

УДК 663.316:067.38

Гунько С. М., Брик М. Т., Луканін О. С., Нігматуллін Р. Р.

## РЕГЕНЕРАЦІЯ МЕМБРАН ПІСЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЯБЛУЧНОГО СОКУ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ

*У статті досліджено процес регенерації гідрофобних мікрофільтраційних мембран типу МФФК-3 після їх використання для концентрування яблучного соку методом контактної мембранної дистиляції за допомогою хімічних реагентів. Установлено, що найбільш оптимальним способом відновлення мембран є обробка за допомогою розчину ферментного препарату Gamtagut CPL. Визначено оптимальні параметри регенерації мембран за допомогою цього реагенту (концентрацію реагенту, температуру в холодній та гарячій камерах, час обробки, швидкість потоку).*

© Гунько С. М., Брик М. Т., Луканін О. С., Нігматуллін Р. Р., 2003

При проведенні концентрування яблучного соку методом мембранної дистиляції (МД) відбувається забруднення поверхні мембран, що знижує продуктивність процесу, тому виникає потреба в періодичній регенерації мембран [1]. Унаслідок специфічності процесу МД методи регенерації (механічні, гідродинамічні, фізичні, хімічні), які використовуються для мікро- та ультрафільтраційних мембран, не можуть бути автоматично перенесені на цей процес. Це пояснюється тим, що при проведенні процесу мембранної дистиляції яблучного соку через пори мембрани транспортується лише летка фаза (пара, ароматичні речовини і т. п.) на відміну від мікрофільтрації, ультрафільтрації та зворотного осмосу, де через пори проходить потік рідини. У результаті не виникає закупорювання всередині пор, а відбувається лише незначне висаджування розчинених речовин соку на поверхні мембрани. Осад, висаджений на мембрані, взаємодіє із компонентами соку і з часом формує на ній пухкий шар, який, на відміну від інших мембранних технологій (МФ, УФ, ЗО), не досить щільно зчеплений із її поверхнею. Слід також врахувати, що поверхня мембран для МД гідрофобна і вже навіть при тривалому контакті із звичайною водою (до 72 год.) відбуваються зміни її морфологічних властивостей (проникність, діаметр пор) [2]. Тому при виборі способу регенерації необхідно зменшити до мінімуму дію факторів, які впливають на гідрофобні властивості мембрани.

Метою даної роботи було дослідження процесу регенерації гідрофобних мікрофільтраційних мембран типу МФФК-3 після їх використання для концентрування яблучного соку методом контактної мембранної дистиляції за допомогою хімічних реагентів.

### Умови експерименту

Регенерацію мембран після МД-концентрування проводили з використанням хімічних речовин та режимів, які наведено в табл. 1.

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

Реагент	Концентрація, %	Температура, °С	Час обробки, ХВ
Щавлева кислота	1,0	50	20
Лимонна кислота	1,0	50	20
HNO <sub>3</sub>	0,5	50	20
HCl	0,5	50	20
NaOH	0,5	50	20
NaOCl	0,04	50	20
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0Д	50	20
Gammazym CPL	0,1	50	20

Забруднення мембрани фіксували за результатами концентрування яблучного соку методом МД до концентрації 60 % сухих речовин. Роботи з регенерації мембран після МД яблучного соку склалися з двох етапів:

I етап: проведення регенерації мембран хімічними реагентами, наведеними в табл. 1, при однакових режимах обробки (температура 50 °С, час обробки - 20 ХВ) і вибір кращих варіантів;

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

Кожен етап регенерації складався з таких фаз: МД соку до 60 % сухих речовин; промивка мембрани та установки дистильованою водою; очистка реактивом; промивка водою.

За критерій ступеня очистки мембрани було прийнято величину проникності мембрани при випарюванні через неї дистильованої води при  $T_{пк.} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{х.к.} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  і швидкості потоку 0,812 м/с. Ефективність очистки (Е) визначали за формулою:

$$E = [(Q_2 - Q_1) / (Q_n - Q_1)] \cdot 100,$$

де Е - ефективність процесу регенерації мембрани, %;  $Q_2$  - проникність мембрани після регенерації,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ;  $Q_1$  - проникність мембрани після МД,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ;  $Q_n$  - проникність невикористаної (нової) мембрани,  $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ .

