

Міністерство освіти України
Український державний університет
харчових технологій



На правах рукопису

УДК 664.08:664:51-7

ГУДАЛИК
Валерій Михайлович

КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ
БІОПОЛІМЕРІВ ХАРЧОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ
УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЄЮ

Спеціальність 05.18.12 - "Процеси та апарати
харчових виробництв"

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

46.33.735
Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українському державному університеті харчових технологій.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор,
академік УААН
ГУЛИЙ І.С.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
БУЛЯНДРА О.Ф.

доктор хімічних наук, професор
БРИК М.Т.

доктор технічних наук, професор
ПІТАНГІЄВ В.О.

Провідна організація: Технологічний інститут молока та м'яса
УААН, м.Київ.

Захист дисертації відбудеться листопада 1996 р. о 14 год
на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д 01.15.04 Українсь-
кого державного університету харчових технологій за адресою:
252601, м. Київ - 33, ДСП, вул. Володимирська, 68, корпус А,
ауд. А-311.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського
державного університету харчових технологій.

Автореферат розіслано " 4 " листопада 1996 р.

Секретар спеціалізованої
вченої Ради, кандидат
технічних наук, доцент



В.Л.ЗАВ'ЯЛОВ

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760071 (L)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Дисертаційна робота присвячена розробці нових ефективних процесів концентрування та очищення термолабільних біополімерів харчового призначення, таких як ферменти, застосовані в харчовій промисловості, желатини і молочні сироваточні білки методом ультрафільтрації крізь напівпроникні полімерні мембрани. Такий науково-технічний напрямок сьогодні визначає технічний прогрес в харчовій, мікробіологічній, хімічній та інших галузях промисловості, сприяє збереженню якості продуктів та зниженню витрат на їх виробництво.

Мета роботи полягає в подальшій розробці та удосконаленні методів дослідження процесів масообміну в мембранних напірних каналах, розробці на їх основі ефективних технологій одержання харчових та мікробіологічних продуктів із застосуванням методу ультрафільтрації, нової мембранної апаратури, сучасних методів розрахунку та прогнозування режимів її експлуатації.

Наукова новизна. Вперше показано, що варіаційні методи можуть бути застосовані для знаходження розв'язків суттєво нелінійних задач мембранної під тиском технології.

Створено метод визначальної апроксимації як модифікацію методу Бубнова-Гальоркіна для чисельно - аналітичного розв'язання одно- і двовимірних нестационарних і квазістационарних задач; розроблено конструкції поля концентрацій в напірних мембранних каналах.

Для побудови математичних моделей процесів концентрування і очищення розчинів біополімерів харчового призначення ультрафільтрацією відпрацьовані методика і вперше виміряно осмотичний тиск і коефіцієнт взаємодифузії розчинів різних видів желатинів залежно від їх концентрації; виміряно також коефіцієнти кінематичної в'язкості і густина розчинів деяких ферментних препаратів харчового призначення і желатинів.

За розробленими математичними моделями виконано розрахунки процесів концентрування і очищення розчинів біополімерів харчового призначення та їх прогнозування. Визначено коефіцієнти масовіддачі і коефіцієнти проникності полімерних мембран в щільному і капілярному (ламінарний режим) та трубчастому (турбулентний режим) напірних каналах, а також дійсну і уявну селективності полімерних мембран на основі ацетатів целюлози, полівінілхлориду, полісульфону, поліаміду і фторопласту в процесі ультрафільтрації розчинів біополімерів харчового призначення.

ДНБ ім. Г. С. Сковороди
АН України

З метою розробки технології регенерації полімерних мембран вивчено ефективність гідролізу макромолекул, які затримуються мембраною, кислотами, лугами і ферментними препаратами.

Достовірність роботи. Достовірність одержаних результатів, наукових положень і висновків забезпечено застосуванням сучасних методів досліджень і апаратури, засобів обчислювальної техніки і методів обробки результатів експериментів. Вона підтверджена також достатньою для інженерної практики точністю розрахунків за математичними моделями, лабораторними і промисловими випробуваннями розробленої апаратури і технології. Оцінка експлуатаційних показників ультрафільтраційних установок проводилась в дослідно-промислових та промислових умовах.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. Результати наукових досліджень, одержані в дисертації, застосовано на практиці та використано при розробці:

- досконаліших методів розрахунку процесів і апаратури для розділення біополімерів харчового призначення методом ультрафільтрації;
- нових конструкцій мембранних модулів і установок на основі плоских, трубчастих і капілярних ультрафільтраційних елементів;
- нових ефективних технологій концентрування та очищення ферментів харчового призначення і желатинів;
- ефективних регенерувальних композицій для відновлення проникності та селективних властивостей полімерних мембран у процесах ультрафільтрації біополімерів харчового призначення.

Розроблені в дисертаційній роботі математичні моделі були використані при розрахунках технологічних процесів концентрування і очищення розчину молокозсідного ферментного препарату Руссулін і розчину ферментного препарату лужної протеази, процесів концентрування різних видів желатинів і процесу виділення білків із сирної сироватки.

Вузол перетоку за а.с. № 695018 був використаний Інститутом ВДНХ при розробці зворотноосмотичного апарату для очищення стічних вод від хлорбензолу. Економічний ефект від впровадження розробки на Чорноріччинському хімічному комбінаті становив 328,7 тис.крб. На основі цього вузла була розроблена установка УФН-12/10 з апаратом, який складався з 80-ти круглих фільтрувальних елементів з поверхнею мембран $0,15\text{м}^2$ кожн. Економічний ефект від впровадження цієї установки в технології одержання молокозсідного ферментного пре-

парату Руссулін (а.с. № 883174) на Ефремівському біохімічному заводі становив 79,6 тис.крб.на тону препарату.

На базі модулів МТМ з трубчастими фільтрувальними елементами марки БТУ-0,5/2-Фі розроблено установки УМТ з циркуляційним контуром, який складається з двох, трьох або чотирьох модулів (залежно від продукту і технології його концентрування). Установку УМТ-10 було впроваджено у виробництво харчового і фотографічного желатинів (патент Російської Федерації № 2025476 і позитивне рішення на видачу патенту України за заявою № 95290031 від 22.09.95) на Казанському желатиновому заводі "Полімерфото". Економічний ефект від її експлуатації з 1.04.91 р. по 1.04.92 р. при виробництві желатину харчового становив 211,4, фотографічного - 43,9 тис. крб.

Пілотні установки УОМ-1/60П і УФ-1/80П з капілярними фільтрувальними елементами УВА-200 і УРТА-1,5 були випробувані в процесі одержання спеціальних видів желатину і розділення сирної сироватки на КММЗ № 2 та рекомендовані для відпрацювання відповідних технологій і напрацювання дослідних партій продуктів. Установка УФ-1/80П експлуатується в пілотному режимі на АТ "Талактон" (м.Київ).

Наукові й практичні результати, відображені в дисертації, увійшли в навчально-методичну літературу УДУХТ, а також у нормативно-технічну документацію на нові види техніки і технології харчових і мікробіологічних виробництв підприємств України та Російської Федерації.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались на III-V Всесоюзних конференціях з мембранних методів розділення сумішей (1981-1991 рр.), I-IX Українських республіканських семінарах з мембран і мембранних технологій (1984-1994 рр.), I-III Республіканських конференціях з мембран і мембранних технологій (м. Київ, 1987 р., 1991 р., 1995 р.), Першому Всесвітньому конгресі з мембран і мембранних процесів (м.Токіо, 1987 р.), 29-му мікросимпозіумі з макромолекул (м.Прага, 1986 р.), у 2-ій і 9-ій Літніх школах Європейського товариства з науки про мембрани і мембранні технології (м. Гданськ, 1988 р. і м.Звенигород, 1991 р.), на IV Симпозіумі соціалістичних країн з біотехнології (м.Варна, 1986 р.), Всеукраїнських науково-технічних конференціях "Розробка та впровадження нових технологій і обладнання у харчову та переробну промисловість" (м.Київ, 1993 р., 1995 р.) та ін.

Розробка "Апарат для зворотного осмосу і ультрафільтрації" в 1988 р. демонструвалась на ВДНГ УРСР і відзначена дипломом I ступеня.

Тематика досліджень входила до планів науково-дослідних робіт Київського технологічного інституту харчової промисловості (КТХП),

Всесоюзного науково-дослідного біотехнічного інституту (ВНДІбіотехніка), Всесоюзного науково-дослідного інституту хімічного машинобудування (ВНДІХІМмаш), планів нової техніки підприємств харчової та мікробіологічної галузей промисловості.

Дослідження дисертанта є складовою частиною робіт, проведених відповідно до Державної науково-технічної програми України 04.00 "Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології" (проект 04.02.05/004-92 "Дослідження і оптимізація масообміну в примембранному шарі та створення нових ефективних розділяючих пристроїв на основі полімерних мембран"), а також відповідно до рішення експертної Ради Мінвузу України з продовольства (наказ № 65 від 23.03.1990 р., завдання: "Розробити технологічні процеси переробки сировини рослинного та тваринного походження на основі мембранних методів для підвищення біологічної і харчової цінності продуктів"). Окремі дослідження були виконані спільно з угорською фірмою *Tatabanya* *Banlyak Vallalat* відповідно до протоколу від 2.02.90 р., № 1/90.

Дослідно-промислова апробація і впровадження в промисловість результатів роботи проводились на експериментальних заводах інститутів АН УРСР, УкрНДІм'ясомолпрому, ВНДІХІМмашу, Єфремівському біохімзаводі, Ладизинському заводі ферментних препаратів, Казанському желатиновому заводі "Полімерфто", у Дзержинській філії ДІАП та ін.

У дисертаційній роботі узагальнено дослідження, виконані дисертантом у 1980-1995 рр. Автор глибоко вдячний завідувачу кафедри машин та апаратів харчових виробництв УДУХТ академіку В.О.Аністратенку, науковим колективам проблемної лабораторії, кафедри процесів і апаратів та кафедри технологічного обладнання харчових виробництв УДУХТ, а також співавторам із інших установ і організацій за сприяння у виконанні дисертаційної роботи.

Публікації. Наукова новизна, теоретична і практична цінність результатів роботи захищені вісьмома авторськими свідоцтвами на винаходи, одним патентом Російської Федерації та одним позитивним рішенням на видачу патенту України. За матеріалами дисертаційної роботи автором опублікована одна брошура, 80 статей та тез доповідей.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, дев'яти розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг роботи становить с. основного машинописного тексту, включаючи рисунків, таблиць і список літератури з 466 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Стан питання. Завдання досліджень і розробок

У першому розділі наведено основні дані про процеси масопереносу в напірних ультрафільтраційних каналах. Його математичне моделювання і сучасні методи розрахунку. Проаналізовано методи знаходження чисельно-аналітичних розв'язків початково-крайових задач в техніці й технологіях, а також методи і відомі результати вимірів основних фізико-хімічних характеристик розчинів біополімерів харчового призначення. Розглянуто конструкції основних мембранних під тиском модулів і апаратів та схеми їх з'єднання. Наведено також рецептури основних регенерувальних композицій для відновлення проникності і селективних властивостей полімерних мембран та дані про режими їх регенерації.

Математичному моделюванню та прогнозуванню одновимірних процесів ультрафільтрації та зворотного осмосу присвячені наукові роботи Д.И.Дитнерського, М.Т.Брика, В.О.Ляліна, О.П.Чагаровського, В.Л.Кудряшова, Р.Л.Голдсмита, П.Деймека, А.А.Світцова, Л.С.Лукавого та ін., двовимірних – В.Д.Волгіна, Є.А.Дмитрієва, Т.К.Шервуда, П.Л.Брайна, Р.Л.Марсона і Л.Ф.Джінеті та ін.

Аналіз сучасного стану техніки і технологій концентрування і очищення біополімерів харчового призначення ультрафільтрацією показав, що цей метод у промислових умовах здебільшого ефективніший ніж, наприклад, метод вакуум-випарювання, але потребує подальшого наукового обґрунтування, створення сучасного обладнання і ефективного технологічного забезпечення.

2. Досліджувані об'єкти і системи. Обладнання, прилади і матеріали. Методи досліджень і аналізу

Об'єктами досліджень були промислові розчини ферментів, в тому числі мікробіального замітника молокозсідного ферменту Руссулін (продуцент – вищий базидіальний гриб *Russula decolorans*), β -галактозидази (продуцент – бактерія *Escherichia coli*), глікоамілази (продуцент – дріжджоподібний гриб *Endomycopsis dispersa*)*, α -амілази (продуцент – пліснявий гриб *Asp. batata*)*, фосфатази (продуцент – пліснявий гриб *Asp. clavator*)* (далі для цих об'єктів символом "*" позначено результати обробки експериментальних даних, одержаних В.Л.Кудряшовим, 1980 р.), промисловий розчин клітинного вітаміну B_{12} , сирна сироватка, а також водні розчини желатинів:інертного і фотографічного згідно з ТУ-6-44-1548-91 та харчових – за ГОСТ 11293-89. Модельні розчини зазначених продуктів готувалися на дистильованій воді в концентраціях до 25%, у діапазоні яких досліджувані розчини є ньютонівсь-

кими рідинами. Зокрема для водних розчинів желатинів, ця концентрація не повинна перевищувати 15...18 % (R.J.Croome, 1965 p.). Використовувались також модельні розчини в чисельних експериментах, які характеризувалися усередненими для даної групи біополімерів показниками, наприклад модельний розчин ферментного препарату (розчин білків з м.м. 40000...60000 Да). Модельні розчини біополімерів харчового призначення, які використовувалися в чисельних експериментах, відповідали фізичній моделі, згідно з якою розчинені в цих розчинах речовини складаються з трьох груп:

- макромолекули (ферменти, желатини, молочні білки та ін.), які повністю затримуються мембраною в межах всього діапазону концентрацій. Для таких макромолекул $R=S=1$;

- макромолекули, які частково затримуються мембраною (побічні білки в розчинах ферментних препаратів, фрагменти макромолекул желатинів, молочних білків і т.ін.). Для таких макромолекул $0 < R < 1, 0 < S < 1$;

- низькомолекулярні речовини (мінеральні солі, продукти метаболізму мікроорганізмів, кислоти, луги, вітаміни та ін.), які повністю проходять крізь мембрану. Для таких речовин $R=0, S=0$.

