea – căldura, ce se consumă la încălzirea zerului în electrolizor, inclusiv și la refulare. Al treilea – pierderile de căldură în mediul înconjurător. Căldura totală este prezentată de încălzirea Joule a lichidului de lucru (a zerului), care este produsul din partea dreaptă a ecuației (1), ce prezintă o ecuație diferențială liniară față de temperatura necunoscută a zerului ca o funcție de timp t (τ). Pentru a o rezolva, vom defini condiția inițială de unicitate a soluției (problema Cauchy), care are forma:

$$t(\tau)|_{\tau=0} = t_{z,db}, \quad (2)$$

și făcând notațiile

$$A \equiv (c \cdot \rho \cdot V + k \cdot F) / (c \cdot \rho \cdot W + c_{pr} \cdot M), \quad (3)$$

$$B \equiv (c \cdot \rho \cdot V \cdot t_{z,db} + k \cdot F \cdot t_{m,a} + U \cdot I) / (c \cdot \rho \cdot W + c_{pr} \cdot M), \quad (4)$$

transcriem ecuația (1) sub aspectul:

$$dt/d\tau = -A \cdot t + B, \quad (5)$$

care are caracter de relaxare și este prezentată de formula:

$$t = B/A - (B/A - t_{z,db}) \cdot e^{-A \cdot \tau}. \quad (6)$$

De aici rezultă că creșterea temperaturii se va petrece, dacă temperatura inițială a zerului refulat va respecta condiția

$$t_{z,db} < B/A.$$

În acest caz temperatura va crește de la cea inițială $t_{z,db}$ până la valoarea asimptotică $t_{max} = B/A \equiv t_{\infty}$ (la $\tau \rightarrow \infty$).

La inegalitatea inversă, soluția (5) are caracter de descreștere.

Luând în considerare sensul fizic al coeficientului B/A , în loc de (6), avem:

$$t = t_{\infty} - (t_{\infty} - t_{z,db}) \cdot e^{-A \cdot \tau}, \quad (7)$$

de unde este vizibil caracterul exponențial și simultan asimptotic al creșterii temperaturii. Menționăm că temperatura asimptotică conform (4) este cu atât mai mare, cu cât mai intensă este încălzirea Joule. Astfel formulei (7) îi vom atribui o expresie generalizată, transformând-o în:

$$y(t) \equiv \frac{1}{A} \cdot \ln \frac{t_{\infty} - t_{z,db}}{t_{\infty} - t} = \tau \Leftrightarrow \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{t_{\infty} - t_{z,db}}{t_{\infty} - t} = \text{const} \equiv A. \quad (8)$$

Dacă modelul matematic este adecvat experimentului fizic, atunci punctele curbelor experimentale se vor grupa conform formulei (5) în jurul bisectoarei pe coordonatele (y, τ) .

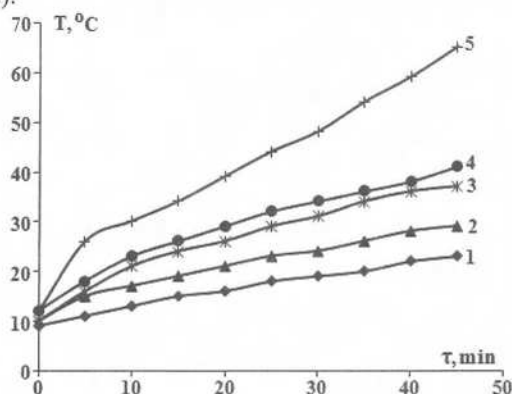


Fig. 1. Creșterea temperaturii zerului în dependență de densitatea curentului electric: 1-8; 2-12; 3-18; 4-20; 5-24 mA/cm².

Gradul de aproximare a punctelor pe bisectoare va servi un criteriu de valabilitate al modelului. Inițial este necesar de a găsi constanta A , după ecuația (3), utilizarea

directă a căreia pentru identificarea valorii A este dificilă din cauza ignorării a coeficientului de transfer de căldură κ , care apare în ecuația (3). Din aceste motive, valoarea parametrului A la etapa dată o vom găsi din datele experimentale (Fig. 1), folosind a doua parte din formula (8).

