

На правах рукописи

Петрова Людмила Анатольевна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЕЛКОВ  
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

05. 18. 12. – процессы и аппараты пищевых производств  
02. 00. 11 – коллоидная химия и физико-химическая механика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Мурманск – 2001



Работа выполнена в Мурманском государственном техническом университете и Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель – кандидат химических наук,  
доцент Деркач С.Р.

Научный консультант – доктор химических наук,  
профессор Зотова К.В.  
– кандидат технических наук,  
доцент Береза И.Г.

Официальные оппоненты – Доктор технических наук,  
профессор Космодемьянский Ю.В.  
Доктор химических наук,  
профессор Симакова Г.А.

Ведущая организация – АО Институт "Мурманскпромпроект"

Защита состоится "27" \_\_\_\_\_ ноября \_\_\_\_\_ 2001 года в 10.00 часов на заседании диссертационного Совета К 307.009.02 Мурманского государственного технического университета по адресу:

183010 г. Мурманск, ул. Спортивная, 13, зал заседаний

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ.

Автореферат разослан "23" октября 2001 года

Ученый секретарь  
диссертационного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент



Гроховский В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** определяется необходимостью управлять стабилизирующими свойствами биополимеров, в том числе белков, путем изменения природы макромолекул. Регулирование устойчивости дисперсных систем – пен необходимо в связи с разработкой оптимальных режимов процесса извлечения белковых веществ из водных систем, в том числе из промышленных сточных вод.

Используемые в настоящее время в практике очистки сточных вод технологические решения процесса пенной сепарации, как например, метод напорной флотации, не всегда эффективны. Увеличение степени извлечения белковых веществ из водных систем можно достичь путем использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), при этом происходит взаимодействие между компонентами с образованием ассоциатов белок-ПАВ. В то же время, механизм взаимодействия компонентов в таких системах, а также реологические свойства и структура межфазных адсорбционных слоев, сформированных такими ассоциатами на жидких границах раздела фаз, в зависимости от состава ассоциата изучены недостаточно. Отсутствуют данные о реологических свойствах двусторонних пенных и эмульсионных пленок, а также об их влиянии на устойчивость пен и эмульсий. Поэтому исследование модифицирующего действия ПАВ и свойств ассоциатов белок-ПАВ различного состава на межфазных границах вода/воздух, вода/углеводород является актуальной задачей, представляющей теоретический и практический интерес, связанный, в частности, с решением экологических проблем при очистке промышленных стоков пищевых производств. В качестве модельного белкового вещества в работе использована желатина – продукт деструкции природного фибриллярного белка коллагена.

**Цель работы.** Целью работы является:

1. Изучение модифицирующего влияния поверхностно-активных веществ различной природы на поведение желатины на жидких межфазных границах (вода/воздух, вода/углеводород) и изменение ее стабилизирующих свойств.

2. Разработка научно обоснованных путей совершенствования процесса извлечения белковых веществ из многокомпонентных систем, в том числе из протокатов белкового завода, на основе использования ПАВ.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- реологическими методами изучить свойства межфазных адсорбционных слоев и двусторонних пенных и эмульсионных пленок, образованных из растворов ассоциатов белка (на примере желатины) с ПАВ, в зависимости от состава ассоциата и pH;

- исследовать влияние поверхностно-активных веществ на сгущение массы макромолекул желатины в межфазных адсорбционных слоях;
- изучить влияние pH растворов ассоциатов желатина-ПАВ на межфазное и поверхностное натяжение;
- изучить особенности стабилизирующего действия желатины, модифицированной ПАВ, на модельных системах – двусторонних пенных и эмульсионных пленках и пенах;
- построить модель процесса извлечения белков из многокомпонентных систем (на примере желатины), определить и апробировать оптимальные параметры процесса;
- разработать технологический регламент на физико-химическую очистку сточных вод;
- определить технологические требования к оборудованию для аппаратного оформления предложенной технологии очистки;
- рассчитать ожидаемый экономический эффект от предотвращенного экологического ущерба.

**Научная новизна.** Предложен способ совершенствования процесса извлечения белковых веществ из многокомпонентных систем путем использования поверхностно-активных веществ в результате образования устойчивых пен, стабилизированных ассоциатами белок-ПАВ.

Показана возможность регулирования термодинамических, реологических и структурных параметров межфазных адсорбционных слоев на жидких границах раздела фаз (вода/воздух, вода/гептан) и двусторонних пленок (пенных и эмульсионных), сформированных в многокомпонентных системах, содержащих желатину.

Впервые определены реологические параметры свободных пенных и эмульсионных пленок в зависимости от состава ассоциата желатина-ПАВ и заряда макромолекулы желатины (pH). Найдены соотношения компонентов в системах, при которых межфазные слои и двусторонние пленки характеризуются ярко выраженными упруго-вязкими свойствами. Определено сгущение массы желатины в межфазных адсорбционных слоях и рассчитаны эффективные толщины слоев.

Рассчитаны константы коалесценции пен. Показана корреляция между термодинамическими и структурно-реологическими параметрами адсорбционных слоев, двусторонних пенных пленок и устойчивостью пен.

Предложена математическая модель, адекватно описывающая процесс извлечения белковых веществ (на примере желатины) из водных растворов в присутствии анионного ПАВ. С помощью модели рассчитаны оптимальные значения влияющих факторов.

**Практическая значимость.** Определены условия максимального извлечения белковых веществ из водных систем за счет получения устойчивых пен, стабилизированных ассоциатами белок-ПАВ.

Даны рекомендации по интенсификации процесса очистки сточных вод рыбной промышленности от белковых загрязнений методом напорной флотации.

Рассчитан экономический эффект от предотвращенного экологического ущерба в результате совершенствования процесса извлечения белковых загрязнений из промстоков ОАО "Протеин" (г. Мурманск), который составит 300 тыс. руб. в год (в ценах на 2001 г.)

#### **Основные положения работы, выносимые на защиту:**

1. Способ совершенствования процесса извлечения белковых веществ из многокомпонентных систем с применением поверхностно-активных веществ.
2. Регулирование структурно-реологических свойств желатины на жидких границах раздела фаз путем модификации ее макромолекул в результате образования ассоциатов желатины с ПАВ. Влияние степени связывания ПАВ на реологические свойства межфазных адсорбционных слоев и двусторонних свободных пенных и эмульсионных пленок, стабилизированных ассоциатом желатина-ПАВ, на изменение сгущения массы и эффективных толщин межфазных адсорбционных слоев.
3. Данные по поверхностному и межфазному натяжению водных смесей желатины с анионным ПАВ на границе с воздухом и гептаном.
4. Данные по устойчивости пен, стабилизированных водными смесями желатины с ПАВ различной природы, обладающими высоким стабилизирующим действием.
5. Результаты исследований процесса извлечения белковых веществ из водных систем методом напорной флотации.
6. Математическую модель процесса извлечения белковых веществ из водных систем.
7. Результаты производственных испытаний при физико-химической очистке промышленных сточных вод от белковых загрязнений с применением ПАВ.
8. Технические требования к технологическому оборудованию для внедрения разработанного технологического процесса.
9. Экономические показатели эффективности по предотвращению экологического ущерба.