Розроблено методику для прямого вимірювання осмотичного тиску розчинів біополімерів за допомогою мембрани МГА-100 ТУ-6-05-221-322-77 (рис.7, а). Установка складається із зворотноосмотичного рулонного елемента ЕРО-ЕГ-3,0/400 (ТУ 6-05-221-862-86) 1; плунжерного насосу 2 з плавним регулюванням подачі; місткості для термостатованого розчину 3; ротаметрів 4, 5; капілярної трубки 9 для визначення моменту переходу зворотного осмосу в прямий; запірної арматури 6 та контрольних приладів 7,8. Установка дає змогу вимірювати осмотичний тиск розчинів біополімерів та їх пермеатів в діапазоні до 2,5 МПа за температур 293...325 К.

Густину розчинів у діапазоні температур 283...353 К вимірювали ареометрами АОН-1 ГОСТ 18481-81, їх коефіцієнти кінематичної в'язкості - віскозиметрами ВПЖ-2 ГОСТ 10028-81 з діаметрами капілярів 0,56; 0,99; 1,31 і 2,37 мм.

Коефіцієнт взаємодифузії системи вода-біополімер на прикладі системи вода-желатин визначався оптичним інтерференційним мікрометодом, що застосовується для дослідження дифузії в рідких і аморфних полімерах. Оптична схема інтерферометра подана на рис.1, а. Його дифузійною коміркою є плоский капіляр клиновидної форми, створений плоскопаралельними пластинами з оптичного скла. Дифузійну комірку термостатували в квітці в інтервалі температур 293...333 К з точністю $\pm 0,5$ К. З 25%-го желатинового розчину готували плівки, які за-

тискали між пластинами для одержання надійного оптичного контакту. Під час пропускання через комірку монохроматичного паралельного пучка світла від лампи 2 і лазерного променя від джерела 9 крізь телескопічну систему 8 на задній стінці верхнього скла спостерігалась за допомогою оптичного мікроскопа 13 інтерференційна картина.

Молекулярно-масовий розподіл (ММР) желатину визначався методом гелі-фільтрації на колонці діаметром 1,6 см і висотою 92 см, наповненій сефарозою CL-4B при температурі $(35 \pm 0,2)^\circ\text{C}$. Елюентом був 0,2 М розчин хлориду натрію, швидкість елюції становила 0,7 мл/хв.

Вміст окремих сироваткових білків та їх ідентифікацію в сирній сироватці визначали за допомогою SE-HPLC хроматографії на рідинному хроматографі "KNAUER". Застосовувалась колонка GP-250 (9,4 мм $\times$ 250 мм) з силіконом Зорбакс діол WR 1364. Хроматографія проводилася в буфері 0,07 М натрій фосфат - 1,5 SDS (pH 7,3) при довжині хвилі ультрафіолетового випромінювання 220 нм і швидкості елюції 0,4 мл/хв.

Для досліджень проникності і селективних властивостей полімерних мембран та характеристик масообміну в напірних ультрафільтраційних каналах при концентруванні та очищенні розчинів біополімерів харчового призначення були розроблені: лабораторна установка з коміркою діаметром 90 мм і об'ємом 0,5 л; експериментальна установка з плоским ультрафільтраційним модулем для дослідження масообміну в напірному каналі $250 \times 80 \times (0,5 \dots 5)$ мм з двобічним розташуванням мембран; експериментальна установка для досліджень масообміну в капілярних мембранах ВПВ-15ПА на основі поліаміду (фенілону) і PSP-30-1,2 на основі полісульфону; експериментальна установка для досліджень масообміну в трубчастих мембранах Ф-1 на основі фторопласту в складі ультрафільтру БТУ-0,5/2. Схема установки для досліджень масообміну в мембранах Ф-1 наведено на рис.1,б. До її складу входили: трубчасті ультрафільтраційні елементи 2; реактори 1,8; пристрій 5 для вимірювання об'ємної швидкості в напірних трубчастих каналах; циркуляційний насос 4 з байпасом, регульовальна арматура та контрольні прилади.

У процесі експериментів заміряли концентрації розчинів C_p і пермеатів C_{Π} ; їх температуру T ; градієнт тиску вздовж напірного каналу ΔP_{Δ} і на мембрані ΔP_M (тиск пермеату приймався однаковим з атмосферним); об'ємну швидкість пермеату Q_{Π} і розчину Q ; густину пермеатів ρ_{Π} і розчинів ρ та їх коефіцієнти кінематичної в'язкості ν_{Π}, ν .

За результатами експериментів за відповідними методиками розраховувалися: коефіцієнт проникності мембрани за розчинником (вода) k_E ; за розчином k_L ; питома продуктивність мембрани за розчинником L_E

і розчином L ; дійсна R і уявна S селективності мембрани, $R=1-C_{\Pi}/C_M$ і $S=1-C_{\Pi}/C_P$.

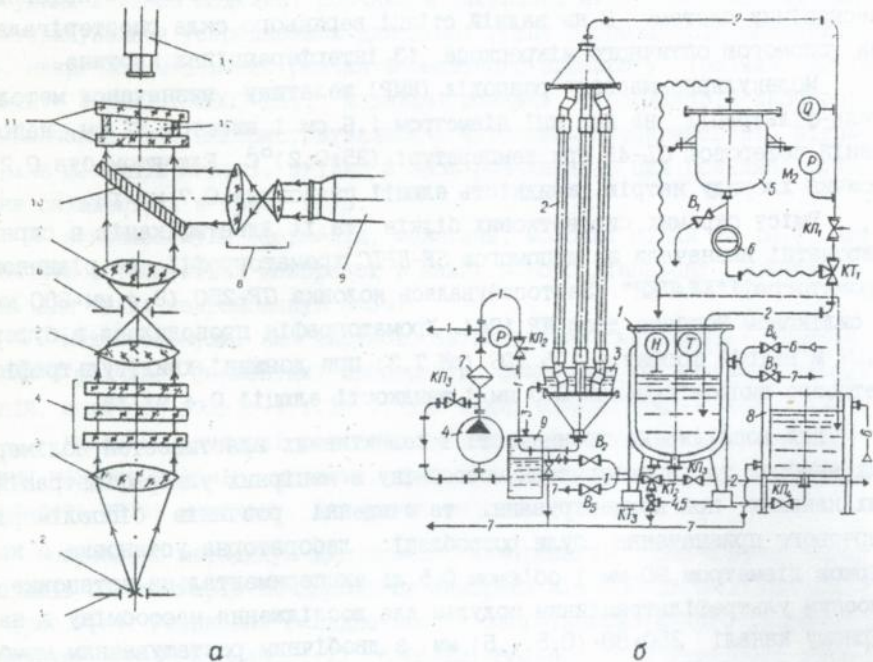


Рис.1. Оптична схема інтерферометра (а) і схема експериментальної установки для досліджень масообміну в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 (б)

Технологічні аналізи промислових розчинів біополімерів харчового призначення та кінцевих продуктів визначали спільно з спеціалістами заводських лабораторій і галузевих інститутів за методиками, прийнятими у відповідних галузях промисловості на час проведення експериментів.

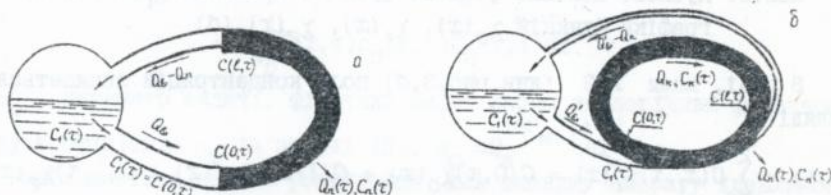
У теоретичних дослідженнях застосовувалися варіаційні методи, метод дискретизації за часом (метод Рунге), ітераційний метод та ін. Для розрахунків за розробленими програмами застосовували ЕОМ серії ЕС (ЕС-1022, ЕС-1055) та ПЕОМ серії IBM PC.

Обробка результатів експериментальних та чисельних даних здійснювалася за допомогою програм *Eureka*, *Ms4*, *Photograph*, *Eurochrom* та ін. Адекватність одержаних кореляційних залежностей оцінювалася максимальним абсолютним, відносним та середньоквадратичним відхиленнями експериментальної величини від розрахункової.

3. Одновимірні задачі в системах ультрафільтрації та зворотного осмосу

Особливістю пропонованого підходу до постановки і розв'язання розглядуваних задач є визначення поля концентрації в напірних каналах різної геометричної форми, обмежених напівпроникною мембраною, і за його допомогою – основних характеристик процесу розділення: швидкості ультрафільтрації (зворотного осмосу) і селективних властивостей мембран.

Розглядаються нестационарні задачі масопереносу в напірних мембранних каналах для найбільш поширених схем з циркуляцією розчину через реактор і контур (рис.2), які базуються на інтегральних рівняннях балансів розчинених речовин в об'ємі напірних каналів і в установці в цілому з урахуванням зміни параметрів розділення за їх довжиною.



Мал.2. Принципові схеми установок: з циркуляцією розчину, через реактор (а) і контур (б)

Новим підходом до розв'язання задач даного класу є застосування апроксимації поздовжнього профілю концентрації як неперервної функції один раз диференційовними ламаними лініями. Згідно з цією апроксимацією одновимірне нестационарне поле концентрацій $C(x, \tau)$ має вигляд (рис.3)

$$C(x, \tau) \approx \tilde{C}(x, \tau) = \sum_{i=0}^N C(x_i, \tau) \chi_i(x), \quad (1)$$

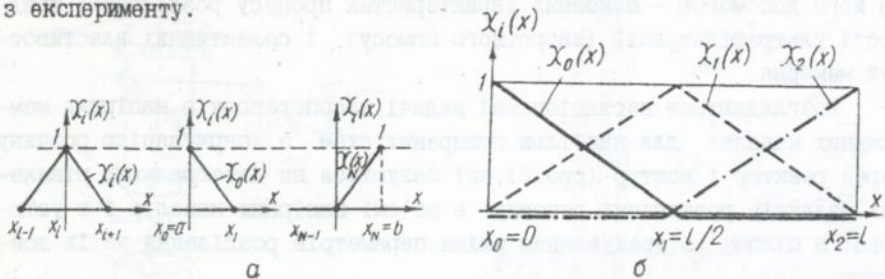
де $C(x_i, \tau)$ – значення $C(x, \tau)$ у вузлових точках напірного каналу $[0, 1]$; $x_i = ih$, $i = 0, N$, $h = 1/N$ – крок одновимірної сітки координат вздовж осі каналу; $\chi_i(x)$ – фінитні функції – крилечки. Враховуючи значення $C(x_i, \tau)$, ми визначаємо поле концентрацій (1), а через нього – швидкість процесу, наприклад за феноменологічним співвідношенням, запропонованим П.Л.Брайном (1963 р.)

$$L(C) = k_B(C)(\Delta P_M - \Delta \pi_M(C)) \quad (2)$$

і концентрацію пермеату

$$C_{\Pi}(C) = (1 - S(C))C, \quad (3)$$

де ΔP_M і $\Delta \pi_M$ – градієнти відповідно гідродинамічного і осмотичного тисків на мембрані; k_B – коефіцієнт проникності мембрани за розчинником; $S(C)$ – уявна селективність мембрани. Функція $S(C)$ в даній роботі вважається відомою для системи мембрана-розчин або з теорії, або з експерименту.