Pentru fiecare curbă am obținut: $A_1 = 0,041$; $A_2 = 0,044$; $A_3 = 0,049$; $A_4 = 0,049$; $A_5 = 0,043 \text{ min}^{-1}$. Cea medie este $A = 0,045 \text{ min}^{-1}$. Formula (7) pentru temperatură va fi:

$$t = t_{\infty} - (t_{\infty} - t_{z,db}) \cdot \exp(-0,045 \cdot \tau). \quad (9)$$

După datele curbei 3 (Fig. 1) $t_{z,db} = 10^{\circ}\text{C}$; $t_{\infty} = 37^{\circ}\text{C}$,

$$t = 37 - 27 \cdot \exp(-0,045 \cdot \tau), \quad (10)$$

a fost construită curba, prezentată în Fig. 2.

La compararea Fig. 2 cu curba 3 din Fig. 1 avem o coincidență a datelor experimentale și teoretice. Dependența generalizată (Fig. 3) construită după datele Fig. 1 confirmă dependența (8). Legătura dată, însă pierde din precizie la valori mari ale τ de la începutul procesului. În intervalele de timp 30-40 minute dependența (8) este fiabilă și poate fi recomandată pentru calcule similare.

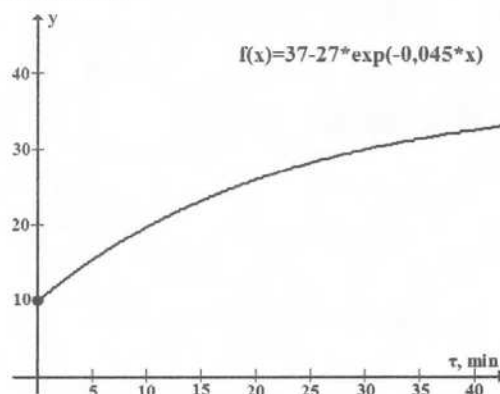


Fig. 2. Dependența temperaturii zerului de timp după formula (10).

Ele permit determinarea mai exactă a valorii temperaturii în orice moment, inclusiv și după o durată mai lungă de procesare, spre diferență de dependențele (7) și (8), care au o eroare relativ mare, însă formulele (11)-(15), din cauza expresiilor mari limitează întrebuințarea lor practică.

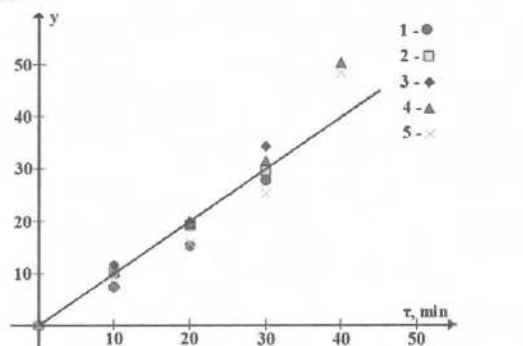


Fig. 3. Dependența teoretică generalizată a temperaturii zerului de timp.

O precizie mai mare are aproximarea cu un polinom de gradul 6 pentru fiecare curbă în parte (Fig. 1), formulele (11)-(15).

$$j = 8 \text{ mA/cm}^2.$$

$$t = 0,002\tau^3 - 0,021\tau^2 + 0,477\tau + 8,985. \quad (11)$$

$$R^2 = 0,998.$$

$$j = 12 \text{ mA/cm}^2.$$

$$t = -0,006\tau^3 + 0,025\tau^2 + 1,212\tau + 9,985. \quad (12)$$

$$R^2 = 0,999.$$

$$j = 18 \text{ mA/cm}^2.$$

$$t = -0,006\tau^3 + 0,025\tau^2 + 1,212\tau + 9,985. \quad (13)$$

$$R^2 = 0,999.$$

$$j = 20 \text{ mA/cm}^2.$$

$$t = -0,031\tau^2 + 1,398\tau + 11,97. \quad (14)$$

$$R^2 = 0,999.$$

$$j = 24 \text{ mA/cm}^2.$$

$$t = -0,001\tau^4 + 0,041\tau^3 - 0,601\tau^2 + 4,904\tau + 12,02. \quad (15)$$

$$R^2 = 0,999.$$

Aici: t – temperatura; τ – durata procesării; R^2 – precizia de aproximare; $I - R^2$ – eroarea de aproximare.