**Внедрение результатов исследований.** Разработана и утверждена нормативная документация – Технологический регламент на физико-химическую очистку сточных вод с учетом проведенных опытно-промышленных испытаний (на базе ОАО "Протеин") по извлечению белковых загрязнений из промышленных сточных вод. Определены технические требования к оборудованию для аппаратного оформления установки реагентной обработки промстока раствором ПАВ. Рассчитан ожидаемый годовой экономический эффект по предотвращенному экологическому ущербу.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы докладывались на научно-технических конференциях МГТУ (Мурманск, 1996 - 2001 г.г.); IX конференции "Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства" (Белгород, 1996 г.); International Conference "Northern Universities" (Murmansk, Russia, 1997); Second World Congress on Emulsion (Bordeaux, France, 1997); International Conference "Interfaces against Pollution" (Wageningen, the Netherlands, 1997); 5 European Rheology Conference (Portoror, Slovenia, 1998); International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics (Moscow, Russia, 1998); XIX Symposium on Rheology (Klaipeda, 1998); X конференции "Поверхностно-активные вещества и препараты на их основе" (Белгород, 2000).

Экспериментальная часть работы выполнена на кафедре химии МГТУ и кафедре коллоидной химии МГУ им. М.В. Ломоносова в рамках научно-исследовательской работы по госбюджетной теме "Физико-химические свойства белковых систем" (№ гос. регистрации 01.9.6.0000008).

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследования и их обсуждения (глава 3), выводов, списка используемой литературы (233 наименований), 7 приложений. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, включающего 19 таблиц, 61 рисунок. В приложениях представлены акты о лабораторных и промышленных испытаниях, Технологический регламент на физико-химическую очистку; Исходные требования на установку реагентной обработки промстоков раствором ПАВ.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы и сформулирована ее цель.

**В 1 главе** (обзор литературы) проанализированы работы в области исследования свойств желатины, модифицированной низко- и высокомолекулярными ПАВ, как в объеме водной фазы, так и на жидких границах раздела фаз. Проанализированы данные о свойствах (в том числе реологических) модифицированных желатин на жидких границах раздела фаз. Приведены работы по извлечению белковых веществ из многокомпонентных систем коллоидно-химическими методами. Представлены работы о роли структурно-механического фактора в устойчивости пен и эмульсий.

**Во 2 главе** дана характеристика веществ и методов исследования. В работе использовались поверхностно-активные вещества: желатина, додецилсульфат натрия (ДСН), алкилсульфаты натрия (АС), лаурат натрия (ЛН), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), полиакриловая кислота (ПАК); в качестве неполярной жидкости – гептан.

Измерение реологических параметров межфазных адсорбционных слоев и двусторонних пенных и эмульсионных пленок проводили с помощью двух поверхностных эластовискозиметров: с системой горизонтальных концентрических колец (метод постепенно возрастающей нагрузки (ПВН) и метод затухающих колебаний) и с диском, помещенным на межфазной границе (метод постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma} = \text{const}$ ). Для измерения поверхностного и межфазного натяжения использовали метод Вильгельми. Адсорбцию (стужение массы) желатины и эффективные толщины межфазных адсорбционных слоев определяли методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Для определения радиуса частиц в объеме водной фазы использовали метод дисперсии светорассеяния ("спектр мутности"). Пену получали стандартным способом встряхивания. Химическое потребление кислорода (ХПК), общий азот (ОА) определяли по стандартной методике, концентрацию ПАВ в водном растворе – методом ПАВ-селективной потенциометрии.

**В 3 главе** представлены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

## Реологические свойства межфазных адсорбционных слоев желатины, модифицированной ПАВ

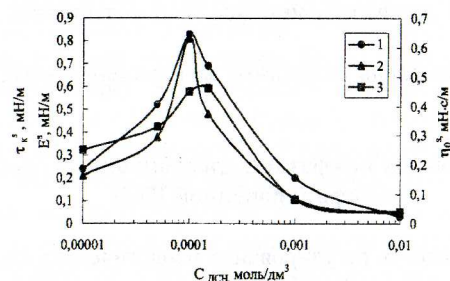
Изучена возможность регулирования реологических свойств межфазных адсорбционных слоев, образованных из растворов желатины на жидких границах раздела фаз раствор/воздух, раствор/гептан, путем модификации макромолекул желатины анионным ПАВ – додецилсульфата натрия и синтетическим полиэлектролитом – полиакриловой кислоты. ДСН и ПАК добавлялись в водный раствор желатины. При концентрации ПАВ в системе с меньшей максимальной связывающей способности желатины  $A_{\text{max}}$  (для ДСН  $A_{\text{max}} \approx 2,1 \cdot 10^{-3}$  моль ДСН/г жел.) состав образующегося ассоциата желатина-ПАВ принимали равным исходному составу смеси. Измерения проводили при условии завершения формирования межфазных адсорбционных слоев.

Значения предельного напряжения сдвига  $\tau_k^s$ , поверхностной вязкости  $\eta_0^s$ , модуля упругости  $E^s$  адсорбционных слоев на границе с воздухом при изменении концентрации ДСН представлены на рис. 1а. Слои характеризуются ярко выраженными упруго-вязкими свойствами. Для адсорбционных слоев, сформированных макромолекулами желатины без ПАВ (на границе с воздухом),  $\tau_k^s = 0,16$  мН/м,  $E^s = 0,21$  мН/м, поверхностная вязкость  $\eta_0^s = 0,15$  мН·с/м. В области низких концентраций ДСН до  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (рис. 1а) (при малых степенях связывания желатиной ДСН) наблюдается значительное увеличение реологических параметров. При связывании

$N = 3,3 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел. они достигают наибольших значений и превышают соответствующие реологические характеристики адсорбционных слоев желатины примерно в 3–4 раза. В этой области соотношений компонентов макромолекулы желатины, ассоциированные с ДСН, более поверхностно-активны и характеризуются повышенной гидрофобностью по сравнению с желатиной без ПАВ.

Аналогичные зависимости получены на границе с неполярной жидкостью – гептаном. Так, в качестве примера на рис. 1б показано, что при определенном соотношении компонентов ( $N = 1,3 \cdot 10^{-2}$  г ПАК/г жел.) межфазные адсорбционные слои, сформированные интерполимерными ассоциатами желатины с ПАК, характеризуются повышенными значениями реологических параметров по сравнению со слоями макромолекул желатины.

а)



б)

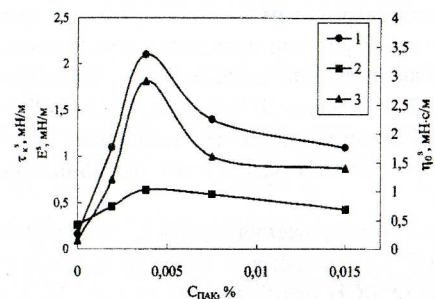


Рис. 1.