Мал.3. Кусково-лінійні фінитні функції-кришечки $\chi_i(x)$ (а) та графіки функцій $\chi_0(x)$, $\chi_1(x)$, $\chi_2(x)$ (б)

В разі, коли $N=2$ (див.рис.3,б) поле концентрацій запишеться у вигляді

$$\tilde{C}(x, \tau) = \sum_{i=0}^2 C(x_i, \tau) \chi_i(x) = C(0, \tau) \chi_0(x) + C(l/2, \tau) \chi_1(x) + C(l, \tau) \chi_2(x),$$

або, підставивши відповідні значення $\chi_0(x)$, $\chi_1(x)$ і $\chi_2(x)$, одержимо

$$\begin{aligned} \tilde{C}(x, \tau) &= C(0, \tau)(1-2x/l) + 2C(l/2, \tau)x/l, \quad x \in [0, l/2], \\ \tilde{C}(x, \tau) &= 2C(l/2, \tau)(1-x/l) + C(l, \tau)((2x/l)-1), \quad x \in [l/2, l]. \end{aligned} \quad (4)$$

Система $N+1$ рівнянь для визначення $C(x_i, \tau)$ для схеми з циркуляцією розчину через реактор (рис.2, а) запишеться у вигляді

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}(0, \tau) &= (1 - \alpha_Q \int_0^{\bar{x}_i} L(x, \tau) d\bar{x}) \bar{\rho}(x_i, \tau) \bar{C}(x_i, \tau) + \\ &+ \alpha_Q \int_0^{\bar{x}} L(x, \tau) \bar{\rho}_{II}(x, \tau) \bar{C}_{II}(x, \tau) d\bar{x}, \quad i=1, \dots, N; \\ \bar{\rho}(0, 0) &= \bar{\rho}(0, \tau) (1 - \alpha_Q \int_0^{\bar{x}_i} L(x, \tau) d\bar{x}) \bar{C}(0, \tau) + \\ &+ \alpha_Q \int_0^{\bar{x}} L(x, \tau) \bar{\rho}_{II}(x, \tau) \bar{C}_{II}(x, \tau) d\bar{x}. \end{aligned} \quad (5)$$

Тут $\alpha_Q = \frac{(\Delta P_{M,1})}{Q_{Bx}}$ – параметр задачі, який виражає відношення об'ємної швидкості розчинника крізь мембрану під тиском $\Delta P_{M,1}$ до об'ємної швидкості розчину на вході в напірний канал Q_{Bx} ; $Q_B^{(\Delta P_{M,1})} = FL^{(\Delta P_{M,1})}$; F – загальна поверхня мембран в установці.

Для схеми установки з циркуляцією розчину через контур (див. рис.2,б), система $N+2$ рівнянь для визначення $C(x_i, \tau)$ запишеться у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
 (1 + \kappa) \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}(0, \tau) &= (1 + \kappa - \alpha'_Q \int_0^{\bar{x}_i} L(x, \tau) d\bar{x}) \bar{\rho}(x_i, \tau) \bar{C}(x_i, \tau) + \\
 &+ \alpha'_Q \int_0^{\bar{x}_i} L(x, \tau) \bar{\rho}_{\Pi}(x, \tau) \bar{C}_{\Pi}(x, \tau) d\bar{x}, \quad i=1, \dots, N-1, \\
 (1 + \kappa) \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}(0, \tau) &= \kappa \bar{\rho}(l, \tau) \bar{C}(l, \tau) + \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}_l(\tau), \\
 \bar{\rho}(0, 0) &= (1 - \alpha'_Q \int_0^{\bar{\tau}} d\bar{\tau} \int_0^1 L(x, \tau) d\bar{x}) \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}_l(\tau) + \\
 &+ \alpha'_Q \int_0^{\bar{\tau}} d\bar{\tau} \int_0^1 L(x, \tau) \bar{\rho}_{\Pi}(x, \tau) \bar{C}_{\Pi}(x, \tau) d\bar{x}, \\
 (1 + \kappa) \bar{\rho}(0, \tau) \bar{C}(0, \tau) &= (1 + \kappa - \alpha'_Q \int_0^1 L(x, \tau) d\bar{x}) \bar{\rho}(l, \tau) \bar{C}(l, \tau) + \\
 &+ \alpha'_Q \int_0^1 L(x, \tau) \bar{\rho}_{\Pi}(x, \tau) \bar{C}_{\Pi}(x, \tau) d\bar{x}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

де α'_Q - параметр задачі, фізичний зміст якого аналогічний фізичному змісту коефіцієнта α_Q із задачі (5), $\alpha'_Q = Q_B^{(AP, l)} / Q_K$.

Розглядається процес розділення для випадку апарату ідеального змішування - повне перемішування розчину в об'ємі напірного каналу і реакторі. Коефіцієнт проникності мембрани за розчинником (вода) $\bar{K}_B$ у загальному випадку залежить від ΔP_M , а у випадку забивки пор мембрани молекулами розчинених речовин або створення на її поверхні гелю - від часу процесу $\bar{\tau}$.

Параметрами математичних моделей, побудованих на системах рівнянь (5), (6), є: $K_B^0, \Delta P_M, l, \kappa, Q_{BX}, Q_K, T, l, f, d_B, m, n$ (f - площа поперечного перетину напірного каналу; d_B - його еквівалентний діаметр; n - кількість послідовно з'єднаних модулів; m - кількість паралельно з'єднаних напірних каналів в кожному модулі). Незалежні змінні моделей: $\bar{C}(0, \tau), \bar{C}(x_i, \tau), i=1, \dots, N-1, \bar{C}(l, \tau), \bar{C}_l(\tau)$; змінні, що розраховуються на основі незалежних, - $\bar{K}_B(x, \tau), \bar{K}_L(x, \tau), L(x, \tau), \bar{C}_{\Pi}(x, \tau), S(x, \tau), \bar{\kappa}_M(x, \tau), \bar{\kappa}_{\Pi}(x, \tau), \bar{Q}(x, \tau), \bar{v}(x, \tau), \bar{\rho}(x, \tau), \bar{\rho}_{\Pi}(x, \tau), k_v(\tau), k_s(\tau)$. Тут $k_v(\tau)$ - коефіцієнт зменшення початкового об'єму розчину,

$$k_v(\tau) = \alpha_Q \int_0^{\bar{\tau}} d\bar{\tau} \int_0^1 L(x, \tau) d\bar{x}; \tag{7}$$

$k_s(\tau)$ - коефіцієнт розділення (очищення) початкового розчину

$$k_s(\tau) = [\alpha_Q / \bar{\rho}(0, 0)] \int_0^{\bar{\tau}} d\bar{\tau} \int_0^1 L(x, \tau) \bar{\rho}_{\Pi}(x, \tau) \bar{C}_{\Pi}(x, \tau) d\bar{x}. \tag{8}$$

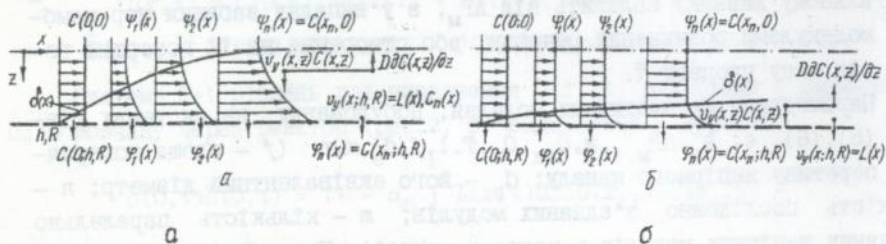
Було розроблено блок-схеми алгоритмів розв'язання систем рівнянь (5) і (6), побудовано відповідні математичні моделі та програми розрахунків за ними – *Reactor* і *Contur*. Після розрахунку вузлових значень концентрацій $C(x_i, \tau)$ одновимірне нестационарне поле концентрацій визначиться за формулою (1), кінетичні параметри розділення – за формулами (2), (3), (7), (8).

Розроблені математичні моделі можуть бути застосовані в перевірних і проектних розрахунках процесів розділення розчинів методом ультрафільтрації, а також для їх прогнозування і управління.

4. Теоретичні дослідження масообміну в напірних мембранних каналах. Двовимірні задачі в системах ультрафільтрації та зворотного осмосу

Особливістю побудови розв'язків двовимірних початково-крайових задач мембранної під тиском технології, які розглядаються в дисертації, є застосування варіаційних методів, що дає можливість звести ці суттєво нелінійні задачі для диференціальних рівнянь з частинними похідними до систем звичайних нелінійних рівнянь першого порядку.

Поперечні профілі концентрацій в напірних ультрафільтраційних каналах щільної та трубчастої (капілярної) форм в ламінарному і турбулентному режимах течії розчину, наведено на рис.4.



Мал.4. Поперечні профілі концентрацій в напірних ультрафільтраційних каналах в ламінарному (а) і турбулентному (б) режимах течії розчину: $\varphi(x)$ – концентрація розчину біля поверхні мембрани; $\psi(x)$ – концентрація розчину на осі напірного каналу; $\varphi(x)=C(x,z)$; $\psi(x)=C(x,0)$; $[v_x(x,z); v_z(x,z)]$ – поле швидкостей в каналі; $\delta(x)$ – товщина дифузійного граничного шару

Розчин за температури T рухається в напірному каналі з поздовжньою швидкістю $v_x(x,z)$ під тиском $\Delta P_M(x)$ (тиском пермеату нехтуємо). Потік розчиненої речовини, який підводиться до мембрани конвекцією, дорівнює $v_x(x,z)C(x,z)$. Мембрана, характеризувана напівпроникними властивостями, частково чи повністю затримує розчинену речовину, кон-

центрація $C(x, z)$ якої біля її поверхні зростає, спричиняючи зворотний дифузійний потік розчиненої речовини $D_B \partial C(x, z) / \partial z$ від поверхні мембрани в ядро потоку розчину. Коли режим течії встановлюється, формується певний поперечний профіль концентрації $C(x, z)$ (див. рис. 4), який значною мірою визначає проникність мембрани за розчинником та її селективні властивості.

Система рівнянь для визначення поля концентрацій розчиненої речовини в об'ємі напірного ультрафільтраційного каналу, поля швидкостей і поля температур при постійному тиску запишеться у вигляді

$$\rho(C, T) \frac{d\vec{v}}{dt} = -\mu(C, T) \Delta \vec{v}, \quad \text{div} \vec{v} = 0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{v}, \text{grad} C) = \text{div}(D_B \text{grad} C), \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha^2 \text{div grad} T,$$

де $\Delta \vec{v} = \text{grad div} \vec{v} - \text{rot rot} \vec{v}$; $\mu(C, T)$ і $\rho(C, T)$ – коефіцієнт динамічної в'язкості розчину і його густина; $\alpha^2 = \lambda / C_p \rho$ – коефіцієнт температуропровідності середовища; λ і C_p – відповідно коефіцієнт теплопровідності середовища і його теплоємність при постійному тиску.

У першому наближенні, коли густина та коефіцієнт динамічної в'язкості розчину не залежать від концентрації та температури, або коли ці рівняння розглядаються в таких діапазонах змін μ і T , де їх можна вважати постійними, гідродинамічна задача в системі (9) може бути розв'язана окремо (А.Берман, 1953; С.Регієр, 1960; Р.Теріл, 1964).

Поля швидкостей ($v_x(x, z, \tau)$, $v_z(x, z, \tau)$) і концентрацій $C(x, z, \tau)$ в ламінарному нестационарному режимі течії розчину, які існують в в напірних ультрафільтраційних каналах установок з циркуляцією розчину крізь реактор і контур, подані на рис. 5.

Якщо профіль концентрації є розвинутим в точці $x=0$, задача для оператора $A(C, v_x, v_z)$ для такого каналу ($\Omega = (0, l) \times (0, z_n)$, $x \in [0, l]$, $z \in [0, z_n]$) має вигляд

$$A(C, v_x, v_z) = \frac{1}{z_n} \frac{\partial}{\partial z} (z_n D_B \frac{\partial C}{\partial z}) - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - v_z \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0 \text{ в } \Omega,$$

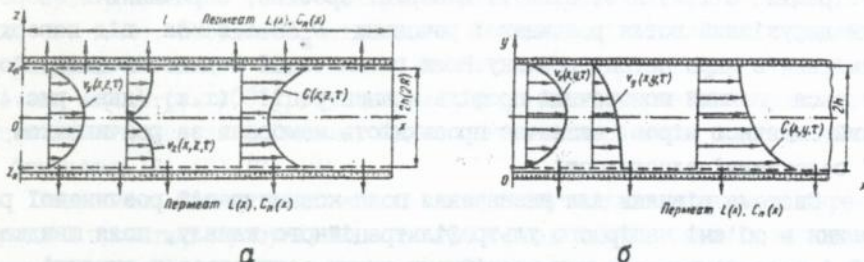
$$C(x, z, 0) = C_0(x, z), \quad \tau > 0; \quad C = C_1(z, \tau), \quad x = 0;$$

$$C = C_2(z, \tau), \quad x = l; \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad z = 0; \quad D_B(C) \frac{\partial C}{\partial z} = L(C)(C - C_\Pi(C)),$$

$$L(C) = R_B \Phi(C)(\Delta P_M - \Delta \pi_M), \quad C_\Pi = (1-R)C, \quad z = z_n.$$

Тут R – дійсна селективність мембрани; $z=y$, $z_0=h$, коли $n=0$ і $z=r$, $z_1=R_1$, коли $n=1$; h – половина висоти напірного каналу; R_1 – радіус трубчастого (капілярного) напірного каналу.

Для плоского з одnobічним розташуванням мембрани (див. рис. 5, б) диференціальне рівняння конвективної дифузії з системою (10) розв'язується в області $\Omega = (0, l) \times (0, 2h)$, $x \in [0, l]$, $z \in [0, 2h]$.



Мал.5. Поля швидкостей і концентрацій для ламінарного нестационарного режиму течії розчину: а – плоский з двобічним розташуванням мембран чи трубчастий (капілярний) напірний канал; б – плоский з однобічним розташуванням мембран напірний канал.