Процес мембранної дистиляції проводили з використанням лабораторної мембранної комірки проточного типу УМ-0,2 із площею робочої поверхні мембрани  $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  і вертикальним розміщенням мембрани. Циркуляцію розчинів по контурах (гаряча напівкомірка/резервуар із початковим розчином і холодна напівкомірка/приймальний резервуар) здійснювали за допомогою перистальтичного насосу при об'ємному потоці  $1,6 \times 10^{-3} \text{ дм}^3/\text{с}$ . Швидкість соку в камерах варіювали в межах 0,38-0,81 м/с. Температуру гарячої камери ( $T_{з.к.}$ ) змінювали в межах 50-70 °С, а температуру холодної камери ( $T_{х.к.}$ ) - 10-30 °С. Задану температуру початкового розчину забезпечували термостатуванням колби з початковим розчином, а необхідна температура розчину в приймальному контурі встановлювалася при його проходженні через скляні холодильники з холодною водою ( $23 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), теплою водою ( $33 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і водою з кріостату ( $13 \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Для концентрування соку було використано гідрофобну мікрофільтраційну мембрану з кополімеру виніліденфториду з тетрафторетиленом на поліпропіленовій підкладці типу МФФК-3 (м. Владимир, НВО «Полімерсинтез», Російська Федерація).

### Результати та їх обговорення

Найбільш різноманітними, відносно простими й дешевими є хімічні методи регенерації мембран. Однак при використанні цих методів для МД-мембран на їхній гідрофобній поверхні можуть утворюватися гідрофільні ділянки, що з часом призведе до зміни властивостей мембрани і, як результат, непридатності її використання для процесу МД. Тому в дослідженнях ми вибрали мінімальні концентрації реагентів та м'які режими обробки для регенерації. Для регенерації мембрани МФФК-3 використовували розчини: лимонної, шавлевої кислоти, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOCl, ферментного препарату Gammazym CPL, який призначений для очистки мікрофільтраційних, ультрафільтраційних та зворотньоосмотичних мембран.

Результати проведених досліджень наведено в табл. 2.

**Таблиця 2. Ефективність регенерації мембрани МФФК-3 різними хімічними речовинами при лінійній швидкості руху реагенту вздовж мембрани 0,81 м/с**

Реагент	Концентрація, %	F <sub>1</sub> <sup>*</sup> , °C	T <sub>х</sub> <sup>...</sup> , °C	Час обробки, ХВ	E, %
Шавлева кислота	1,0	50	20	20	100
Лимонна кислота	1,0	50	20	20	100
HNO <sub>3</sub>	0,5	50	20	20	100
HCl	0,5	50	20	20	95,2
NaOH	0,5	50	20	20	84,6
NaOCl	0,04	50	20	20	46,7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1	50	20	20	98,9
Gammazym CPL	0,1	50	20	20	100

При однакових умовах регенерації найгірший результат відновлення мембран отримано при обробці 0,04 %-м розчином NaOCl - 46,7 %. Це пояснюється тим, що при контакті мембрани з реагентом, який є активним окислювачем, на її поверхні виникають гідрофільні ділянки, через які рідина проникає на інший бік, як конвективний потік при мікрофільтрації. За рахунок того, що тиск в гарячій і холодній камері майже однаковий, потік рідини через ці ділянки мембрани досить малий. У результаті відбувається падіння продуктивності процесу МД унаслідок зменшення площі випаровування. Відновлення мембраною своїх властивостей на 84,6 % отримано після обробки 0,5 %-м розчином NaOH. Це пояснюється тим, що NaOH є поверхнево-активною речовиною. Поверхнево-активні речовини, як

відомо, зменшують кут змочування мембрани, що й викликає падіння продуктивності процесу МД. В усіх інших випадках обробка мембрани протягом 20 ХВ при температурі 50 °C приводить практично до 100 %-го відновлення властивостей мембрани. Дещо менший ступінь відновлення мембрани - 95,2 % при обробці 0,5 %-м розчином HCl пояснюється тим самим, що й у випадку з NaOCl. Відмінність полягає лише в тому, що соляна кислота не такий сильний окислювач, як гіпохлорид натрію. Незважаючи на те що 100 %-й результат отримано при обробці різноманітними реагентами, на нашу думку, найбільш оптимальною є обробка ферментним препаратом Gammazym CPL. Це твердження ґрунтується на тому, що з часом на поверхні гідрофобної мембрани будуть утворюватися гідрофільні ділянки, які при збільшенні їх до певного значення призведуть до зміни її властивостей і, як результат, непридатності для процесу МД. Використання для регенерації будь-яких хімічних реагентів (навіть у малих кількостях і при м'яких режимах обробки) тільки прискорить ці процеси [3].

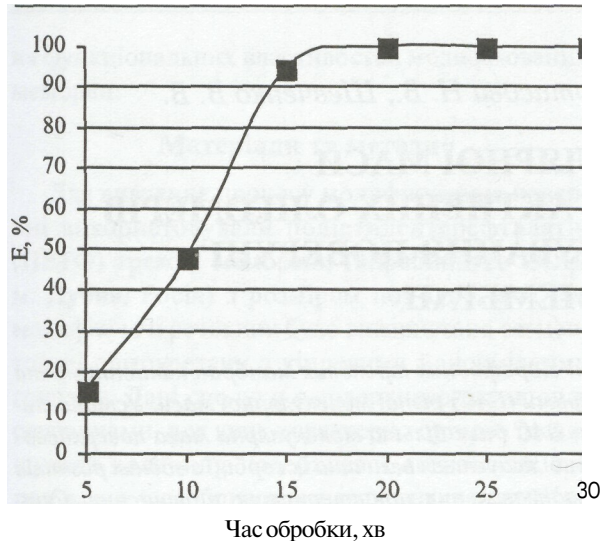
Далі визначали оптимальні параметри регенерації (температура, концентрація реагенту, час обробки, швидкість у каналах мембранної комірки) для реагенту, який було вибрано на попередньому етапі досліджень.