Căile de menținere a temperaturilor joase la procesare au fost: răcirea preventivă a zerului, utilizarea diferitor elemente de divizare, ce au ca scop reducerea rezistenței sistemului cercetat, utilizarea lichidului anodic cu diferit conținut. S-a înregistrat schimbarea temperaturii zerului în timpul procesării în dependență de variația conținutului lichidului anodic la utilizarea membranei din prelată (Fig. 4).

Este clară influența purtătorilor de sarcină, care variază în dependență de conținutul lichidului anodic și determină rezistența și conductibilitatea mediului de lucru. Merită o atenție aparte temperatura zerului inițial (Fig. 4a, caracteristicile 1, 2 și 3), care are o creștere ascendentă. Tot acest caracter se observă și în soluțiile mai diluate de clorură de calciu (Fig. 4b, caracteristicile 4, 5 și 6).

Variațiile temperaturii la utilizarea diferitor diafragme și compoziții ale lichidului anodic sunt prezentate în Fig. 5.

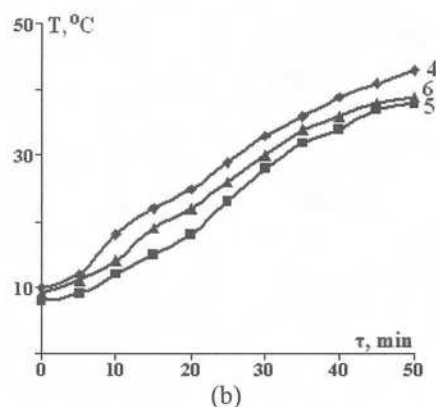
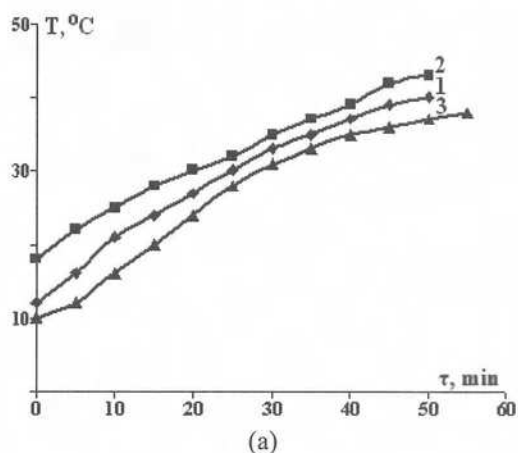


Fig. 4. Variația temperaturii în timp la utilizarea diferitor soluții în calitate de lichid anodic (membrană din prelată, în ambele celule regim de refulare – 5 ml/min): (a) 1 – ZI; 2 – soluție 10% CaCl_2 în ZD; 3 – soluție 5% CaCl_2 în ZI; (b) 4 – soluție 1% CaCl_2 în AD; 5 – soluție 1% CaCl_2 în ZD; 6 – soluție 1% CaCl_2 în ZD.

În toate variantele se accentuează eficiența utilizării membranei ion-selective cationice MK-40 și a soluțiilor de clorură de calciu, care duc la micșorarea rezistenței mediului de lucru supus tratării electrofizice și, evident, la creșterea conductibilității lui, dar care necesită reglarea temperaturii prin răcire suplimentară pe parcursul procesării.