Поля швидкостей $(v_x(x,z), v_z(x,z))$ і концентрацій $C(x,z)$ в ламінарному квазістационарному режимі течії розчину, які є в напірних каналах послідовно з'єднаних ультрафільтраційних апаратів з проміжними реакторами (напівнескінчений канал), зображені на рис.6.

Коли профіль концентрації вже сформований в точці $x=0$, задача для оператора $A(C, v_x, v_z)$ для такого каналу $(\Omega = (0, \infty) \times (0, z_n), x \in [0, \infty), z \in [0, z_n])$ набуває вигляду

$$A(C, v_x, v_z) = \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial z} (z_n D_B \frac{\partial C}{\partial z}) - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - v_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ в } \Omega,$$

$$C = C_0(x), x=0; \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0, z=0; \quad D_B(C) \frac{\partial C}{\partial z} = L(C)(C - C_{II}(C)), \quad (11)$$

$$L(C) = k_B \Phi(C)(\Delta P_M - \Delta \pi_M), \quad C_{II} = (1-R)C, \quad z=z_n.$$

Для плоского з однобічним розташуванням мембрани (див.рис.6,б) диференціальне рівняння конвективної дифузії із системи (11) розв'язується в області $\Omega = (0, \infty) \times (0, 2h)$, $x \in [0, \infty)$, $y \in [0, 2h]$.

Поставлені задачі через їх суттєву нелінійність не мають точного розв'язку. Для їх розв'язання розроблено метод визначальної апроксимації, який є модифікацією методу Буснова-Галеркіна.

Розв'язки задач (10), (11) шукаються у вигляді:

$$C(x, z, \tau) \approx \tilde{C}(x, z, \tau) = F(\varphi(x, \tau), \varphi(x, \tau), \dots, z), \quad (12)$$

де $\varphi(x, \tau), \varphi(x, \tau), \dots$ – значення концентрацій розчину у відповідних вузлах сітки координат по z (визначальні функції).

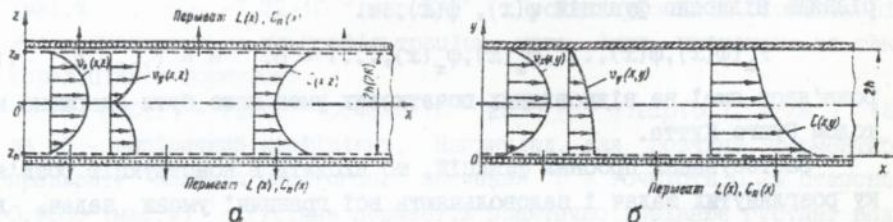
Розроблено конструкції профілів, які побудовані на алгебраїчних і трансцендентних функціях та повністю задовольняють згідно з методом визначальної апроксимації всі граничні умови задач (10), (11). При цьому у випадку квазістационарних задач в конструкціях профілів відсутній час τ . Серед них

$$C(x, z, \tau) = \varphi(x, \tau) + (\varphi(x, \tau) - \varphi(x, \tau)) t^{\eta(\varphi, \varphi, z)},$$

$$\eta(\varphi, \psi, z) = z_n D^{-1}(\varphi)(L(\varphi) - C_{II}(\varphi))/(\varphi - \psi), \quad t = z/z_n; \quad (13)$$

$$C(x, z, \tau) = \varphi(x, \tau) + (\varphi(x, \tau) - \psi(x, \tau)) \cos\left(\frac{\pi \eta(\varphi, \psi, z)}{2}\right),$$

$$\eta(\varphi, \psi, z) = \frac{2}{\pi} \frac{L(\varphi) z_n \varphi(x, \tau) - C_{II}(\varphi)}{D(\varphi) \varphi(x, \tau) - \psi(x, \tau)}, \quad t = z/z_n. \quad (14)$$



Мал. 6. Поля швидкостей і концентрацій для ламінарного квазістаціонарного режиму течії розчину: а – плоский з двобічним розташуванням мембран чи трубчастий (капілярний) напірний канал; б – плоский з одностороннім розташуванням мембрани напірний канал

Розв'язки задач (10) і (11) шукають, вимагаючи дотримання умов ортогональності нев'язки, яка одержується при підстановці конструкцій типу (13), (14) в оператор $A(C)$ послідовно до всіх пробних функцій $b_i(x, z)$

$$(A(C), b_i(x, z)) = \int_0^{z_n} A(C) b_i(x, z) dz = 0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (15)$$

Після інтегрування (15) одержуємо систему N звичайних нелінійних диференціальних рівнянь відносно функцій $\varphi(x, \tau)$, $\psi(x, \tau)$, ...

$$F_{k,1}[\varphi(x, \tau), \psi(x, \tau), \dots, \varphi_x(x, \tau), \psi_x(x, \tau), \dots, \varphi_\tau(x, \tau), \psi_\tau(x, \tau), \dots] = 0, \quad (16)$$

де $k=1, \dots, N$.

Функції $\varphi(x, \tau)$, $\psi(x, \tau)$, ... виразимо через їх значення у вузлах сітки $[0, 1]$ за допомогою фінітних функцій-кришечок

$$\varphi(x, \tau) \approx \sum_{k=0}^M \varphi_k(\tau) \chi_k(x), \quad \psi(x, \tau) \approx \sum_{k=0}^M \psi_k(\tau) \chi_k(x), \quad (17)$$

де $\varphi_k(\tau)$, $\psi_k(\tau)$, ... – значення $\varphi(x, \tau)$, $\psi(x, \tau)$, ... у вузлових точках сітки $[0, 1]$; $\chi_k = k h$, $k=0, \dots, M$, $x_M=1$; $h=1/M$ – крок сітки; $\chi_k(x)$ – фінітні функції-кришечки.

Після підстановки функцій $\varphi(x, \tau)$, $\psi(x, \tau)$, ... в рівняння (10) та виконання вимог ортогональності результатів підстановки до функцій-кришечок $\chi_k(x)$ (перехресний метод), приходимо до такої системи рівнянь для визначення функцій $\varphi_k(\tau)$, $\psi_k(\tau)$:

$$F_{i,k}[\varphi_0(\tau), \dot{\varphi}_0(\tau), \dots, \varphi_M(\tau), \dot{\varphi}_M(\tau); \psi_0(\tau), \dot{\psi}_0(\tau), \dots, \psi_M(\tau), \dot{\psi}_M(\tau), \dots],$$

де $i=0, \dots, N$, $k=0, \dots, M$, розв'язок якої за відповідних початкових умов може

бути одержано одним із чисельних методів, наприклад, методом Рунге-Кутта.

При знаходженні розв'язку квазістаціонарної задачі інтегрування оператора $A(C)$ разом з пробними функціями $b_i(x, z)$ проводиться тільки один раз. У результаті одержуємо систему N звичайних нелінійних рівнянь відносно функцій $\varphi(x)$, $\psi(x)$, ...

$$F_n[\varphi(x), \psi(x), \dots, \varphi_x(x), \psi_x(x), \dots] = 0, \quad n = 1, \dots, N, \quad (18)$$

розв'язок якої за відповідних початкових умов може бути одержано методом Рунге-Кутта.

Застосування пробних функцій, що входять в конструкцію розв'язку розглянутих задач і задовольняють всі граничні умови задач, дає можливість з достатньою для інженерних розрахунків точністю застосувати як визначальні тільки дві функції: $\varphi(x, \tau)$ ($\varphi(x)$) – концентрацію розчину на осі каналу і $\psi(x, \tau)$ ($\psi(x)$) – концентрацію розчину біля поверхні мембрани. Останнє значно спрощує відповідні математичні моделі та програми розрахунків.

Розроблено алгоритми для знаходження розв'язків систем рівнянь (10), (11), побудовано двовимірні математичні моделі процесів квазістаціонарного розділення розчинів біополімерів харчового призначення в щільному і трубчастому (капілярному) напірних каналах, програми серій PROG і PUMA для відповідних розрахунків.

Розроблені математичні моделі можуть бути застосовані в перевірних і проектних розрахунках процесів розділення розчинів біополімерів харчового призначення методом ультрафільтрації, а також для їх прогнозування і оптимізації. Подальша розробка двовимірної нестационарної задачі ультрафільтрації може стати основою окремого наукового дослідження.

5. Експериментальні дослідження проникності та селективних властивостей полімерних мембран, фізико-хімічних властивостей розчинів біополімерів харчового призначення і кінетичних характеристик процесів їх ультрафільтрації

Для побудови математичних моделей процесів концентрування і очищення розчинів біополімерів харчового призначення методом ультрафільтрації були визначені деякі їх фізико-хімічні характеристики. По-перше, було виміряно їх густину і коефіцієнти кінематичної в'язкості. Показано, що залежність коефіцієнтів кінематичної в'язкості розчинів та їх пермеатів можуть бути описані експонентом від полінома другого ступеня за концентрацією і експонентом від зворотної величини абсолютної температури

$$\nu(C, T) = 1,004 \cdot 10^{-6} \exp \left[1869 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) + a_1 C + a_2 C^2 \right], \text{ м}^2/\text{с}, \quad (19)$$

де a_1, a_2 – емпіричні коефіцієнти. Наприклад, для розчину харчового желатину п.2359, який концентрується крізь мембрану УПМ-П, значення кореляційних коефіцієнтів з точністю 6,15% становлять: $a_1 = 0,4356 (\text{мас.}\%)^{-1}$, $a_2 = -7,72 \cdot 10^{-3} (\text{мас.}\%)^{-2}$. Густина розчинів біополімерів, які концентруються ультрафільтрацією, може бути визначена за такою кореляційною формулою:

$$\rho(C, T) = [999,7 + 0,4849 \cdot 10^{-3} (283^2 - T^2)] \exp(bC), \text{ кг/м}^3, \quad (20)$$

де b – емпіричний коефіцієнт. Наприклад, для розчину ферментного препарату *Ruscula decolorans* значення b з точністю 0,2% становить $0,0039 (\text{мас.}\%)^{-1}$. Густина пермеатів практично дорівнює густині води за однакової температури.

За допомогою методики, викладеної в другому розділі, виміряно осмотичний тиск водних розчинів різних видів желатинів, які концентруються ультрафільтрацією, та їх пермеатів. Результати наведено на рис.7,а. Одержані результати були апроксимовані за класичними формулами:

$$\bar{\pi}_M(C, T) \cdot 10^4 = \alpha'_2 T C_M^2 + \alpha_3 C_M^2 + \alpha_4 C_M^3, \quad \text{МПа}; \quad (21)$$

$$\bar{\pi}_H(C_H, T) \cdot 10^4 = \alpha'_{22} T C_H^2 + \alpha_{33} C_H^2 + \alpha_{44} C_H^3, \quad \text{МПа}. \quad (22)$$

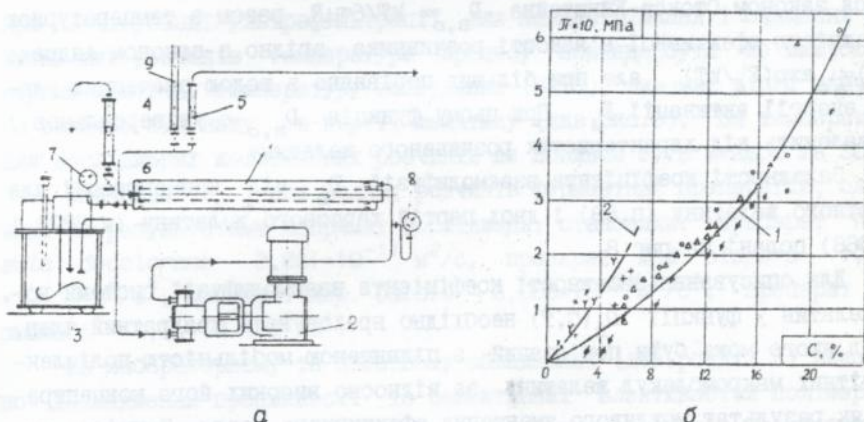


Рис. 7. Схема установки для вимірювання осмотичного тиску (а) та його залежність від концентрації для розчинів желатинів різних марок (б): 1 – концентрований розчин; 2 – пермеат.

Значення кореляційних коефіцієнтів для водного розчину харчового желатину п.2823 становили (наведено без розмірностей): $\alpha'_2 = 0,6021$; $\alpha_3 = -4,98$; $\alpha_4 = 0,46$ (точність – 5,07%); $\alpha'_{22} = 0,4241$; $\alpha_{33} = 18,89$; $\alpha_{44} = 0$

(точність – 3,88%). Значення кореляційних коефіцієнтів у формулах (21) і (22) для сирної сироватки та її пермеатів становили: $\alpha'_2=10,39$; $\alpha_3=-339,0$; $\alpha_4=16,57$ (точність: $\pm 7,915 \cdot 10^{-6}$ МПа); $\alpha'_{22}=0,6403^*$; $\alpha_{33}=-1,148^*$; $\alpha_{44}=0,001689^*$ (точність: $\pm 0,042$ МПа, * – за даними В.І.Долніковського, 1990 р.).

Другий і третій віріальні коефіцієнти у відповідних розвиненнях осмотичного тиску досліджених розчинів за степенями їх концентрацій враховують взаємодію макромолекул між собою.