У результаті було встановлено, що недоцільно зменшувати або збільшувати температуру в гарячій камері. Температура 50 °C є оптимальною для ферментного препарату Gammazym CPL. Підвищення температури більше цього значення призводило до денатурації білкових компонентів препарату, а зниження уповільнює його активність, що в обох випадках негативно позначалося на продуктивності регенерації мембран.

Було встановлено, що оптимальною температурою в холодній камері є 20 °C. За рахунок теплопередачі через мембрану її збільшення приводить до підвищення, а зменшення - до падіння температури в гарячій камері. І перше, і друге знижує продуктивність процесу регенерації.

Концентрація ферментного препарату Gammazym CPL 0,1 % є також оптимальною, її зменшення уповільнює процес відновлення мембрани, а збільшення є недоцільним, оскільки це потягне зростання собівартості концентрату.

Визначення оптимального часу обробки дає змогу встановити, що регенерація мембрани протягом перших 15-20 ХВ дозволяє відновити проникність мембрани (рисунок), тому збільшувати час обробки недоцільно.



**Рисунок.** Вплив часу обробки на регенерацію мембрани МФФК-3 ферментним препаратом Gamazum CPL:  $T_{гк} = 50^{\circ}\text{C}$ ;  $\Gamma_{к} = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $c = 0,1\%$ ;  $F = 0,812\text{ м/с}$

Збільшення турбулізації потоків у каналах мембранного апарату підвищує продуктивність процесу МД [4, 5]. Тому, очевидно, збільшення лінійної швидкості руху реагенту вздовж мембрани сприятиме процесу її регенерації. Для перевірки цього було проведено регенерацію мембрани

1. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией: Обзор, инф. // Ю. И. Дытнерский., И. Р. Быков, А. А. Аюбян, А. А. Сmealов, Б. Р. Цоколаев - М.: НИИТЭХНИХИМ, 1989.- 48 с.
2. Barbe A. M., Hogan P. A., Johnson R. A. Surface morphology changes during initial usage of hydrophobic, microporous polypropylene membranes // J. Membr. Sci.- 2000.- V. 172.- P. 149-156.

МФФК-3 при швидкостях руху ферментного препарату Gamazum CPL: 0,38; 0,58 і 0,81 м/с. У результаті встановлено, що зменшення лінійної швидкості до значень 0,38 і 0,58 м/с уповільнює процес відновлення мембрани. Тому було вибрано максимальну швидкість 0,81 м/с, якої дає змогу досягнути наша МД-установка, хоча це її значення не є оптимальним.

мікрофільтраційних мембран типу МФФК-3 після концентрування яблучного соку за допомогою хімічних реагентів.

Визначено, що найбільш оптимальною є регенерація мембран після концентрування яблучного соку методом МД за допомогою 0,1 %-го розчину ферментного препарату Gamazum CPL при  $T_{гк} = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{гк} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $V = 0,812\text{ м/с}$  протягом 20 ХВ. Такий спосіб обробки дає змогу найповніше зберегти гідрофобні властивості мембран, що сприяє збільшенню часу їх експлуатації та збереженню високої продуктивності процесу концентрування яблучного соку методом мембранної дистиляції.

3. Kama J., Hirai T., Kamada K. Solvent induced morphological change of microporous hollow fibre membranes // J. Membr. Sci.- 1992- V. 70.-P. 217-223.
4. Lagana F., Barbieri G. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments // J. Membr. Sci.- V. 166, №1.-2000.-P. 1-11.
5. Gostoli C., Sarti G. C. In Synth. Polym. Membr. (Proc. 29\* Microsymp. Macromol., Prague, 1986).-Berlin; New York, 1987-P. 515.

S. Gunko, M. Bryk, A. Lukanin, R. Nigmatullin

## CONCENTRATION OF APPLE JUICE BY A METHOD MEMBRANE DISTILLATION

*Is investigated concentration of apple juice by a method contact membrane distillation. The influence of accommodation of membranes in relation to hot and cold cell and in a field offerees of terrestrial gravitation on productivity of process concentration is established. The dependence of productivity membrane distillation from its basic technological parameters (temperature in hot and cold cell, speed to a flow to juice in channels membrane of the device) is determined.*