

## РЕГЕНЕРАЦІЯ МЕМБРАН ПІСЛЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ ЯБЛУЧНОГО СОКУ

*Досліджено вплив хімічних методів очистки на регенерацію ультрафільтраційних мембран типу УПМ-П. Підібрано найбільш ефективний хімічний реагент та умови регенерації (час обробки, температура, концентрація реагенту), які сприяють швидкій та якісній очистці мембран після ультрафільтрації яблучного соку. Визначено термін служби мембран при такому способі регенерації.*

При ультрафільтрації яблучного соку спостерігається зменшення продуктивності процесу фільтрування внаслідок утворення осаду на поверхні мембрани та часткового закупорювання її пор. З часом гелеподібний осад ущільнюється, що й спричинює значне падіння продуктивності [1, 2]. З метою підвищення ефективності проведення процесу освітлення УФ-мембрани періодично регенерують і різноманітними способами відновлюють їх функціональні властивості [3]. Найбільш універсальними, відносно простими, дешевими і такими, що найчастіше використовуються, є хімічні методи регенерації мембран [1, 3, 4]. Ефективність хімічних методів очистки мембран залежить від ряду факторів: типу і хімічної стійкості мембран, типу і структури забруднення, складу миючого розчину та умов регенерації.

Таким чином, метою даного дослідження є визначення ефективного хімічного реагенту, впливу умов процесу очистки (час обробки, температура, концентрація реагенту) на відновлювання функціональних властивостей мембран та встановлення терміну їх служби при вибраному режимі обробки.

### Умови експерименту

У дослідженні був використаний яблучний сік із сортосуміші (сортів середніх та пізніх термінів достигання) урожаю 2000 року (вміст сухих речовин — 11,4%; рН 3,4; титрована кислотність — 0,60 %).

Перед ультрафільтрацією яблучний сік обробляли ферментними препаратами пектолітичної і амілолітичної дії ( $\tau = 2$  год,  $T = 50$  °С) та сепарували. Використані були такі ферментні препарати:

- пектолітичної дії: Gammaprest LC (активність 1000 од./г; фірма ГАММА СЕМІЕ GmbH, Німеччина);
- амілолітичної дії: Gamulo 300L (активність 900 од./мл; фірма ГАММА СЕМІЕ GmbH, Німеччина).

Досліди з визначення оптимальних режимів регенерації та дезінфекції мембран проводили із використанням циліндричної мембранної комірки з перемішуванням місткістю 0,18 дм<sup>3</sup> і площею робочої поверхні мембрани 3,1 x 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup> та плоскокамерної модульної установки, що складається з 10 мембранних елементів. Робоча поверхня мембран кожного елемента — 1,2 x 10<sup>-2</sup> м<sup>2</sup>, загальна площа мембран — 12 x 10<sup>-2</sup> м<sup>2</sup>; лінійна швидкість потоку соку над мембраною — 1 м/с. Забруднення мембрани фіксували за результатами УФ яблучного соку до моменту, коли відношення величин фільтрату і початкового соку досягала 0,5. Мембрани після ультрафільтрації яблучного соку регенерували у чотири етапи:

I етап: регенерація мембран окремо одним із хімічних реагентів у циліндричній комірці при однакових режимах обробки (температура 50 °С, час обробки — 15 хв.) і вибір кращих варіантів.

II етап: підбір оптимальних режимів обробки реагентом, вибраним раніше;

III етап: перевірка вибраного режиму на плоскокамерній установці;

IV етап: визначення впливу даного реагенту на зміну функціональних властивостей мембрани з часом.

Кожний етап регенерації мав такі фази: УФ соку; промивання мембрани і установки дистильованою водою; очищення реактивом; промивання водою. Мембрани, забруднені яблучним соком, очищували за допомогою хімічних речовин та режимів, наведених у табл. 1.

За критерій ступеня очистки мембрани була прийнята величина проникності мембрани при пропусканні дистильованої води при  $T = 20$  °С під тиском 0,2 МПа. Ефективність очищення (Е) визначали за формулою:

$$E = [(Q^2 - Q^1)/(Q^n - Q^1)] \times 100, \quad (1)$$

де Е — ефективність процесу регенерації і дезінфекції мембрани, %;  $Q^n$  — проникність невикор-

ристаної (нової) мембрани,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ;  $Q^1$  — проникність мембрани після УФ,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ;  $Q^2$  — проникність мембрани після регенерації і дезинфекції,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ .

Термін служби мембран визначали за формулою:

$$B = \tau_k / \tau_{р.д.}, \quad (2)$$

де  $B$  — термін служби мембрани, років;  $\tau_k$  — час контакту регенеруючих і дезинфікуючих розчинів з мембраною, год;  $\tau_{р.д.}$  — час процесу регенерації і дезинфекції, год.

Відсутність хлору в промивних водах після регенерації і дезинфекції мембран перевіряли якісною реакцією з  $\text{AgNO}_3$ .

Таблиця 1. Дози хімічних речовин та режими регенерації мембран після УФ яблучного соку

Реагент	Концентрація, %	Температура, °C	Час промивання, хв.
Шавлева кислота	1,0	50	15
Лимонна кислота	1,0	50	15
$\text{HNO}_3$	0,5	50	15
$\text{HCl}$	0,5	50	15
$\text{NaOCl}$	0,08	50	15
$\text{NaOH}$	2,0	50	15
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,3	50	15
Gammazym CPL (фірма GAMMA CHEMIE GmbH, Німеччина)	0,1	50	15

### Результати та їх обговорення

Результати досліджень ряду авторів [5, 6] свідчать, що основна маса осаду на поверхні мембрани після УФ яблучного соку складається з високомолекулярних речовин (білки, поліцукри) та поліфенолів, тому в досліді ми використовували реактиви, які руйнують структури цих речовин: шавлеву кислоту, лимонну кислоту,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ , Gammazym CPL — ферментний препарат, призначений для очистки мікрофільтраційних, ультрафільтраційних та зворотноосмотичних мембран. Концентрації речовин було вибрано з урахуванням даних, отриманих у результаті літературного пошуку.

Умови та результати дослідів I етапу представлено в табл. 2. Наведені величини  $E$  — середні з трьох повторностей.

Аналізуючи дані табл. 2, можна побачити, що за рівних умов регенерації (час, температура) найефективнішим виявився гіпохлорид натрію, який відновив проникність мембрани на 73,8 %. Зважаючи на те, що цей реагент має також і дезинфекційний ефект, ми для подальших досліджень вибрали саме його.

Таблиця 2. Ефективність регенерації мембрани УПМ-П різними хімічними речовинами після УФ яблучного соку

Реагент	Концентрація, %	Температура, °C	Час промивання, хв.	$E$ , %
Шавлева кислота	1,0	50	15	9,1
Лимонна кислота	1,0	50	15	15,9
$\text{HNO}_3$	0,5	50	15	11,0
$\text{HCl}$	0,5	50	15	3,8
$\text{NaOCl}$	0,08	50	15	73,8
$\text{NaOH}$	2,0	50	15	44,5
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,3	50	15	18,4
Gammazym CPL	0,1	50	15	17,6

Наступним етапом нашої роботи був підбір найбільш ефективних параметрів регенерації (час обробки, температура, концентрація реагенту) мембрани УПМ-П після ультрафільтрації яблучного соку. Результати цих досліджень зображено на рис. 1–3. Аналізуючи отримані дані, бачимо, що 100 % відновлення функціональних властивостей мембрани забезпечують такі режими:

- 1)  $p = 0,2$  МПа,  $T = 50$  °C,  $c = 0,08$  %,  $\tau = 25$  хв;
- 2)  $p = 0,2$  МПа,  $T = 60$  °C,  $c = 0,08$  %,  $\tau = 15$  хв;
- 3)  $p = 0,2$  МПа,  $T = 50$  °C,  $c = 0,1$  %,  $\tau = 15$  хв.

Однак, враховуючи той факт, що при регенерації мембран хімічними методами виникає ймовірність їх деструкції під впливом окисників (хлору, озону та ін.) [7], ми вважаємо недоцільним збільшувати концентрацію  $\text{NaOCl}$  до 0,1 %. Тому, спираючись на отримані результати, вибираємо 2-й режим регенерації:

$$p = 0,2 \text{ МПа}, T = 60 \text{ °C}, c = 0,08 \text{ \%}, \tau = 15 \text{ хв.}$$

При перевірці цього режиму на плоскокамерній установці встановлено, що він потребує деякої корекції в бік збільшення часу обробки. Цей факт