Інтерференційним оптичним мікрометодом (див. розділ 2) визначено концентраційні залежності коефіцієнта взаємної дифузії D_B системи розчин-біополімер на прикладі водних розчинів желатинів. Показано, що концентраційні залежності D_B в гомогенних водних розчинах поліелектролітичних макромолекул желатинів однакові, як і для нейтральних макромолекул синтетичних полімерів за тета-умов: величина D_B зменшується із зростанням концентрації в розбавленому режимі і зростає – у напіврозбавленому режимі. На взаємодифузії у водних розчинах желатинів у діапазоні концентрацій 0...25% і температур 293...328 К суттєво можуть вплинути конформаційні переходи біополімера, які приводять до фізичного гелеутворення. Рухомість клубків макромолекул желатину за різних температур в розбавленому режимі адекватно описується законом Стокса-Ейнштейна $D_{B,c} = kT/6\pi\eta R$ разом з температурною залежністю ефективної в'язкості розчинника згідно з законом Андраде $\eta(T) = \eta_0 \exp(E_A/kT)$, але при більших порівняно з водою значеннях уявної енергії активації E_A . При цьому функція $D_{B,c}$ є універсальною і не залежить від характеристик розчиненого желатину.

Залежності коефіцієнта взаємодифузії D_B від концентрації для інертного желатину (п.59) і двох партій харчового желатину (п.2823 і п.2866) подані на рис.8.

Для описування залежності коефіцієнта взаємодифузії системи вода-желатин у функції $D_B(C,T)$ необхідно враховувати квадратний член, вклад якого може бути пов'язаний з підвищеною мобільністю поліелектролітичних макромолекул желатину за відносно високих його концентрацій як результат можливого зменшення ефективного тертя. Точність апроксимації залежності $D_{B,c}(C,T)$ для желатину в діапазоні концентрацій 0...25% і температур 293...328 К поліномом другого степеня – 3,96%, поліномом третього степеня – 2,81%. Середні значення D_B для системи вода-желатин змінюються в діапазоні $0,3 \cdot 10^{-10} \dots 1,53 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Залежність коефіцієнта взаємодифузії води і желатина за нескінченного розбавлення розчину апроксимована функцією $D_{B,c}(T) = aT \cdot \exp(-b/T)$, $a=0,0012$ м²/с, $b=6937$ К. Значення коефіцієнта b більше ніж

втриє перевищує відповідну величину для води: $\delta=1920\text{K}$, що можна пояснити залежністю гідродинамічного радіуса клубків від температури, а також підвищеною в'язкістю розчину.

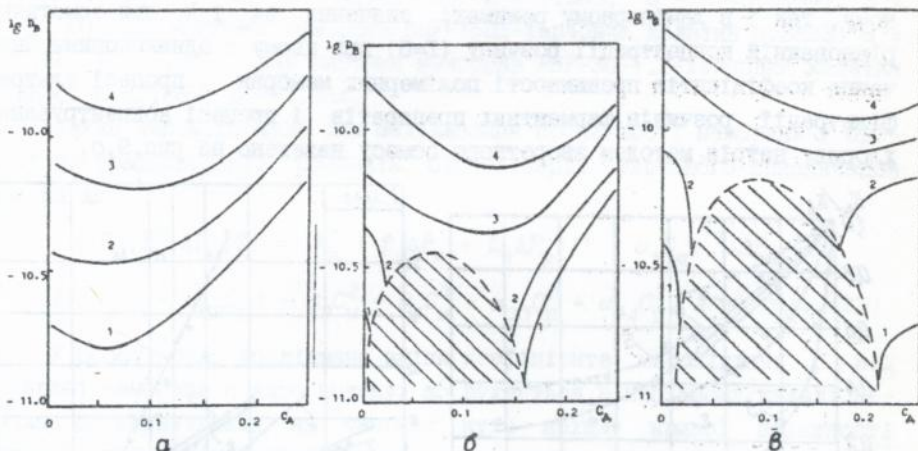


Рис.8. Залежність коефіцієнта взаємодифузії в системі вода-желатин від концентрації желатину за різних температур (1 - 293К; 2 - 303...309 К; 3 - 309...313 К; 4 - 323 К): а - желатин П.59; б - желатин П.2823; г - желатин П.2868.

Аналіз фазових діаграм систем гелі желатину-вода показав, що при застосуванні ультрафільтрації для концентрування і очищення желатинових розчинів температура процесу повинна бути не нижчою за верхню критичну температуру змішування (ВКТЗ), яка має різні значення залежно від виду та партії желатину (див.рис.8). Ця температура для досліджених желатинових розчинів не повинна бути меншою за 308 К.

Значення $D_{v,c}$ для водних розчинів ферментних препаратів, одержані за результатами непрямих досліджень, становили: препарат *Rhizula decolorans* - $3,661 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, препарат *End. bispora* - $1,6 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}^*$, препарат *Asp. batata* - $3,055 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}^*$, препарат *Asp. saccarati* - $4,11 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}^*$.

На лабораторному та пілотному обладнанні (див.розділ 2) виконано дослідження проникності та селективних властивостей полімерних мембран у процесі концентрування та очищення розчинів біополімерів харчового призначення. Ці дані необхідні для одержання кореляційних залежностей, які замикають відповідні математичні моделі процесів ультрафільтрації.

Непряма методика визначення градієнта осмотичного тиску розчину $\Delta\pi_m$ на мембрані та її коефіцієнта проникності за розчином K_L , яка була запропонована В.Л.Кудряшовим (1980р.), поширена на інші розчини

ферментних препаратів, желатини та молочну сироватку. На розвиток цієї методики показано, що значення $\Delta\kappa_M$ і R_L можуть визначатися за кінетичними характеристиками процесу ультрафільтрації як в турбулентному, так і в ламінарному режимах; значення $\Delta\kappa_M$ і R_L при осмотично рівноважній концентрації розчину ($L=0$) при цьому є однакоковими. Значення коефіцієнтів проникності полімерних мембран у процесі ультрафільтрації розчинів ферментних препаратів і процесі концентрування хлориду натрію методом зворотного осмосу наведено на рис.9,а.

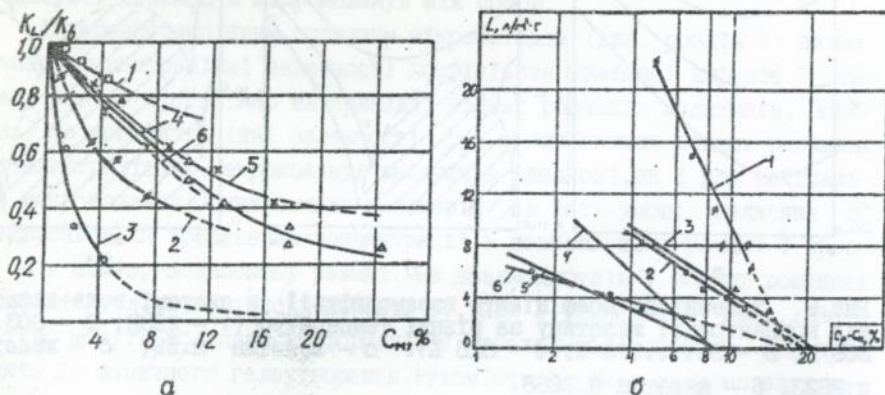


Рис.9. Залежність R_L/K_0 від концентрації розчинів ферментних препаратів, хлориду натрію і клітинного вітаміну B_{12} біля поверхні мембрани (а), а також залежності L від логарифму різниці концентрацій розчину і пермеату (б)

Тут: 1 – система мембрана МГА-100-водний розчин хлориду натрію (Поляков С.В. та ін., 1982 р.); 2 – система мембрана УАМ-100-розчин *Rhizula decolorans*; 3 – система мембрана ПВХ-300-розчин клітинного вітаміну B_{12} ; 4 – система мембрана УАМ-150М-розчин *End.discarda**; 5 – система мембрана УАМ-150М-розчин *Aer.datata**; 6 – система мембрана УАМ-150М-розчин *Aer.schottii**.

За невеликих значень C_M кількість макромолекул біля поверхні мембрани значно менша за число її пор. Тому зростання величини C_M призводить до пропорційного збільшення кількості пор, які перекриваються, що і спричиняє різке зниження коефіцієнта проникності мембрани R_L . При досягненні певної концентрації всі пори мембрани періодично екрануються макромолекулами, які затримуються, а подальше зростання C_M збільшує не тільки кількість пор, які перекриваються, а й частоту їх перекриття. Це викликає послаблення залежності R_L/K_0 від C_M , яка з достатньою для інженерної практики точністю може бути ап-

рохсирована формулою $k_1/k_B = (1 + \alpha_1 C_M)^{\beta_1}$. Тут (враховуючи позначення до рис.9): 2 - $\alpha_1 = 0,876$, $\beta_1 = -0,354$; 3 - $\alpha_1 = 0,185$, $\beta_1 = -2,79$; 4 - $\alpha_1 = 0,00846$, $\beta_1 = -7,570$; 5 - $\alpha_1 = 0,3097$, $\beta_1 = -1,989$; 6 - $\alpha_1 = 0,04941$, $\beta_1 = -1,504$. Для системи мембрана ВПУ-15ПА-харчовий желатин п.2823: $\alpha_1 = 70,68$, $\beta_1 = -0,3574$; для системи мембрана PSF-30-1,2-харчовий желатин п.2868: $\alpha_1 = 2,269$, $\beta_1 = -1,054$.

Таким чином, формула для моделювання проникності мембрани у процесі ультрафільтрації розчинів біополімерів харчового призначення має вигляд

$$L(C_M, k_B^0, \Delta P_M, T) = (k_B^0 + \beta_2 \Delta P_M + \beta_3 \Delta P_M^2) (1 + \alpha_1 C_M)^{\beta_1} (\Delta P_M - T \times (\alpha_2' C_M - \alpha_{22}' C_{\Pi}) - \alpha_3 C_M^2 - \alpha_4 C_M^3 + \alpha_{33} C_{\Pi}^2 + \alpha_{44} C_{\Pi}^3), \text{ л/м}^2 \cdot \text{год.} \quad (23)$$

У роботі було досліджено зміни коефіцієнта масовіддачі β від поверхні мембрани в ядро потоку, що рухається в напірному каналі. Величина β визначалася як тангенс кута нахилу кривої залежності питомої продуктивності мембрани за розчином від логарифма різниці концентрацій розчину і пермеату (рис.9,б), де: 1 - система трубчаста мембрана Ф-1-розчин желатину п. 2117 (турбулентний режим); 2 - система капілярна мембрана PSF-30-12 - розчин желатину п.1606; 3 - система капілярна мембрана ВПУ-15ПА - розчин желатину п.2823; 4 - система трубчаста мембрана НРА-180-розчин Карбоваксу 20 М, турбулентний режим (R.L.Goldsmith, 1971 р.); 5 - така ж система, як і в п.4, ламінарний режим; 6 - система капілярна мембрана ВПУ-15ПА-сирна сироватка.

Як видно із графіків, зображених на рис.9,б, коефіцієнт масовіддачі в процесі концентрування розчинів біополімерів харчового призначення в щільному, трубчастому і капілярному напірних каналах залишається постійним і становить залежно від коефіцієнта водопроникності мембрани для розчинів желатинів: щільний напірний канал з $d_3 = 4,6$ мм і $k_B^0 = 1610 \dots 1500$ л/м²·год·МПа - 5,72 ... 2,97 кг/м²·год; капілярний напірний канал з $d_3 = 0,85$ мм і $k_B^0 = 1100 \dots 810$ л/м²·год - 5,15 ... 5,10 кг/м²·год (ламінарний режим течії розчину); трубчастий напірний канал з $d_3 = 13$ мм і $k_B^0 = 3600$ л/м²·год·МПа - 18,7 кг/м²·год (турбулентний режим течії розчину). Для сирної сироватки в напірному каналі капілярної мембрани з $k_B^0 = 840$ л/м²·год·МПа коефіцієнт масовіддачі β становить 2,49 кг/м²·год. Постійне значення коефіцієнта β може бути зумовлене зростанням коефіцієнта взаємодифузії в області напіврозбавлених розчинів макромолекул (як у розчинах желатинів), що збільшує молекулярне перенесення від поверхні мембрани і стабілізує певною мірою величину коефіцієнта β .

Залежність між коефіцієнтом проникності мембрани за розчином k_L і коефіцієнтом масовиддачі β має такий вигляд:

$$k_L = \frac{10^3 \beta}{\rho(\Delta P_M - \Delta \pi_M)} \ln \left(\lambda \frac{R}{S} \right), \quad (24)$$

де λ – коефіцієнт концентраційної поляризації, $\lambda = C_M / C_P$.

При постійному в процесі ультрафільтрації коефіцієнті β коефіцієнт проникності мембрани за розчином k_L зменшується в результаті зменшення логарифма від коефіцієнта концентраційної поляризації λ , оскільки досліджувані дійсна R і уявна S селективності полімерних мембран у процесі ультрафільтрації змінюються несуттєво (буде показано нижче).