Реологические параметры

(1—пределное напряжение сдвига  $\tau_k^s$ ; 2—поверхностный модуль упругости  $E^s$ ; 3—поверхностная вязкость ползучести  $\eta_0^s$ ) межфазных адсорбционных слоев, сформированных из смесей желатины с ДСН (а), с ПАК (б) на границе с воздухом (а) и с гептаном (б) при изменении концентрации ПАВ в смеси.  $C_{ж} = 0,3\%$ .  $T = 22^\circ\text{C}$ , метод ПВН,  $\tau_s = 0,28$  мН/м, рН 5,4–6,3, время формирования слоя 3 часа

Для выяснения влияния зарядов макромолекул желатины без ПАВ и макромолекул, модифицированных ПАВ, на реологические параметры межфазного слоя исследовались системы при различных значениях рН. Прочность межфазных адсорбционных слоев макромолекул желатины наибольшая в изоэлектрической точке (ИЭТ) при рН 4,9. Так, на границе с гептаном (при  $C_{ж} = 0,3\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ )  $\tau_k^s = 3,1$  мН/м.

Фотометрическим методом определено значение изоэлектрической точки ассоциата желатина-ДСН, образующегося при взаимодействии анионного ПАВ с положительно заряженными группами желатины (остатки аргинина, лизина). Она сдвинута в кислую область по сравнению с макромолекулами желатины и равна приблизительно 3,1. Данные по влиянию рН на реологические параметры межфазных слоев ассоциатов желатина-ПАВ представлены на рис. 2. Предельное напряжение сдвига  $\tau_k^s$ , поверхностный модуль упругости  $E^s$ , характеризующие структуру слоя, взаимодействия между элементами структуры и способность к развитию эластических деформаций, имеют наибольшие значения для слоя, формирующегося из растворов модифицированной желатины в новом изоэлектрическом состоянии при рН 3,0–3,2 (рис. 2а). Аналогичные зависимости получены на границе с гептаном:  $\tau_k^s_{\text{max}} = 2,7$  мН/м,  $\eta_0^s_{\text{max}} = 25$  мН·с/м. Реологические параметры межфазных адсорбционных слоев интерполимерных ассоциатов с ПАК принимают наибольшие значения в области рН 4,5–4,9 при рН несколько меньших ИЭТ желатины (рис. 2б). Понижение прочности межфазных слоев в кислой и щелочной областях объясняется электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными макромолекулами.

При формировании межфазного адсорбционного слоя в ИЭТ максимальное образование прочных квазидвумерных структур в слое при выделении новой фазы могут быть связаны либо с более плотной упаковкой и увеличением числа контактов между компактными макромолекулами, либо с изменением толщины слоя.

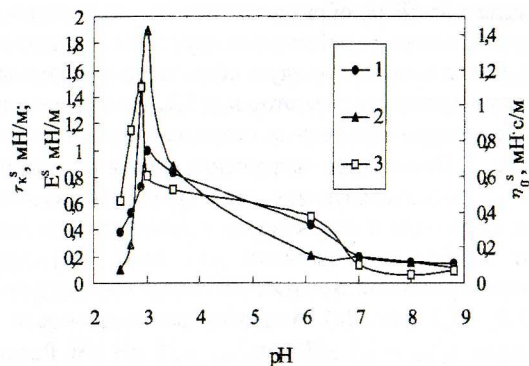
### Сгущение массы желатины на границе раздела жидких фаз

Методом ИК-спектроскопии МНПВО измеряли сгущение массы (адсорбцию)  $\Gamma$  желатины на границе с воздухом и гептаном и рассчитывали эффективные толщины  $d_{\text{эф}}$  межфазных адсорбционных слоев.

Для желатины из ее раствора ( $C_{ж} = 0,3\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , рН 6,0) без ПАВ на границе с воздухом  $\Gamma = 5,2 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>,  $d_{\text{эф}} = 43$  нм. Исследованные слои желатины и ассоциатов желатины с ПАВ являются наноструктурами, толщины которых лежат в диапазоне от 26 до 57 нм (рис. 3). При определенных соотношениях компонентов ( $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел.) межфазный слой становится примерно в 1,6 раза тоньше, чем слой желатины без ПАВ. Полученную экстремальную зависимость можно объяснить различным составом и строением ассоциатов желатины с ДСН при изменении со-

отношения компонентов, а также конформационными изменениями макромолекул при взаимодействии с ПАВ. При малых концентрациях ПАВ  $C_{ДСН} < 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> преимущественно электростатические взаимодействия поверхностно-активных анионов с положительно заряженными группами желатины (аргинин, лизин) приводят к гидрофобизации макромолекулы желатины и увеличению ее поверхностной активности.

а)



б)

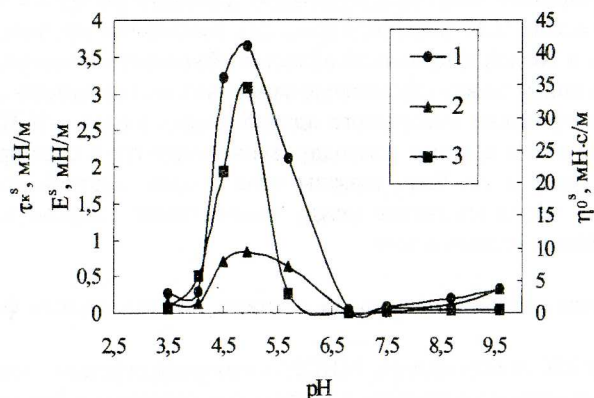


Рис. 2.

Зависимость реологических параметров (1 – предельное напряжение сдвига  $\tau_k^s$ , 2 – поверхностный модуль упругости  $E^s$ , 3 – поверхностная вязкость ползучести  $\eta_0^s$ ) от pH для межфазных адсорбционных слоев ассоциатов желатина-ПАВ (а –  $C_{ж} = 0,3\%$ ;  $C_{ДСН} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел.; б –  $C_{ж} = 0,3\%$ ;  $C_{ПАК} = 3,8 \cdot 10^{-3}\%$ ,  $N = 1,3 \cdot 10^{-2}$  г ПАК/г жел.) на границе с воздухом (а) и гептаном (б).  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\tau_s = 0,28$  мН/м, время формирования слоя 3 часа

Изменение структурных параметров (толщины) адсорбционного слоя в определенной степени коррелирует с его реологическими характеристиками. Увеличение прочности адсорбционных слоев ассоциатов желатины с ДСН (рис. 1а) сопровождается уменьшением их толщины (рис. 3).