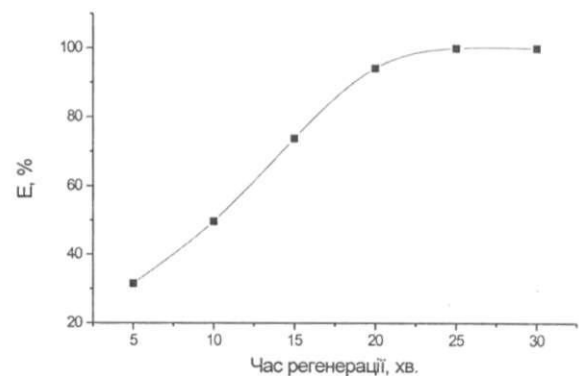


Рис. 1. Вплив часу обробки на регенерацію мембрани УПМ-П  $\text{NaOCl}$  після УФ яблучного соку;  $p = 0,2$  МПа,  $T = 50$  °C,  $c = 0,08$  %

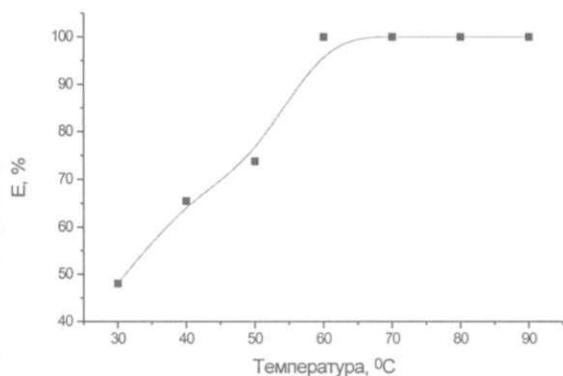


Рис. 2. Вплив температури розчину NaOCl на регенерацію мембрани УПМ-П після УФ яблучного соку;  $p = 0,2$  МПа,  $c = 0,08$  %,  $\tau = 15$  хв

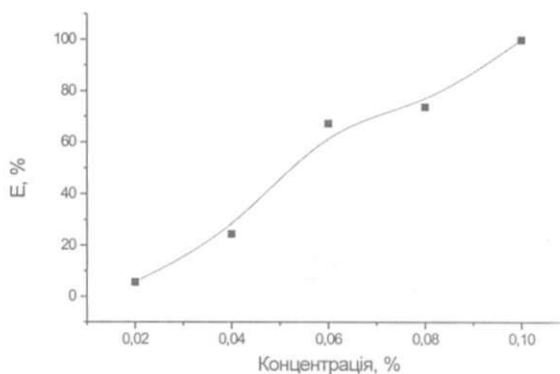


Рис. 3. Вплив концентрації NaOCl на регенерацію мембрани УПМ-П після УФ яблучного соку;  $p = 0,2$  МПа,  $T = 50$  °C,  $\tau = 15$  хв

Таблиця 3. Вплив регенерації на зміну функціональних властивостей мембрани УПМ-П

Реагент	Концентрація, %	Час обробки, діб	Проникність мембрани, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$		Зменшення проникності, %	Термін служби мембрани, років
			початкова	кінцева		
NaOCl	0,08	7	387,1	387,1	0	0,83
NaOCl	0,08	14	387,1	387,1	0	
NaOCl	0,08	21	387,1	387,1	0	
NaOCl	0,08	28	387,1	290,3	25	

узгоджується з результатами, отриманими іншими дослідниками, які вказують на вплив конструкційних особливостей апарату на режим регенерації. Таким чином, обрано такий режим регенерації:  $p = 0,2$  МПа,  $T = 60$  °C,  $c = 0,08$  %,  $\tau = 45$  хв.

Останнім етапом цих досліджень було визначення впливу розчину гіпохлориду натрію на зміну функціональних властивостей мембрани із часом та прогнозування терміну служби мембран. Для проведення цих досліджень мембрану УПМ-П помістили у розчин NaOCl концентрацією 0,08 % і через кожні 7 днів протягом місяця перевіряли її проникність за дистильованою водою (табл. 3). Отримані результати засвідчили, що за місяць контакту з реагентом проникність мембрани УПМ-П зменшилася на 25 %. Розрахунок терміну служби мембрани показав, що при такому режимі регене-

рації мембрана може служити протягом 0,83 року, що достатньо для її використання впродовж усього сезону переробки яблук.

### Висновки

Проаналізувавши отримані нами результати і результати досліджень інших авторів, можна зробити висновок, що спосіб очистки в цілому вибирається для кожного конкретного випадку з урахуванням хімічного складу соку, осаду, який утворюється на поверхні мембрани, хімічної і термічної стійкості мембран та конструкційних особливостей установки. Кожний із запропонованих способів очистки може застосовуватися лише після проведення пробних випробувань на даному підприємстві з використанням наявного в них обладнання.