Згідно із запропонованою фізичною моделлю багатокомпонентного розчину біополімера харчового призначення (див. розділ 2), для його концентрування і очищення підбираються мембрани з практично повною селективністю ($R=1$, $S=1$) для першої групи макромолекул (цільові білки, ферменти та ін.). Але селективність за загальною масою розчинених речовин в таких розчинах ніколи не досягає одиниці й може змінюватися за рахунок перерозподілу розчинених речовин другої групи між розчином і пермеатом.

Показано, що дійсна та уявна селективності ультрафільтраційних мембран у процесі концентрування біополімерів харчового призначення суттєво не залежать від градієнта тиску на мембрані ΔP_M , швидкості руху розчину в напірному каналі v , концентрації розчину C_P і його температури T . Середні значення дійсної R і уявної S селективностей у діапазоні досліджених параметрів процесу ультрафільтрації становили: для системи мембрана УАМ-100-ферментний розчин *Russula decolorans* – $R=0,904$, $S=0,714$; для системи мембрана УАМ-150М-*Endomycopsis bispora** – $R=0,834$, $S=0,714$; для системи мембрана УАМ-150М-*Asp. batabata** – $R=0,842$, $S=0,718$; для системи мембрана УАМ-150М-*Asp. sacchari** – $R=0,800$, $S=0,604$; для системи мембрана ПБХ-300-розчин клітинного вітаміну B_{12} – $R=0,884$, $S=0,758$; для системи мембрана ВПУ-15ПА-желатин п.2823 – $R=0,9901$, $S=0,9813$; для системи мембрана PSF-30-1,2-желатин п.2868 – $R=0,9552$, $S=0,9493$; для системи мембрана ВПУ-15ПА-сирна сироватка – $R=0,7089$, $S=0,4165$.

Для оцінки селективних властивостей ультрафільтраційних мембран щодо молочних сироваточних білків розроблено "Методику визначення вмісту окремих сироваточних білків та їх ідентифікації в сирній сироватці та білкових концентратах за допомогою SE-HPLC хроматографії" (реєстраційний номер УкрІНТЕІ 0195U003312, 1995 р.), а також відповідні режими хроматографії. Дослідження білків сирної сироватки

показали, що в ній містяться нативні форми п'яти основних груп білків, в т. ч.: імуноглобуліни (м.м. >95000 Да) – 0,78...5,40%; альбумін бичий сироваточний (м.м. 67000 Да) – 1,53... 9,47%; протеозопептони (м.м. 45000...35000 Да) – 3,60%; β -лактоглобулін (м.м. 35000 Да) – 21,2...62,2%; α -лактальбумін (м.м. 14400 Да) і протеозопептони (м.м. 20000...8000 Да) – 35,3...54,8%. Таким чином, для найповнішого виділення білків із сирної сироватки необхідно використовувати мембрани, що затримують білки з м.м. 14000 Да. Такі вимоги задовольняють капілярні мембрани на основі ароматичного поліаміду (фенілону), які характеризуються уявною селективністю за білком – калібрантом з м.м. 12500 Да на рівні 94%.

На експериментальній установці для дослідження масообміну в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 (див. розділ 2) показано, що трубчаста мембрана Ф-1 на основі фторопласту з $k_B^0 = 500 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ ($t = 20 \pm 2^\circ \text{C}$) має 98...92%-ну уявну селективність за желатином у діапазоні концентрацій 4...16%. Для желатинових розчинів з концентрацією 4,8...10,0% зміна лінійної швидкості течії в трубчастому напірному каналі з $d_B = 13 \text{ мм}$ від 1,7 м/с до 5,1 м/с не викликає протягом 2...4,1 год. змін величини коефіцієнта динамічної в'язкості. За швидкості 6,13 м/с має місце деструкція макромолекул желатину в 15%-ному розчині: за ультрафільтрації протягом 4,6 год. коефіцієнт динамічної в'язкості желатинового розчину зменшився з 52,6 МПа·с до 25,3 МПа·с. Концентрація фрагментів деструктованих макромолекул у пермеаті при цьому зросла з 2,4% до 6,0%. Розрахункове значення тангенціального напруження в шарі желатинового розчину біля поверхні мембрани при цьому становило 99,2 Па.

6. Розрахунок і прогнозування нестационарних і квазістационарних процесів концентрування і очищення розчинів бісполімерів харчового призначення ультрафільтрацією

Одномірне нестационарне поле концентрацій досліджувалося для модельного розчину ферментних препаратів харчового призначення (розчину білків з м.м. 40000...60000 Да), який згідно з фізичною моделлю (див. розділ 2) містив 20% (від маси розчинених речовин) цільового білка з м.м. 40000...60000 Да ($R=S=1$ для мембран УАМ-100, ВПУ-15ПА) і 10% білків, які частково затримуються цією мембраною (побічні білки в розчинах ферментних препаратів, фрагменти макромолекул желатинів, молочних білків). Розподіл макромолекул другої і третьої груп між розчином і пермеатом додатково визначався значенням осмотичного тиску розчину згідно з кореляційними коефіцієнтами в формулі (21) (наведені без розмірностей): $\alpha_2 = 0,3 \cdot 10^{-5}$; $\alpha_3 = 0,4 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_4 = 0,2 \cdot 10^{-4}$.

Чисельний експеримент було поставлено за програмою *Reactor*, його параметри: $V_0 = 5 \text{ м}^3$, $k_B^0 = 100 \dots 1000 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$; $C_0 = 5\%$; $l = 5 \dots 25 \text{ м}$; $\Delta P_{m,l} = 0.4 \text{ МПа}$; $Q_{\text{вх}} = 0.002 \text{ м}^3/\text{с}$; $T = 290 \text{ К}$. Об'ємне зображення поля концентрацій залежно від довжини напірного каналу x і часу ультрафільтрації побудовано за допомогою програми *Paraglyph* і наведено на рис.10.

Прогнозування процесу ультрафільтрації розчинів біополімерів харчового призначення на прикладі модельного розчину ферментних препаратів харчового призначення показало, що для системи модельний розчин білку з м.м. 40000...60000 Да-ультрафільтраційна мембрана у щільному напірному каналі з $k_B^0 = 100 \dots 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ (мембрани марок УАМ-100, УАМ-150, ВПУ-15ПА, ПСА-1 і Ф-1 з $k_B^0 < 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$

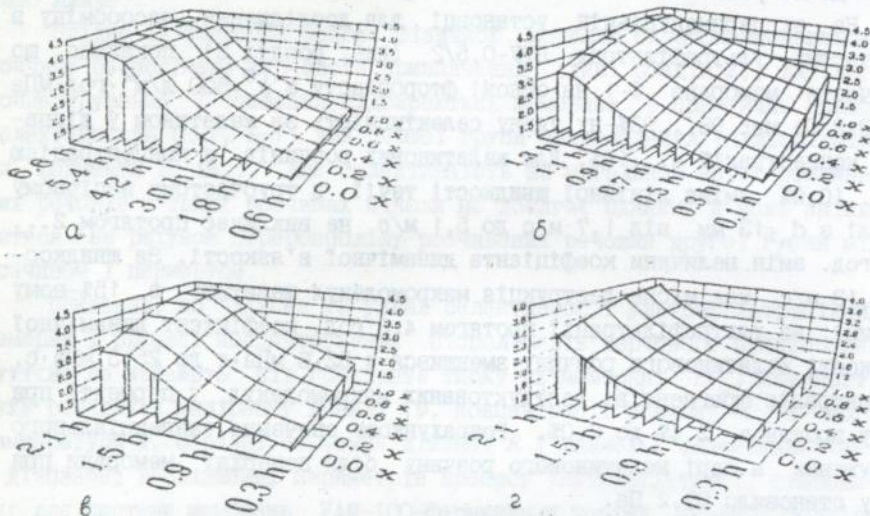


Рис.10. Одномірне нестационарне поле концентрацій в напірному каналі з двобічним розташуванням мембран УАМ-100 в процесі ультрафільтрації модельного розчину ферментних препаратів:

а $k_B^0 = 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$; $l = 10 \text{ м}$; б $k_B^0 = 1000 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$; $l = 10 \text{ м}$;

в $k_B^0 = 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$; $l = 20 \text{ м}$; г $k_B^0 = 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$; $l = 25 \text{ м}$

та ін.) профіль концентрації в напірному каналі довжиною до 10 м протягом всього часу концентрування до осмотично рівноважної концентрації зберігає лінійність, в математичних моделях може бути використаний в такій формі: $\tilde{C}(x, \tau) = C(0, \tau) + (C(l, \tau) - C(0, \tau))x/l$. При $k_B^0 = 200 \dots 600 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ (мембрани марок УАМ-300, УАМ-500, ВПУ-100ПА, PSF-30-1,2, ПСА і Ф-1 з $k_B^0 < 600 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ та ін.) поздовжній профіль концентрації стає нелінійним, а при $k_B^0 > 800 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ (мембрани УАМ-500, ВПУ-100ПА, PSF-30-1,2 за температури експлуатації біль-

шої, ніж 50°C , ПСА і Ф-1 з $k_B^0 > 800 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ та ін.) нелінійність має місце вже при $\tau=0$. Результати чисельного експерименту, які були поставлені для ультрафільтраційної мембрани з $k_B^0 = 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ при зміні довжини напірного каналу від 5 до 25 м показали, що поздовжній профіль концентрації залишається лінійним на початок процесу концентрування для всіх довжин напірних каналів, на кінцевому інтервалі концентрування лінійність зберігається тільки до 15 м.

Для прогнозування процесів концентрування і очищення розчинів біополімерів харчового призначення були поставлені чисельні експерименти з модельним розчином для установки з поверхнею мембран 32 м^2 і його циркуляцією через реактор (одномірна нестационарна модель ультрафільтрації, програма Reactor). Їх результати показали, що концентрування ультрафільтрацією білкових розчинів з $C_0 > 5\%$ недоцільне, оскільки градієнт осмотичного тиску вже при 10%-ній концентрації розчину (за високих значень R і S) становить 40% від робочого (0.4 МПа), а для концентрування, наприклад, 5 м^3 розчину від 1% до 22% і від 20% до 22% потрібен практично однаковий час.

Збільшення початкової концентрації розчину у процесі ультрафільтрації, як правило, зменшує його коефіцієнт k_v , що, в свою чергу, зменшує ефект очищення розчину k_s . Так, паралельна ультрафільтрація модельних розчинів з $C_0=1\%$ і $C_0=10\%$ на мембрані з $k_B^0=100 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ до $k_v=0,8$ знижує ефект очищення другого розчину в 1,4 раза. В такому випадку після ультрафільтрації необхідно провести декілька діафільтрацій.

У міру концентрування модельного розчину ультрафільтрацією також суттєво знижується питома продуктивність мембрани, що випливає з формули (23): збільшується градієнт осмотичного тиску на мембрані (див. рис. 7,б) і зменшується її коефіцієнт проникності за розчином (див. рис. 9,а). Залежності $L=L(C)$ для модельного розчину і розчину сирної сироватки (пілотна установка УФ-1/80П, капілярні мембрани ВПВ-15ПА) наведено на рис. 11.

Як видно з графіків, поданих на рис. 11, характер зміни питомої продуктивності ультрафільтраційних мембран для модельного розчину ($C_0=5\%$) і сирної сироватки ($C_0=5.12\dots 5.73\%$) збігаються.

Обробка даних чисельних експериментів показала, що залежності ступеня концентрування початкового розчину $\bar{C}$, від градієнта тиску на мембрані $\Delta P_{M,1}$ і коефіцієнта її проникності за розчинником k_B^0 спрямляються в напівлогарифмічних координатах

$$\bar{C}, (k_B^0, \Delta P_{M,1}) = \sqrt{a(\bar{\tau}) \exp[b_1(\bar{\tau}) \Delta P_{M,1} + b_2(\bar{\tau}) k_B^0]}. \quad (25)$$

а залежність ступеня концентрування від коефіцієнта зменшення об'єму має степеневий характер

$$C_1(k_v) = (1 - k_v)^{-\omega}. \quad (26)$$

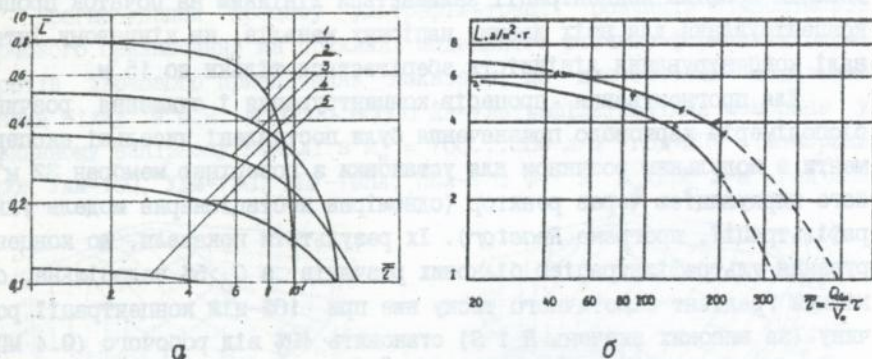


Рис.11. Залежності: а - питомої продуктивності мембрани в процесі ультрафільтрації модельного розчину біополімера харчового призначення (1 - $C_0=1\%$; 2 - $C_0=5\%$; 3 - $C_0=10\%$; 4 - $C_0=15\%$; 5 - $C_0=20\%$); б - сирної сироватки (мембрана ВІУ-15ПА) при виготовленні знежиреного сиру ($\circ$) і сиру 9%-ної жирності(Δ)

Зокрема, для системи мембрана УАМ-100-розчин ферментного препарату *Russula decolorans* $\omega=0.8676$, точність апроксимації - 0,1%.