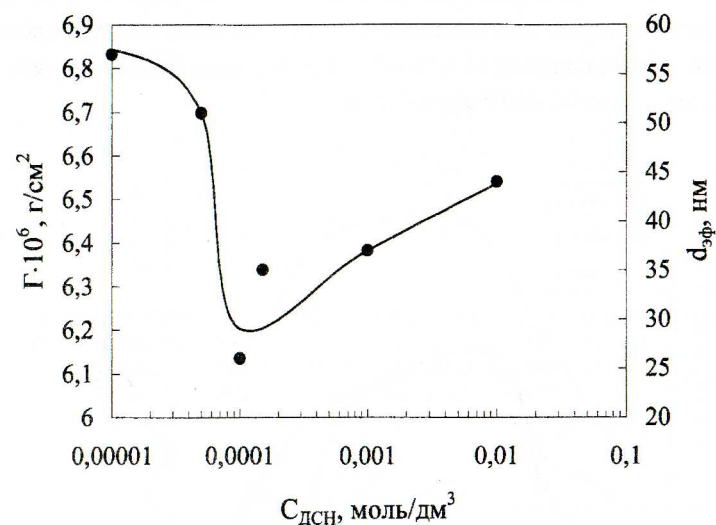


Рис. 3.

Зависимость сгущения массы  $\Gamma$  и толщины  $d_{эф}$  межфазного адсорбционного слоя, сформированного ассоциатами желатины с ДСН на границе с воздухом, от концентрации ДСН в водной смеси.  $C_{ж} = 0,3\%$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , pH 5,9 – 6,3, время формирования слоя 3 часа, Si – элемент МНПВО.

Влияние pH на толщину межфазных адсорбционных слоев желатины и ее ассоциатов с ПАВ на границе с воздухом и гептаном представлены на рис. 4. Макромолекулы желатины, ассоциированные с ДСН, формируют адсорбционный слой меньшей толщины по сравнению с желатиной без ПАВ во всем исследуемом диапазоне pH. В изоэлектрическом состоянии сгущение массы и толщина слоев наибольшая. Это связано с компактной конформацией полипептидной цепи в условиях электронейтральности. При введении синтетического полиэлектролита – полиакриловой кислоты происходит увеличение толщины слоя в изоэлектрическом состоянии макромолекулы желатины.

Совместное использование характеристик межфазных адсорбционных слоев (рис. 1 и 3, 2 и 4), полученных реологическими и спектроскопиче-

скими методами, позволило нормировать реологические характеристики квазидвумерных структур, отнеся их к толщинам слоев и получить реологические характеристики трехмерных структур:  $\tau_k = \tau_k^s/d_{\text{эф}}$ ;  $\eta_0 = \eta_0^s/d_{\text{эф}}$ ;  $E = E^s/d_{\text{эф}}$ . Как видно из табл. 1, введение ДСН приводит к увеличению прочности слоя желатины. Значение модуля упругости в пересчете на толщину примерно соответствует модулю упругости концентрированных гелей. При связывании  $N = (5 \cdot 10^{-5} - 3,3 \cdot 10^{-4})$  моль ДСН/г жел. наблюдаются слои с максимальной прочностью.

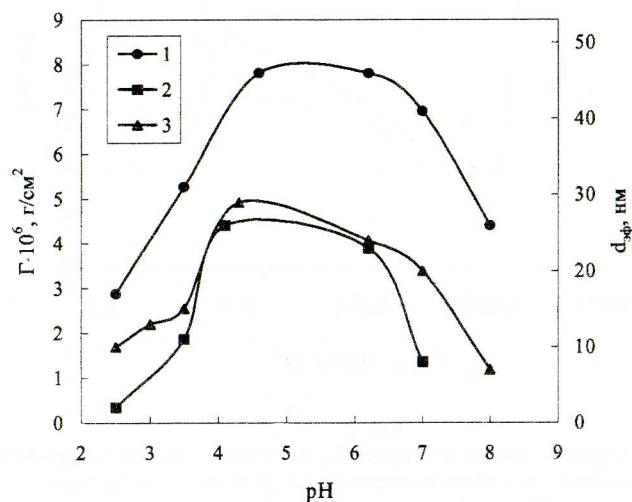


Рис. 4.

Зависимость сгущения массы  $\Gamma$  и толщины  $d_{\text{эф}}$  межфазного адсорбционного слоя желатины (1) и ассоциатов желатины с ДСН (2, 3) на границе гептаном (1, 2) и воздухом (3) от pH.  $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ,  $C_{\text{ДСН}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 22$  °С, время формирования слоя 3 часа (1, 2, 3), Si – элемент МНПВО

Максимальные значения нормированных реологических характеристик (табл. 2) для межфазного слоя при pH 4,6 (близком к ИЭТ) свидетельствуют об увеличении числа межчастичных контактов при формировании структуры в тонком слое в этих условиях. Таким образом, увеличение реологических параметров межфазных адсорбционных слоев, сформированных ассоциатом желатины с ДСН (по сути, новым ПАВ), обусловлено не возрастанием его по толщине, а возникновением дополнительных межмолекулярных связей в тонком слое, приводящих к упрочнению слоя.

Таблица 1.

Реологические характеристики ( $\tau_k$ ,  $E$ ,  $\eta_0$ ), нормированные по толщине  $d_{\text{эф}}$  межфазных адсорбционных слоев желатины и ее ассоциатов с ДСН на границе с воздухом,  $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ,  $T = 22$  °С, pH 5,9 – 6,3

$C_{\text{ДСН}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	N, моль ДСН/г жел	$d_{\text{эф}}$ , нм	$\tau_k \cdot 10^{-6}$ , Па	$E \cdot 10^{-6}$ , Па	$\eta_0 \cdot 10^{-6}$ , Па·с
0	0	43	4,9	3,5	3,5
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	57	4,3	3,7	4,4
$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	51	10,2	7,5	6,5
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	26	32,0	31,2	17,4
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	35	29,7	13,7	13,1
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	37	5,6	3,0	2,2
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	44	0,68	0,9	0,9

Таблица 2.

Реологические характеристики ( $\tau_k$ ,  $E$ ,  $\eta_0$ ), нормированные по толщине  $d_{\text{эф}}$  межфазных адсорбционных слоев желатины и ее ассоциатов с ДСН на границе с воздухом и гептаном при различных значениях pH,  $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ,  $C_{\text{ДСН}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 22$  °С

pH	$d_{\text{эф}}$ , нм	$\tau_k \cdot 10^{-6}$ , Па	$E \cdot 10^{-6}$ , Па	$\eta_0 \cdot 10^{-6}$ , Па·с
Раствор желатины/гептан				
3,5	31	-	-	0,1
4,6	46	45,6	37,1	84,8
6,1	46	8,8	6,1	17,5
Раствор ассоциата желатины с ДСН/гептан				
2,7	~2	5	200	10
3,5	11	245,5	145,5	2254,5
4,1	26	385	26,9	242,3
6,1	23	13	1,5	26,1
Раствор ассоциата желатины с ДСН /воздух				
2,5	10	40	10	50
3,0	13	76,9	146,2	46,2
3,5	15	53,3	60	33,3
6,1	24	16,7	8,3	16,7

### Поверхностное и межфазное натяжение

В работе изучали кинетику понижения поверхностного и межфазного натяжения растворов желатины и ее ассоциатов с ДСН при значениях pH от 2,7 до 7,2. Так, при введении ДСН ( $C_{\text{ДСН}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) в раствор желатины ( $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ) время достижения предельных значений поверхностного натяжения, близких к равновесным, сокращалось от 2 – 3 часов (для раствора желатины) до 20 – 120 минут в зависимости от pH. Снижение по-

верхностного натяжения лимитируется стадией адсорбции с преодолением энергетического барьера. В исследуемом диапазоне рН константа скорости установления адсорбционного равновесия  $Z$  для растворов желатины равна  $(8 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}) \text{ мин}^{-1}$ , для растворов ассоциатов желатина-ДСН  $Z = (4 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}) \text{ мин}^{-1}$ . Величина  $Z$  максимальна в изоэлектрическом состоянии макромолекулы желатины немодифицированной (рН 4,9;  $Z = 8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) и ассоциированной с ДСН (рН 3,1;  $Z = 4 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ). Для растворов желатины периоды релаксации при формировании адсорбционного слоя составляют от 4 до 15 мин, а для растворов ассоциатов низкой степени связывания ДСН желатиной ( $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел.) – от 2 до 6 мин в зависимости от рН.