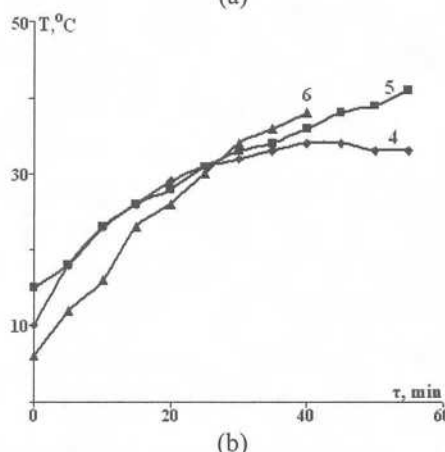
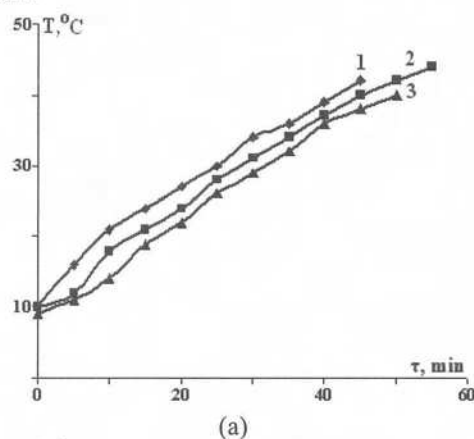


Fig. 5. Variația temperaturii în timp la utilizarea diferitor diafragme și componente ale lichidului anodic (regim de refulare în ambele celule 5 ml/min): (a) 1 – ZI, membrană din prelată; 2 – soluție 1% CaCl_2 în AD, membrană din prelată; 3 – soluție 1% CaCl_2 în ZD, membrană din prelată; (b) 4 – ZI, MUF; 5 – soluție 2% CaCl_2 , membrană ion-selectivă MK-40; 6 – soluție 2% CaCl_2 , membrană ion-selectivă MK-40 (regim staționar).

Prezintă interes rezultatele cercetărilor ce s-au efectuat în regim de refulare continuu (caracteristica 5, Fig. 5b) și cel staționar (caracteristica 6, Fig. 5b). Lipsa fluxului de ioni în regim staționar (Fig. 5b, caracteristica 6) duce la creșterea bruscă a temperaturii, ceea ce denotă necesitatea procesării în flux continuu a lichidului tehnologic și a celui secundar în limitele regimului laminar de refulare. Creșterea temperaturii la utilizarea diferitor soluții în calitate de lichid anodic și a diferitor diafragme în dependență de durata prelucrării – 45 minute (Fig. 6, 7) indică influența conținutului lichidului anodic (Fig. 6, caracteristica 2) și a tipului diafragmei și caracterizează rezistența mediului supus tratării cu considerarea concentrației optime a conținutului LA (Fig. 7, caracteristica 5).

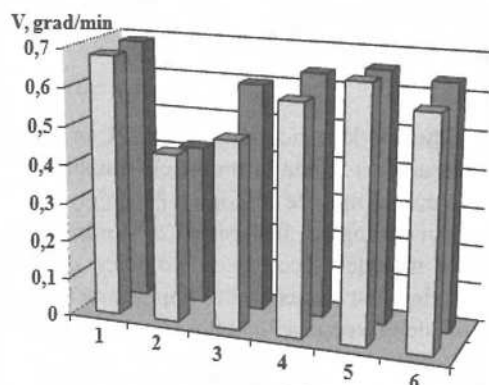


Fig. 6. Creșterea temperaturii în dependență de durata procesării la utilizarea diferitor soluții în calitate de lichid anodic (membrană din prelată, în ambele celule regim de refulare 5 ml/min): 1 – ZI; 2 – soluție 10% CaCl_2 în ZD; 3 – soluție 5% CaCl_2 în ZI; 4 – soluție 1% CaCl_2 în AD; 5 – soluție 1% CaCl_2 în ZD; 6 – soluție 1% CaCl_2 în ZD.