Для порівняння ефективності експлуатації установок з циркуляцією розчину крізь реактор та контур (див.рис.2) в процесі ультрафільтрації модельного розчину біополімера харчового призначення було виконано чисельні експерименти за програмами *Reactor* та *Contur*. Щоб об'ємні швидкості в циркуляційних контурах обох установок були однаковими, у порівняльних розрахунках приймалося, що $Q_{\text{ц}} = Q_{\text{к}} + Q'_{\text{вх}} = Q_{\text{к}}[(1 + \alpha)/\alpha] = Q_{\text{вх}}$. Було встановлено, що при $\alpha > 1$, тобто, коли $Q_{\text{вх}} < Q_{\text{к}}$ середня концентрація в циркуляційному контурі перевищує середню концентрацію в прямоточному контурі, а час $\bar{t}$, необхідний для досягнення однакової концентрації C_1 в реакторі, на 4,4... 4,6% перевищує час $\bar{t}$ для установки з прямоточним контуром. Проте при $\alpha < 5$ циркуляційний контур працює ефективніше, а оптимальне значення α перебуває в межах $2 < \alpha < 5$.

Як відомо, найбільш ефективними є безперервні квазістаціонарні схеми концентрування та очищення розчинів біополімерів харчового призначення, в тому числі й ультрафільтрацією.

Схема технологічної лінії, яка реалізує цей процес, складається з послідовно-паралельно з'єднаних напірних каналів через проміжні

реактори. Ефекти на вході і виході з кожного напірного каналу, як правило, не враховуються, а градієнт тиску по довжині кожного напірного каналу ΔP_a забезпечується постійним за рахунок послідовного зменшення довжини напірних каналів в кожному модулі чи апараті.

Розрахунки процесу квазістаціонарної ультрафільтрації розчину ферментного препарату *Russula decolorans* з концентрацією 0,8% в щільному з двобічним розташуванням мембран ($2h \times b = 1 \times 400$ мм) і капілярному ($R_f = 1$ мм) напівнескінченних напірних каналах виконані за програмами PROG і PUMA для мембрани УАМ-100 з коефіцієнтом проникності за водою $k_B^0 = 50$ л/м²·год і дійсною селективністю $R = 0,904$. Параметри процесу ультрафільтрації: $v_0 = 1$ м/с, $\Delta P_M = 0,5$ МПа, $T = 290$ К. Розрахункові значення концентрацій розчинених речовин на початку напірного каналу біля поверхні мембрани становили $\psi(x_0) = 2,25\%$, на осі — $\psi(x_0) = 0,44\%$. Результати розв'язку цієї задачі Коші методом Рунге-Кутта (програма PROG-1 для ЕОМ ЕС 1022) наведено на рис.12,а. Там (суцільною лінією) позначено: 1 — середня по перерізу напірного каналу концентрація розчину; 2 — його концентрація біля поверхні мембрани; 3 — концентрація пермеату; 4 — питома продуктивність мембрани УАМ-100. Пунктирною лінією позначено те ж саме, але для капілярного каналу.

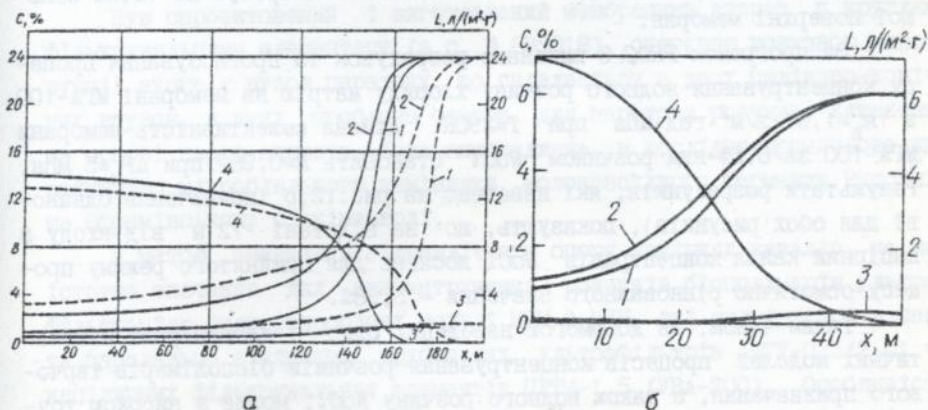


Рис.12. Кінетичні параметри процесу розділення для систем: а — мембрана УАМ-100 — розчин ферментного препарату *Russula decolorans*; б — мембрана МГА-100 — водний розчин хлориду натрію

Як видно з результатів чисельного експерименту, наведених на рис.12,а, коефіцієнт концентраційної поляризації λ в процесі ультрафільтрації зменшується від 2,8 до 1, концентрація розчину біля поверхні мембрани $C_M(x)$ наближається до середньої концентрації $C_p(x)$ і при осмотично рівноважній концентрації $C_{p,осм} = 24,5\%$ вони стануть однаковими, а питома продуктивність мембрани — нульовою. При цьому гра-

дієнт гідродинамічного тиску розчину на мембрані дорівнюватиме градієнту його осмотичного тиску.

Показано, що питома продуктивність мембран та її істинна селективність при концентруванні й очищенні розчинів біополімерів у квазістаціонарному режимі ультрафільтрації можуть бути описані експоненціальними залежностями від довжини напірного каналу

$L(x) = L_0 - a \exp(bx)$; $L_0 = 26,2 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$, $a = 10,9 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$, $b = 0,0037 \text{ м}^{-1}$; (27)
точність апроксимації – 4,0%;

$$C_{\Pi}(x) = a_1 \exp(b_1 x); \quad a_1 = 0,2\%, \quad b_1 = 0,02 \text{ м}^{-1}, \quad (28)$$

точність апроксимації – 11,6%.

Згідно з розрахунком для концентрування розчину ферментного препарату *Russula decolorans* від 0,8% до 6% необхідно $56,8 \text{ м}^2$ площі мембрани УАМ-100, а ефект його очищення від баластних речовин становитиме 46,8%.

Для оцінки ефективності експлуатації технологічних ліній концентрування розчинів біополімерів харчового призначення, побудованих на квазістаціонарних процесах, паралельно виконано розрахунки для плівкової та капілярної мембран. При цьому було прийнято, що $R_p = 2h$, а $b = \pi R_p$. Результати наведено на рис.12,а з якого видно, що лінія з капілярними модулями порівняно із щільними потребує на 12,3% більшої поверхні мембран.

За програмою PROG 3 виконано розрахунок та прогнозування процесу концентрування водного розчину хлориду натрію на мембрані МГА-100 з $R_B^0 = 1,67 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ при $T = 290 \text{ К}$. Дійсна селективність мембрани МГА-100 за 0,5%-ним розчином NaCl становить $R = 0,987$ при $\Delta P_M = 5 \text{ МПа}$. Результати розрахунків, які наведено на рис.12,б (позначення однакові для обох рисунків), показують, що на відстані 72 м від входу в напірний канал концентрація NaCl досягає для прийнятого режиму процесу осмотично рівноважного значення – 5,98%.

Таким чином, за допомогою наведених одно- і двовимірних математичних моделей процесів концентрування розчинів біополімерів харчового призначення, а також водного розчину NaCl , можна з високою точністю розраховувати процеси їх ультрафільтрації та зворотного осмосу і прогнозувати роботу цих систем в цілому.

Для оцінки ефективності роботи ультрафільтраційних модулів у процесах концентрування і очищення біополімерів харчового призначення запропоновано гідродинамічний коефіцієнт, згідно з яким з трьох типів розглянутих ультрафільтраційних модулів (щільний, трубчастий і капілярний) найбільш ефективним є модуль з капілярними фільтрувальними елементами УФА-1,5.

Надзвичайно важливим в експлуатації ультрафільтраційних систем є визначення режимів, за яких можлива передгелева експлуатація мембран. У дисертаційній роботі показано, наприклад, що в процесі ультрафільтрації розчину ферментного препарату *Asp. batata* в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 в ламінарному режимі до концентрації гелеутворення ($C_d = 21\%$ при $t=20^\circ\text{C}$) передгелеві режими ультрафільтрації не реалізуються, а в щільному напірному каналі з $d_g=4$ мм реалізуються при швидкостях $v>3,2$ м/с; за таких самих умов для желатинового розчину в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 передгелеві режими до $C_d=38\%$ при $t=40^\circ\text{C}$ можливі при $v>1,2$ м/с, а щільному напірному каналі – при $v>0,4$ м/с.

7. Розробка та випробування мембранних модулів, апаратів і установок на їх основі для ультрафільтрації розчинів біополімерів

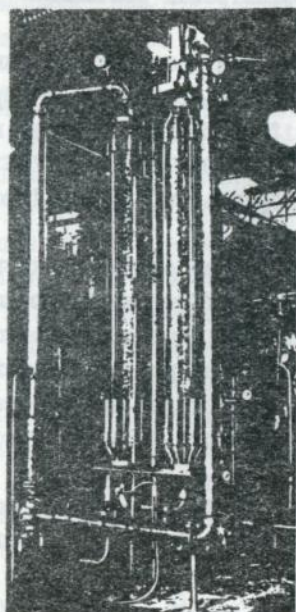
На основі експериментальних досліджень та розрахунків, виконаних в дисертаційній роботі, були розроблені фільтрувальні мембранні елементи з вузлами перетоків і герметизації мембран та апарати на їх основі (а.с. № 695018, № 768040, № 784064, № 799779 і № 1017361), а також оригінальний спосіб проведення процесу ультрафільтрації розчинів біополімерів (а.с. № 790405).

Був спроектований і виготовлений мембранний апарат з круглими фільтрувальними елементами (а.с. № 695018), суттєвою новизною конструкції якого є вузол перетоку, що складається з двох циліндро-конічних втулок, в яких зроблено отвори для перетоку розчину. Установка на основі цього апарату була впроваджена в дослідно-промислове виробництво мікробіального замітника молокозсідного ферменту Руссулін на Єфремівському біохімізаводі.

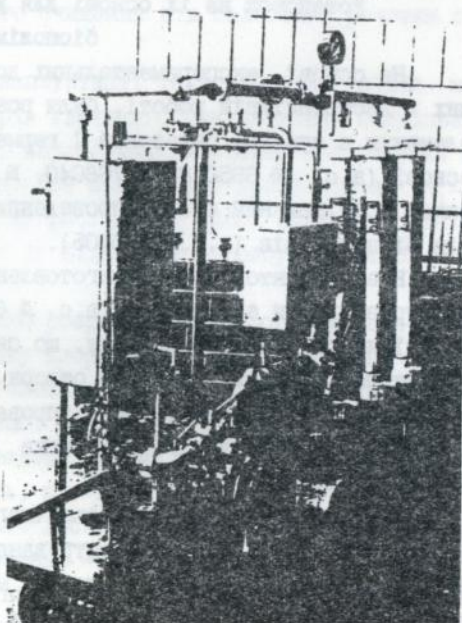
З метою зменшення гідравлічного опору напірних каналів, що має істотне значення для концентрування розчинів біополімерів ультрафільтрацією, були розроблені модулі МТМ і МКМ, які складаються з шести паралельно з'єднаних трубчастих ультрафільтрів БТУ-0,5/2-Ф1 чи капілярних фільтрувальних елементів UPTA-1,5 (УВА-200). Особливістю цих конструкцій є їх центральна симетрія, що забезпечує рівномірний розподіл розчину по напірних каналах, а також нижній вузол герметизації, який забезпечує термокомпенсацію по довжині модулів без порушення їх герметичності в діапазоні тисків до 0,5 МПа і температур до 343 К. Градієнт тиску на одиницю поверхні мембран у модулі МТМ-3,5 при течії води в напірних каналах з $v = 3,85$ м/с ($t=35^\circ\text{C}$) становив $0,027$ МПа/м²; в модулі МКМ-9,0 при течії води з $v=2,0$ м/с ($t=18^\circ\text{C}$) – $0,0067$ МПа/м².

На основі трубчастих модулів МТМ розроблено контурну ультрафільтраційну установку для концентрування і очищення розчинів біополімерів харчового призначення. В контурі міститься (залежно від продукту і технології його концентрування) від двох до чотирьох модулів, які з'єднуються послідовно. Загальний вигляд контурної трубчастої установки УМТ.ОП-7 з двома модулями МТМ-3,5 наведено на мал.13,а. Коефіцієнт масовіддачі від поверхні мембран Ф-1 у модулях МТМ при концентруванні желатинових розчинів становив $18,7 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$, гідродинамічний коефіцієнт, який характеризує ефективність їх експлуатації, $- 0,38 \cdot 10^8$.