На рис. 5 приведены значения равновесного поверхностного натяжения  $\sigma$  растворов желатины (кривая 1) и ее ассоциата с ДСН (кривая 2) выбранного состава при различных рН. Зависимости носят немонотонный характер с ярко выраженным минимумом в области рН изоэлектрического состояния макромолекул. В случае желатины без ПАВ  $\sigma_{\text{мин}} \approx 49,3 \text{ мН/м}$ , в случае ассоциатов  $\sigma_{\text{мин}} \approx 38,1 \text{ мН/м}$ , что значительно ниже. При изменении рН в кислую и щелочную область, поверхностное натяжение возрастает.

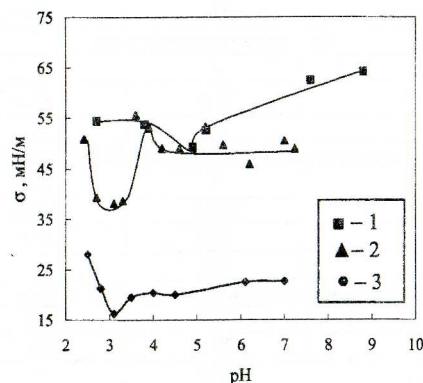


Рис. 5.

Равновесное поверхностное натяжение  $\sigma$  растворов желатины (1), равновесное поверхностное (2) и межфазное (на границе с гептаном) (3) натяжение растворов ассоциатов желатина-ДСН в зависимости от рН.  $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ,  $C_{\text{ДСН}} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$

Аналогичная зависимость получена для межфазного натяжения на границе с гептаном (рис. 5, кривая 3). В диапазоне изменений рН от 2,5 до 6,2 межфазное натяжение принимает минимальное значение при рН 3,1 (ИЭТ ассоциата), которое равно 16,2 мН/м. Это связано с максимальной

дифференциацией полярных групп ассоциата при адсорбции в условиях электронейтральности. При изменении рН на 0,4 единицы в кислую (рН 2,7) и щелочную (рН 3,5) область межфазное натяжение возрастает на 4,8 мН/м и 2,3 мН/м соответственно. Результат адсорбции при различных рН отражает появление на межфазной границе ассоциатов желатина-ПАВ различного строения, определяемого зарядом макроцепи.

Равновесное значение относительного (по отношению к чистому растворителю) снижения межфазного натяжения водного раствора ассоциата желатина-ПАВ на границе с гептаном имеет более высокое значение, чем на границе с воздухом. Так при рН 3,1  $\Delta\sigma = 34,8 \text{ мН/м}$  и  $\Delta\sigma = 16,1 \text{ мН/м}$ , соответственно. При этом наблюдается синергизм поверхностного и межфазного натяжения отдельных компонентов растворов.

### Реологические свойства пенных и эмульсионных пленок. Устойчивость пен

Стабилизирующее действие модифицированной желатины изучали, исследуя модельные системы: двусторонние пенные и эмульсионные пленки (элементы пен и эмульсий) и устойчивость пен.

На рис. 6 приведены значения предельного напряжения сдвига  $\tau_{\text{к}}^f$ , вязкости  $\eta_0^f$  и модуля упругости  $E^f$  устойчивых пенных пленок растворов ассоциатов желатины с ДСН, отличающихся степенью гидрофобности макромолекул желатины и размерами частиц.

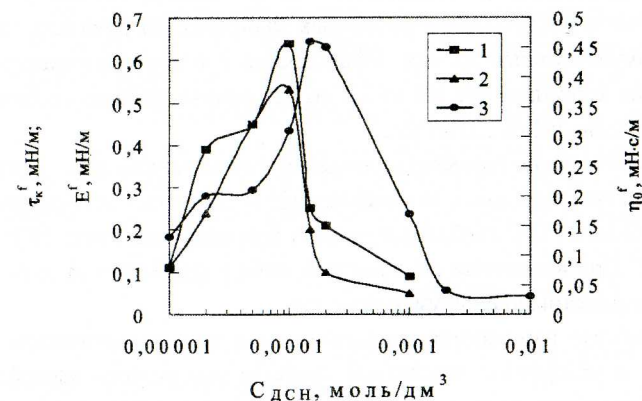


Рис. 6.

Реологические параметры пенных пленок (1 – предельное напряжение сдвига  $\tau_{\text{к}}^f$ ; 2 – модуль упругости  $E^f$ ; 3 – вязкость  $\eta_0^f$ ), образованных из смесей желатины с ДСН различного состава,  $C_{\text{ж}} = 0,3 \%$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{с}} = 0,28 \text{ мН/м}$ , время формирования пленки 1 мин.



Пленки, стабилизированные ассоциатом желатина-ДСН, обладают сдвиговой прочностью, эластичностью и высокой вязкостью. В области низких концентраций додецилсульфата натрия ( $10^{-5} - 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) при стабилизации пленки гидрофобизированными ассоциатами наблюдается повышение реологических параметров пенных пленок. Наибольшие значения достигаются при соотношении компонентов в ассоциате  $N = 3,3 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел. ( $C_{ж} = 0,3\%$ ;  $C_{ДСН} = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>). При концентрациях ДСН больших максимальной связывающей способности желатины (в объеме образуются свободные мицеллы ДСН, не связанные желатиной) пенные пленки, образованные из смесей желатины с ДСН, характеризуются отсутствием механической прочности и упругости. Они имеют малую вязкость ( $\eta_0^f \cong 10^{-3} - 10^{-2}$  мН·с/м), сравнимую по величине с вязкостью пленок, образованных из растворов ДСН без желатины. Следует отметить, что из растворов индивидуальных компонентов (желатина и ДСН) при тех же концентрациях устойчивые пленки не образуются.

Сопоставление реологических параметров двусторонних пенных пленок и стабилизирующих адсорбционных слоев позволяют установить линейную корреляцию между ними (рис. 1а и б). Рассчитанные коэффициенты корреляции равны 0,86 – 0,93.