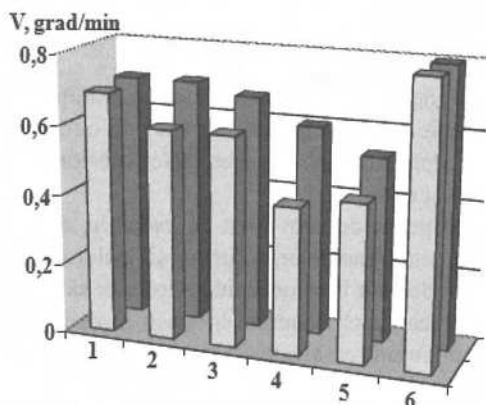


Fig. 7. Creșterea temperaturii în dependență de durata procesării la utilizarea diferitor membrane și conținuturi ale LA: 1 – ZI, membrană din prelată; 2 – soluție 1% CaCl_2 în AD, membrană din prelată; 3 – soluție 1% CaCl_2 în ZD, membrană din prelată; 4 – ZI, MUF; 5 – soluție 2% CaCl_2 în AD, membrană ion selectivă MK-40 (regim de refulare 5 ml/min); 6 – soluție 2% CaCl_2 în AD, membrană ion selectivă MK-40 (regim staționar).

3. Concluzii

În baza rezultatelor cercetărilor proceselor termice în electrolizoarele propuse pentru fracționarea zerului a fost elaborată metoda de calcul a parametrilor termici în electrolizoarele cu diafragmă, ce reflectă cinetica procesării electrofizice a zerului. S-a constatat influența purtătorilor de sarcină, care variază în dependență de conținutul lichidului anodic și determină rezistența și conductibilitatea mediului de lucru. Merită atenție temperatura zerului inițial. În toate variantele cercetate se accentuează eficiența utilizării membranei ion-selective cationice MK-40 și a soluțiilor de clorură de calciu, care duc la micșorarea rezistenței mediului de lucru supus tratării electrofizice și la creșterea conductibilității lui, dar necesită reglarea temperaturii prin răcire suplimentară pe parcursul procesării.

4. Bibliografie

- [1] Sinel'nikov B. *Tehnicile societății și ecologiei: probleme contemporane* Seminar Internațional „Industria alimentară: integrarea științei și a învățământului” Stavropol: "SevCavGTU", 6 (rus), 2004.
- [2] United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. www.usda.com.
- [3] Introduction to Dairy Science and Technology: *Milk History, Consumption, Production, and Composition*. Agriculture and Agri-Food Canada. www.foodsci.uoguelph.ca.
- [4] Khrantsov A.Gh., Evdokimov I.A., și alții. *Bazele științifico-tehnice de expertiză a produselor lactate secundare și a derivatelor sale*. Analele lucrărilor științifice "SevCavGTU", Seria „Alimentee”. 6, 36 (rus), 2003.
- [5] Sprinchan E. G. Optimization of Technological Regimes for Obtaining Protein-mineral Concentrated Products from Secondary Milk Raw Materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 45, 1, 63, 2009.
- [6] Bologa M., Sprincean (Vrabie) E., Bologa A., Policarpov A., Stepurina T. „Aspecte electrofizice la prelucrarea produselor lactate secundare” Conferința fizicienilor din RM CMF-2009, 2009, 26.
- [7] Brevet de invenție. 3924 C2, MD, A23C 21/00, A23J 1/20, A23J 3/08. Procedeu de prelucrare a zerului / Mircea Bologa (MD), Elvira Sprincean (Vrabie) (MD), Tatiana Stepurina (MD), Alexandru Bologa (MD), Albert Policarpov (MD). Cererea depusă 31.10.2008, BOPI nr. 6/2009.
- [8] Brevet de invenție. 3793 G2, MD, A23C 21/00, A23J 1/20. Procedeu de procesare a zerului / Mircea Bologa (MD), Elvira Sprincean (Vrabie) (MD), Evghenii Maximuk (MD). Cererea depusă 20.03.2008, BOPI nr. 1/2009.
- [9] Bologa M., Sprincean E., Bologa A., Policarpov A. Thermal and Electrophysical Characteristics of Processing Secondary Dairy Raw Materials Using Electrophysical Methods. *Proceedings of the Internationally Attended National Conference on Thermophysics*. May 21–22, Brașov, România, 2009, 15.