1. Седякина Т. В. Осветление яблочного сока методом ультрафильтрации: Дис. канд. техн. наук: 05.18.12.— М., 1989.— 252 с.
2. Гиляль С. Разработка дезинфицирующих составов, режимов регенерации ультрафильтрационных мембран при осветлении фруктовых соков: Дис. канд. техн. наук: 05.18.13.— Одесса, 1991.— 233 с.
3. Седякина Т. В. Осветление вина ультрафильтрацией // Обз. инф. сер. 28 НИИ инф. и техн.-эконом. исслед. пищ. пром-сти.— 1995.— № 2.— С. 1—36.
4. Kulkarni S. S., Funk E. W., Li N. N. Hydrocarbon separation with polymer membranes//AIChE Symp. Ser.— 1986.— Vol. 83.— N 250.— P. 78—84.
5. Корыстельева Н. Н., Юрченко В. Н., Троян З. А. Характеристика осадка на ультрафильтрационных мембранах при осветлении сока // Пищ. пром-сть.— 1989.— № 9.— С. 37—38.
6. Чагаровский А. П. Ультрафильтрационное осветление яблочного и виноградного соков // Изв. ВУЗов. Пищевая технология.— 1988.— № 4.— С. 92—96.
7. Crores G. F., Jacangelo J. G., Anselme C., Laine J. M. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling // J. Memb. Sci.— 1997.— Vol. 124.— N 1.— P. 63—76.

*Gunko S. N., Bryk M. T., Lukanin A. S., Nigmatullin R. R.*

## REGENERATION OF MEMBRANES AFTER ULTRAFILTRATION OF APPLE JUICE

*The influence of chemical methods of clearing on regeneration ultrafiltration of a membrane of a type UPM-P is investigated. Most effective are picked up chemical substance and condition of regeneration (time of processing, temperature, concentration substance), which assist fast and qualitative clearing of membranes after a ultrafiltration of apple juice. Service life of membranes is determined at such way of regeneration.*

УДК 621.359.7

*Мищук Н. О., Вербич С. В., Брик М. Т.*

## ВПЛИВ ІМПУЛЬСНОГО РЕЖИМУ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

*Проведено теоретичний аналіз нестационарної концентраційної поляризації мембран. Досліджено знесолення і транспорт крізь катіонообмінну мембрану МК-40 одно- та двозарядних йонів у стаціонарному та імпульсному режимах з фіксованою напругою. Встановлено основні закономірності зміни рН й електропровідності знесоленого розчину, а також концентрацій одно- та двозарядних йонів залежно від швидкості потоку розчину, напруги, частоти і шпаруватості імпульсів.*

### Вступ

Зміна концентрації йонів поблизу міжфазової границі мембрана/розчин (концентраційна поляризація мембранної системи) відіграє вирішальну роль у електромембранних процесах. Звичайно поляризаційні процеси, зокрема в сильних електричних полях, досліджуються при заданому струмі або напрузі, тобто в стаціонарному режимі. Але наукових праць, присвячених нестационарним процесам на йонообмінних матеріалах, небагато. Це дослідження поляризації мембран при лінійно зростаючому і періодичному струмі [1–3], вивчення перехідних процесів на мембранах в умовах електродіалізу [4] і електрофільтрування [5], використання періодичного режиму в цих процесах з метою запобігання осадоутворення на мембранах [6–8] та йонітах [9], а також експериментальне дослідження розподілу одно- та двозарядних йонів в імпульсному струмовому режимі [10].

Кілька років тому було зроблено спробу теоретично проаналізувати нестационарні процеси в шарках Нернста при подаванні на мембрану П-подібних імпульсів напруги або струму [11], було також висловлено припущення про можливість використання періодичного режиму для послаблення концентраційної поляризації і посилення знесолення, згодом potwierdжене експериментально [12, 13]. Однак при цьому ступінь знесолення контролювався лише за показниками електропровідності, що може бути достатнім тільки для якісного potwierдження правильності висловленої ідеї. Для детальнішого аналізу змін, що відбуваються, необхідно контролювати величину рН у системі, а також перенесення конкретних йонів, особливо при знесоленні дво- або багатоконпонентних розчинів. Проведення вищевказаних досліджень і є предметом цієї праці.