Исследования стабилизирующих свойств ассоциата желатины с ДСН при низких степенях связывания ( $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел.) на границе с гептаном и воздухом при различных значениях рН показали, что устойчивые эмульсионные пленки наблюдаются в области изоэлектрического состояния ассоциата при рН от 2,7 до 4,5, пенные пленки – в более широком диапазоне рН от 2,0 до 8,0.

Реологические параметры пенных и эмульсионных (рис. 7) пленок изменяются немонотонно с изменением рН и достигают наибольших значений в области ИЭТ стабилизирующего ассоциата желатина-ДСН: при рН 3,0 – 3,5. При изменении рН в кислую, либо в щелочную область реологические параметры пленок уменьшаются.

Симбатно изменяются реологические и термодинамические (поверхностное и межфазное натяжение) свойства межфазного адсорбционного слоя, сформированного в тех же условиях, что подтверждает роль структурно-механического фактора в устойчивости тонких пленок высокомолекулярных ПАВ.

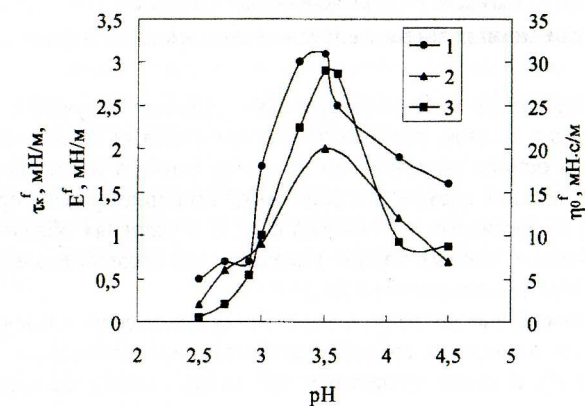


Рис. 7.

Зависимость реологических параметров (1 - предельное напряжение сдвига  $\tau_k^f$ , 2 - модуль упругости  $E^s$ , 3 - вязкость ползучести  $\eta_0^f$ ) от рН для эмульсионных (на границе с гептаном) пленок, образованных из водного раствора ассоциатов желатина-ДСН ( $C_{ж}=0,3\%$ ;  $C_{ДСН} = 2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  моль ДСН/г жел.).  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $\tau_c = 0,28$  мН/м, время формирования пленки 1 мин.

Стабилизирующие свойства ассоциата желатина-ДСН при низких степенях связывания  $N = (2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4})$  моль ДСН/г жел. ( $C_{ДСН} < 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) исследовали при образовании реальных дисперсных систем – пен в диапазоне рН 2,0 – 8,5. Устойчивость пен характеризовали константой  $k$  скорости разрушения ячеек пены. Для исследованных систем  $k = (1 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^2)$  с<sup>-1</sup>. Наибольшее стабилизирующее действие проявляется в области рН близком к изоэлектрическому состоянию макромолекул желатины, входящей в состав ассоциата. Проявляется синергизм стабилизирующего действия отдельных компонентов. Так для пены, образованной из раствора желатины ( $C_{ж} = 0,35\%$ )  $k = 1 \cdot 10^{-1}$  с<sup>-1</sup>; из раствора ДСН ( $C_{ДСН} = 7 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>)  $k = 5 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, из смеси желатины с ДСН ( $N = 2 \cdot 10^{-4}$  моль ДСН/г жел.)  $k = 1 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>.

Устойчивость пен хорошо коррелирует со структурно-реологическими параметрами двусторонних пенных пленок. Рассчитанные коэффициенты корреляции близки к единице. Эластичность и механическая прочность пленок, стабилизированных желатиной в присутствии ПАВ, увеличивает сопротивление пленок разрыву, обеспечивая агрегативную устойчивость пен.

### Применение ПАВ для интенсификации процесса очистки промстоков от белковых загрязнений методом напорной флотации

Установленные физико-химические условия получения устойчивых двухсторонних пленок, стабилизированных смесями желатина-ПАВ, были положены в основу оптимизации процесса пенного извлечения белковых веществ из водных систем. Эксперименты по пенному сепарированию желатина из ее растворов и из смесей с ДСН в условиях образования прочных устойчивых пенных пленок показали, что степень извлечения в присутствии ПАВ увеличивается с 20 до 60 %.

Для совершенствования и управления процессом извлечения белковых веществ из водных смесей разработана математическая модель процесса (рис. 8). В схеме существует три входа - исходные характеристики водной смеси перед флотацией: концентрация белка  $B_0$ , концентрация ПАВ  $P_0$ , pH среды  $H_0$  и три выхода - характеристики водной смеси после флотационного процесса извлечения белка: концентрация белка  $B_k$ , концентрация ПАВ  $P_k$ , pH среды  $H_k$ . Эти параметры (сигналы) можно контролировать в процессе работы, а значит, и использовать для совершенствования процесса в системе управления.

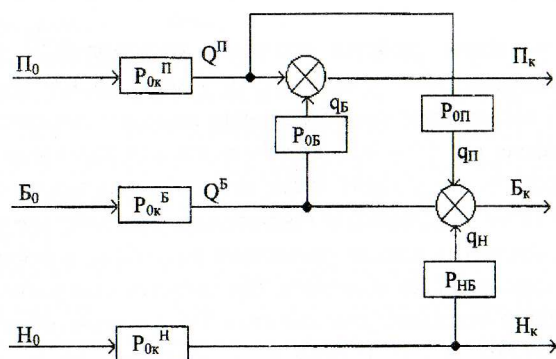


Рис. 8.

Схема концептуальной модели процесса

Для получения *математической* модели процесса проведена идентификация объекта, основываясь на этих сигналах и получены функции преобразования - передаточные функции  $P_{ок}^П$ ,  $P_{ок}^Б$ ,  $P_{ок}^Н$  сигналов  $B_0$ ,  $P_0$ ,  $H_0$  в  $B_k$ ,  $P_k$ ,  $H_k$ , соответственно, с учетом функций преобразования  $P_{оп}$ ,  $P_{об}$ ,  $P_{нб}$ , описывающих процессы взаимного влияния параметров.

Моделирование процесса проводилось при низких концентрациях ДСН, много меньших максимальной связывающей способности желатина, при условии увеличения гидрофобности макромолекулы белка. Это приводит к повышению адсорбционного концентрирования желатина в пене при флотации и степень извлечения белка увеличивается.

Для получения передаточной функции, являющейся моделью объекта, использовали специализированный математический пакет "Mathematic". Были получены модели объекта - передаточные функции между входными и выходными параметрами в виде экспоненциальных уравнений 1-го и 2-го порядка:

$$P_{ок}^П = 0,8267 + 0,177239e^{-1,67759t} - 1,00394e^{-0,296167t}$$

$$P_{ок}^Б = 211,083 - 211,083e^{-0,217198t}$$

$$P_{ок}^Н = 0,020282 - 0,20282e^{-0,522091t} \times \cos(0,269921 \cdot t) - 0,392301e^{-0,522091t} \cdot \sin(0,269921 \cdot t)$$

$$P_{оп} = 0,775399 + 9,1876 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-18181,4t} - 0,775408 \cdot e^{-0,215427t}$$

$$P_{об} = 250,906 + 0,211437 e^{-277,422t} - 251,117 \cdot e^{-0,233585t}$$

$$P_{нб} = 377,459 + 25,2971e^{-5,59996t} - 402,756 \cdot e^{-0,351734t}$$

Погрешность аппроксимации массива исходных данных экспоненциальными функциями производилась на основании расчета суммы квадратов отклонений и суммы квадратов относительных отклонений. Оценка адекватности моделей проводили методом быстрого преобразования Фурье. Данная математическая модель адекватно описывает реальный процесс извлечения белковых веществ из водных систем.

Экспериментальные исследования по совершенствованию процесса очистки сточных вод пищевой промышленности от белковых загрязнений с применением ПАВ проводились в следующем порядке:

- сточная вода обрабатывалась поверхностно-активными веществами;
- моделирование процесса флотации проводилось на модельной системе (раствор желатина) и сточной воде ОАО "Протеин" (г. Мурманск) обработанной и необработанной ПАВ;
- определяли степень извлечения белковых веществ, оценивая снижение значений ХПК и ОА в очищенной воде по сравнению с исходной (до флотации).

Моделирование процесса напорной флотации в лабораторных условиях проводилось на специально сконструированной установке. Установлено, что в результате предварительной реагентной обработки сточных вод раствором низкомолекулярных ПАВ (алкилсульфатов натрия) степень из-

влечения белковых загрязнений возрастает в среднем с 40 до 87 %. Содержание поверхностно-активных веществ в промстоке после флотации не превышает допустимых норм для сточных вод поступающих на сооружения биологической очистки. Результаты лабораторных испытаний представлены в таблице 3 и подтверждены актом промышленных испытаний.

Таблица 3.

Эффективность очистки сточных вод ОАО "Протеин" на пилотной флотационной установке с предварительным добавлением ПАВ, 6,5 – 7,5, T = 20°C

Показатели	До очистки	После очистки			
		Без ПАВ	С <sub>ПАВ</sub> , мг/л		
			АС (C=50 мг/л)	АС (C=10 мг/л)	ДСН (C=28,8 мг/л)
ХПК, мг О/л	1945 ± 50	1206 ± 50	233 ± 50	204 ± 50	584 ± 50
Степень очистки (по ХПК), %		38 ± 4	88 ± 4	89 ± 4	70 ± 4
ОА, мг/л	59 ± 1	35 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	17 ± 1
С <sub>б</sub> , мг/л	369 ± 31	221 ± 20	41 ± 3	37 ± 3	111 ± 31
Степень очистки (по С <sub>б</sub> ), %		46 ± 4	89 ± 4	90 ± 4	70 ± 4

Полученные результаты экспериментальных исследований были использованы для разработки способа совершенствования процесса извлечения белковых загрязнений из промышленных сточных вод рыбообработывающего предприятия.

С целью внедрения разработанной технологии на очистных сооружениях пищевых производств предусмотрено переоборудование участка физико-химической очистки сточных вод завода, а именно, введение в установку напорной флотации дополнительного узла реагентной обработки (рис. 9). Установка реагентной обработки включает: емкость для приготовления раствора ПАВ заданной концентрации (1); перегородчатый смеситель (для равномерного распределения реагента в объеме обрабатываемой воды) (2).

Для приготовления раствора ПАВ используется вода, прошедшая очистку на флотационной установке. Перегородчатый смеситель устанавливается перед флотационной установкой на подводящем трубопроводе.

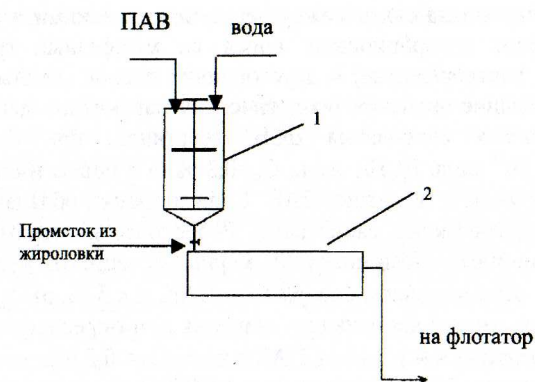


Рис. 9.

Схема установки реагентной обработки промстока раствором ПАВ (обозначения в тексте)

На основании проведенных экспериментальных исследований, результатов промышленных испытаний были разработаны: Технологический регламент на физико-химическую очистку промстоков и Исходные требования на установку реагентной обработки.

Ожидаемый экономический эффект от предотвращенного экологического ущерба в результате интенсификации процесса очистки белоксодержащих сточных вод рассчитывали на основании "Типовой методики определения экономической эффективности природоохранных мероприятий" (Гокомэкология, 1993 г.), он составит приблизительно 300 тыс. руб. в год (в ценах 2001 года).

## ВЫВОДЫ

1. Предложен способ совершенствования процесса извлечения белка из многокомпонентных систем путем использования ПАВ в результате образования устойчивых пен, стабилизированных ассоциатами белок-ПАВ.
2. Впервые определены реологические параметры пенных и эмульсионных пленок, стабилизированных ассоциатом желатины с ДСН ( $N = 6,7 \cdot 10^{-5}$  мол ДСН/г жел.), в зависимости от pH. Максимальные значения наблюдаются в изоэлектрическом состоянии ассоциата, прочность пенных пленок выше эмульсионных. Показано, что эмульсионные пленки образуются в более узком интервале pH (pH 2,7 – 4,5), чем пенные (pH 2,0 – 8,0).

3. Установлена связь между термодинамическими и реологическими свойствами адсорбционных слоев на межфазных границах (распор/воздух, распор/гептан) и двусторонних пленок (пенных, эмульсионных). Наибольшие значения реологических параметров достигаются при низких степенях связывания ДСН желатиной, при  $S_{дсн}$  до ККМ ( $N \approx (3-7) \cdot 10^5$  моль ДСН/г жел.,  $S_{*} = 0,3\%$ ) и в новом изоэлектрическом состоянии ассоциата желатина-ПАВ. Слои и пленки обладают ярко выраженными упруговязкими свойствами. Реологические параметры межфазных адсорбционных слоев интерполимерных ассоциатов желатины с ПАК (при низком относительном содержании ПАК,  $n < 5\%$ ,  $pH > 4,9$ ) на границе с гептаном имеют наибольшие значения при определенных соотношениях компонентов ( $N = 1,3 \cdot 10^2$  г ПАК/г жел.,  $S_{*} = 0,3\%$ ).

4. Методом ИК спектроскопии МНПВО рассчитаны эффективные толщины межфазных адсорбционных слоев ассоциатов желатина-ДСН и желатина-ПАК на границе с воздухом и гептаном в зависимости от состава ассоциата и pH. Установлено, что при низких степенях связывания образуются межфазные наноструктуры меньшей толщины, обладающие более высокими реологическими характеристиками, по сравнению с межфазными структурами желатины.

5. Показано, что ассоциаты желатина-ПАВ (ДСН) обладают высоким стабилизирующим действием. Определены константы скорости разрушения ячеек пены. Установлена линейная корреляция между устойчивостью пен и реологическими параметрами двусторонних пенных пленок.

6. Разработаны математические модели, адекватно описывающие процесс извлечения белка (на примере желатины) из водных систем в присутствии анионного ПАВ. Определены оптимальные параметры процесса.

7. Проведены лабораторные и опытно-промышленные испытания по извлечению белковых загрязнений из промышленных сточных вод рыбообработывающих предприятий на участке физико-химической очистки. Показано, что в результате предварительной реагентной обработки сточных вод раствором ПАВ степень извлечения возрастает в среднем с 40 до 87%.

8. Разработана и утверждена нормативная документация – Технологический регламент на физико-химическую очистку производственных сточных вод ОАО "Протейн".

9. Определены технические требования к оборудованию для аппаратурного оформления установки реагентной обработки стока раствором ПАВ.

10. Рассчитан ожидаемый экономический эффект от предотвращенного экологического ущерба в результате совершенствования процесса извлечения белковых загрязнений из промышленных сточных вод, который составит 300 тыс. руб. в год (в ценах 2001 г.).

**Основные положения диссертации изложены в следующих работах:**

- Петрова Л.А., Деркач С.Р., Коновалова И.Н., Воронько Н.Г. Влияние pH растворов на устойчивость пен. //Сб. тезисов 7-ой научно-технической конференции МГТУ. 1996. Мурманск. С. 161.
- Коновалова И.Н., Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Петрова Л.А. Физико-химические свойства эмульсий, стабилизированных ПАВ, применяемых в пищевой промышленности. //Сб. тезисов докладов IX конференции "Товарно-активные вещества и сырье для их производства". 1996. Белгород. С. 38 – 39.
- Петрова Л.А., Коновалова И.Н., Зотова К.В., Деркач С.Р., Комиссарова В.Н. Изучение устойчивости эмульсий и пен белка по времени жизни капель у плоских поверхностей раздела //Сб. тезисов 8-ой научно-технической конференции МГТУ. Часть 2. 1997. Мурманск. С. 96.
- Петрова Л.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств водных систем желатина-ПАВ //Сб. тезисов 8-ой научно-технической конференции МГТУ. Часть 2. 1997. Мурманск. С. 98.
- Derkach S., Izmailova V., Petrova L., Danilova R. Surface properties of water, gelatin surfactant systems. Emulsion film stabilization //Congress proceedings "Second world Congress on Emulsion. Volume 2. 1997. Bordeaux, France. P. 321 – 326.
- Derkach S., Zotova K., Petrova L., Konovalova I., Dukina T. Some aspects of interaction between gelatin and surfactants //Abstracts of papers of International conference "Northern Universities". Muplansk, Russia. 1997. P. 50.
- Derkach S.R., Izmailova V.N., Vezza I.G., Petrova L. Purification intensification of waste water from protein impurity by flotation //Book of abstracts of papers of International conference "Interfaces against pollution". Wageningen, the Netherlands. 1997. P. 59.
- Тарасевич Б.Н., Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Петрова Л.А. Влияние низкомолекулярных поверхностно-активных веществ на свойства межфазных адсорбционных слоев желатины на границе с воздухом //Журнал научной и прикладной фотографии. 1998. Т. 43. № 3. С. 14 – 17.
- Деркач С.Р., Измайлова В.Н., Петрова Л.А. Влияние pH на реологические свойства двусторонних пенных пленок, сформированных комплексами желатина-анионное ПАВ //Журнал научной и прикладной фотографии. 1998. Т. 43. № 2. С. 40 – 46.
- Петрова Л.А., Деркач С.Р., Тарасевич Б.Н., Воронько Н.Г. Исследование межфазных адсорбционных слоев модифицированной желатины методом ИК-спектроскопии //Сб. тезисов 9-ой научно-технической конференции МГТУ. Часть 2. Мурманск. 1998. С. 33.
- Derkach S.R., Petrova L.A., Izmailova V.N., Tarasевич B.N., Voroňko N.G. Structure and rheology of foam and emulsion films of gelatin-surfactant //Proceedings of the Fifth European Rheology Conference. Portoroz, Slovenia. 1998. P. 523 – 524.

12. Derkatch S.R., Petrova L.A., Izmailova V.N. Influence of surfactant on rheological properties of gelatin bilateral emulsion and foam films //Collection of abstracts of XIX Symposium on Rheology. Klaipeda. 1998. P. 23.

13. Derkatch S.R., Izmailova V.N., Petrova L.A., Tarasevitch B.N., Levachev S.M. Structural-mechanical factor in stability of foam and emulsion films of gelatin-surfactant //Abstracts of International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A. Rehbinder. Moscow, Russia. 1998. P. 155.

14. Derkatch S.R., Petrova L.A., Izmailova V.N., Tarasevitch B.N. Properties of emulsion films made from binary aqueous mixtures of gelatin-surfactant: the effect of concentration and pH. //Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 152. P. 189 – 197.

15. Петрова Л.А., Тарасевич Б.Н. Исследование конформационного состояния макромолекул желатины в межфазных адсорбционных слоях методом ИК-спектроскопии. //Сб. Тезисов 10-ой научно-технической конференции МГТУ. Мурманск. 1999. С. 359.

16. Петрова Л.А., Деркач С.Р., Тарасевич Б.Н., Измайлова В.Н. Межфазные адсорбционные слои бинарных водных смесей полиэлектролитов на границе с гептаном. //Сб. Тезисов 10-ой научно-технической конференции МГТУ. Мурманск. 1999. С. 379 – 380.

17. Деркач С.Р., Измайлова В.Н., Петрова Л.А., Тарасевич Б.Н. Межфазные адсорбционные слои и пленки в многокомпонентных системах, содержащих желатину //Сб. тезисов X конференции "Поверхностно-активные вещества и препараты на их основе". Белгород. 2000. С. 22 - 23.

18. Петрова Л.А., Деркач С.Р., Тарасевич Б.Н., Измайлова В.Н. Ступение массы желатины на границе раздела жидких фаз. //Сб. Тезисов 11-ой научно-технической конференции МГТУ. Мурманск. 2000. С. 445 – 446.

19. Петрова Л.А., Деркач С.Р., Рябцева М.Е., Степанова Н.В., Василевский П.Б. Интенсификация очистки сточных вод от белковых загрязнений. // МГТУ, - Мурманск 2000 - 10 с., Библиограф.: 4 назв. – (рукопись депонирована во ВНИИЭРХ 01.02.01. 1362 РХ – 201).

20. Петрова Л.А. Совершенствование процесса извлечения белков из водных систем на основе применения ПАВ. //Сб. Тезисов научно-технической конференции "Молодые ученые и аспиранты МГТУ". Мурманск. 2001. С. 328.



Спортивная 13.  
Изд. ПЛД № 54-20 от 10.06.99.  
10.07.01. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Заказ 407. Тираж 110 экз.