Модулі на основі фільтрувальних елементів УРТА-1,5 (МКМ-9,0) і УВА-200 (МКМ-12,0) були випробовані в технології концентрування же-



а



б

Мал.13. Загальні вигляди контурної трубчастої установки УМТ.ОП-7 (а) і пілотної установки УМ-1/60П з капілярними фільтрувальними елементами (б)

латинів. Коефіцієнт масовіддачі в модулі МКМ-9,0 склав $5,1 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$, в модулі МКМ-12,0 $- 5,15 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$; гідродинамічний коефіцієнт $-$ відповідно $28,7 \cdot 10^8$ і $11,5 \cdot 10^8$. Модулі можна рекомендувати для застосування в конструкціях промислових ультрафільтраційних установок з поверхнею капілярних мембран від $36,0 \text{ м}^2$ для концентрування і очищення біополімерів харчового призначення.

Для відпрацювання технологій концентрування і очищення біополімерів харчового призначення та напрацювання дослідних партій продуктів розроблено пілотні установки з капілярними фільтрувальними елементами з об'ємом переробки сировини 60 л (УФМ-І/60П) і 80 л (УФ-І/80П). Загальний вигляд установки УФМ-І/60П наведено на мал.ІЗ,б. В установках передбачено регулювання температури розчину та його швидкості руху в напірних каналах фільтрувальних елементів, окреме збирання мікро- і ультрафільтрату, можливість концентрування розчинів біополімерів з низькою та високою в'язкістями. Установки було випробувано в технологіях одержання спеціальних видів желатинів і технологіях виділення білків з молочної сироватки. Установка УФ-І/80П експлуатується в пілотному режимі на АТ "Галактон" (м.Київ).

8. Розробка технологій одержання деяких біологічно активних речовин і желатинів із застосуванням методу ультрафільтрації

Експериментальні дослідження процесів концентрування і очищення розчинів деяких біополімерів харчового призначення і прогнозування за розробленими математичними моделями параметрів процесів їх ультрафільтрації дали можливість запропонувати ультрафільтрацію як сучасну і ефективну альтернативу традиційним методам концентрування і очищення, застосовуваним у промисловості, (вакуум-випарювання, осадження органічними розчинниками, сепарування, центрифугування та ін.).

Було розроблено і впроваджено в дослідно-промислове виробництво технологію одержання мікробіального замітника молокосідного ферменту Руссулін (а.с. № 883174) із застосуванням ультрафільтрації, що підвищило питому активність ферменту в 2,2...3,6 рази і його вихід з культуральної рідини – до 88,8...96,6%.

Розроблено також технологію одержання клітинного вітаміну B_{12} із застосуванням ультрафільтрації (а.с. № 760520), що дало можливість збільшити в препараті концентрацію біологічно активних форм вітаміну B_{12} на 8,1...81,9% залежно від частки клітинного вітаміну в початковій метановій бразці.

Розроблено технологію одержання харчового і фотографічного желатинів із застосуванням ультрафільтрації (патент Російської Федерації № 2025476 і позитивне рішення на видачу патенту України за заявою № 95290031 від 22.09.95р.), що дало можливість підвищити на 7,63...28,7% світлочутливість фотографічних емульсій і вважати інертний У-желатин новим видом інертних желатинів, які розміщуються між звичайними інертними і деіонізованими желатинами. За допомогою ультрафільтрації з однієї і тієї ж партії желатинового бульйону виробля-

ється харчовий желатин на одну марку вище порівняно з базовою технологією, що дає можливість на одній тонні товарного желатину одержати прибуток в розмірі 400...450 крб. (у цінах 1991 р.), експлуатаційні витрати при цьому зменшуються в середньому на 1000 крб.

9. Дослідження процесів хімічної і ферментативної деструкції макромолекул біополімерів. Розробка регенеруваних композицій і технологій регенерації полімерних мембран

Одним із шляхів відновлення проникності та селективних властивостей полімерних мембран у процесі ультрафільтрації розчинів біополімерів харчового призначення є забезпечення деструкції макромолекул до фрагментів, які вільно проходять крізь пори мембрани.

Процеси хімічної та біологічної деструкції вивчалися на прикладі желатинів. Було показано, що ефективність гідролізу лугами знижується від Li до Na на 22.4% і від Na до K – на 24.8%. Ступінь деструкції макромолекул желатину із збільшенням концентрації $NaOH$ від 0,05 до 5% підвищується від 4,95...5,35 до 62,9...74,6%. На рис.14,а наведено залежності ступеня деструкції макромолекул желатину різними ферментними препаратами від часу ферментолізу (1 – пронази *S.griseus*+*A.prestium*; 2 – лужна протеаза; 3 – протеаза *C*; 4 – нейтральна протеаза; 5 – металопротеїназа; 6 – протосубтілін).

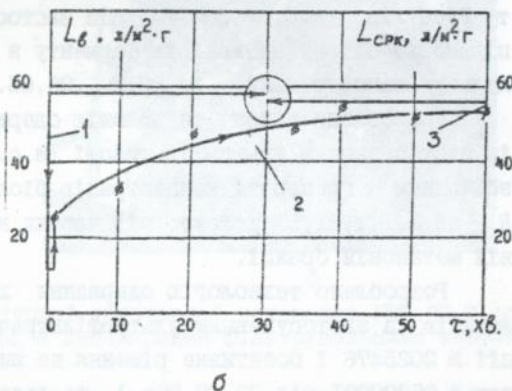
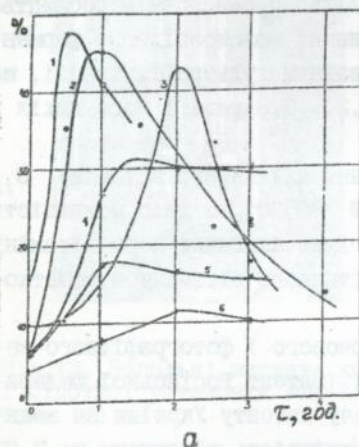


Рис.14. Залежності ступеня деструкції макромолекул желатину, % від часу ферментолізу, год (а) і кінетики процесу відновлення проникних властивостей капілярних мембран ВІУ-ІБПА регенерувальною композицією СРК-І після ультрафільтрації сирної сироватки (б)

Як видно з графіків, найбільш ефективними деструкторами макромолекул желатину (41,5...44,1%) до другої години при $t = 48...52^{\circ}C$

(концентрація розчину ферментного препарату – 0,95...1,05%, pH=10,6...10,8) є пронази із *S.griseus* і *A.versutum*; із ферментних препаратів, які випускаються промисловістю, найбільшу ефективність показали: лужна протеаза з активністю 350000 од/г (41,1...44,6%) при $t=58^{\circ}\text{C}$ і протеаза С з активністю 283000 од/г (31,7... 34,5%) при $t=50^{\circ}\text{C}$.

Розроблено і випробувано в лабораторних і пілотних умовах багатокомпонентні порошкові регенерувальні композиції СРК-1 і СРК-2 на основі ферментних препаратів лужної протеази і протеази С. На рис. 14,б наведено кінетику процесу відновлення проникних властивостей капілярної мембрани ВПУ-15ПА після ультрафільтрації сирної сироватки регенеруючою композицією СРК-1 (1 – зниження водопроникності мембран у процесі ультрафільтрації; 2 – регенерація мембран; 3 – водопроникність мембран після регенерації. Таким чином, регенерація мембрани ВПУ-15ПА синтетичною регенерувальною композицією СРК-1 протягом години практично повністю відновлює її проникні властивості.

Загальні висновки

1. Розроблений метод визначальної апроксимації як модифікація відомого методу Бубнова-Галеркіна може бути застосований для чисельно-аналітичного розв'язання двовимірних нестационарних і квазістационарних задач мембранної під тиском технології. Показано, що згідно з методом визначальної апроксимації для розв'язання цих задач можуть бути застосовані конструкції профілю концентрацій в напірному каналі, базовані на алгебраїчних і трансцендентних функціях.

2. Із застосуванням інтерференційного мікрометоду виміряні коефіцієнти взаємодифузії в системі вода-біополімер на прикладі желатинів і встановлено, що величина D_B зменшується із зростанням концентрації у розбавленому режимі та зростає в напіврозбавленому; рухомість клубків макромолекул желатину при різних температурах у розбавленому режимі адекватно описується законом Стокса-Ейнштейна $D_{B,O} = kT/6\pi\eta R$ разом з температурною залежністю ефективного в'язкості розчинника у вигляді закону Андраде $\mu(T) = \mu_0 \exp(E_A/kT)$, але при вищих, порівняно з чистою водою, значеннях уявної енергії активації E_A . При цьому функція $D_{B,O}$ є універсальною і не залежить від характеристик розчиненого желатину.

3. Встановлено, що усереднені значення коефіцієнта взаємодифузії в системі вода-желатини у діапазоні концентрацій 0...25% і температур 293...328 K, змінюються в інтервалі $0,3 \cdot 10^{-10} \dots 1,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; залежність $D_{B,O}(T)$ при нескінченному розбавленні розчину апроксимована функцією $D_{B,O}(T) = aT \exp(-b/T)$, $a = 0,0012 \text{ м}^2/\text{с}$, $b = 6937 \text{ K}$.

Значення коефіцієнта b більш ніж утричі перевищує відповідну величину для води: $b=1920K$.

4. Показано, що значення коефіцієнтів проникності розчинів біополімерів харчового призначення крізь ультрафільтраційні мембрани, які були визначені динамічним методом, можуть бути з достатньою для інженерної практики точністю апроксимовані функціональною залежністю $k_L = k_B (1 + \alpha C_M)^{\beta}$, а значне зменшення значення k_L за високих концентрацій біополімера може бути пояснено не тільки збільшенням кількості пор у мембрані, що екрануються макромолекулами, а і частотою їх перекривань.

5. Коефіцієнт масовіддачі в щільному, трубчастому і капілярному напірних каналах змінюється в межах $2,97 \dots 18,7 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$ і є постійною величиною, оскільки із збільшенням концентрації макромолекул біополімера в розчині, наприклад, макромолекул желатину, коефіцієнт взаємодифузії D_B зростає в області напіврозбавлених розчинів, що збільшує молекулярне перенесення від поверхні мембрани і певною мірою стабілізує величину коефіцієнта масовіддачі β .

6. Показано, що дійсна та уявна селективності ультрафільтраційних мембран у процесі концентрування промислових розчинів біополімерів харчового призначення в діапазоні досліджених параметрів суттєво не залежать від градієнту тиску на мембрані, швидкості руху в напірному каналі, концентрації розчину і його температури. Їх середні значення, наприклад, для системи мембрана ВПУ-15ПА-сирна сироватка становили: $R=0,7089, S=0,4165$; для системи мембрана PSF-30-1,2 - желатин п.2868" - $R=0,9552, S=0,9493$.

7. Показано, що для системи розчин білка з м.м. 40000...60000 Да ультрафільтраційна мембрана в щільному напірному каналі з $k_B^0 = 100 \dots 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ профіль концентрації в напірному каналі довжиною до 10 м протягом всього часу концентрування до осмотично рівноважної концентрації зберігає лінійність; в щільному напірному каналі з $k_B^0 = 200 \dots 600 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ поздовжній профіль концентрації у процесі концентрування розчину стає нелінійним, а при $k_B^0 > 800 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ нелінійність має місце вже при $t=0$; при зміні довжини напірного каналу від 5 до 25 м для мембрани з $k_B^0 = 200 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год} \cdot \text{МПа}$ поздовжній профіль концентрації залишається лінійним на початку концентрування для всіх довжин напірних каналів; на кінцевому інтервалі концентрування лінійність зберігається тільки до 15 м.

8. Показано, що ступінь концентрування розчину біополімера C , в нестационарному режимі ультрафільтрації експоненціально залежить від градієнта тиску на мембрані ΔP_M і коефіцієнта її проникності за роз-

чинником (вода) K_B^O , а залежність C_1 від коефіцієнта зменшення об'єму розчину K_v має степеневий характер.

9. Показано, що питома продуктивність мембран та їх селективність у процесі ультрафільтрації розчинів біополімерів харчового призначення в квазістаціонарному режимі може бути описана експоненціальними залежностями від довжини каналу. Розроблено методики розрахунку відповідних процесів, що ґрунтуються на двовимірних квазістаціонарних моделях. Показано, зокрема, що для концентрування розчину ферментного препарату *Russula decolorans* від 0,8% до 6% необхідно 56,8 м² мембран, а ефект його очищення від баластних низькомолекулярних речовин становитиме 46,8%.

10. Показано, що у процесі ультрафільтрації розчину ферментного препарату *Aer. batata* в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 в ламінарному режимі до концентрації гелеутворення $C_d=21\%$ ($t=20^\circ\text{C}$) передгелеві режими ультрафільтрації не реалізуються, а в щільному напірному каналі з $d_e=4$ мм реалізуються при швидкостях $v>3,2$ м/с; за тих же умов для желатинового розчину в трубчастих ультрафільтрах БТУ-0,5/2 передгелеві режими до $C_d=38\%$ ($t=40^\circ\text{C}$) можливі при $v>1,2$ м/с, а в щільному напірному каналі – при $v>0,4$ м/с.

11. Досліджено процеси хімічної деструкції макромолекул біополімерів на прикладі желатинів. Встановлено, що ефективність гідролізу лугами знижується від літію до натрію на 22,4% і від натрію до калію на 24,8%. Ступінь деструкції макромолекулами желатину із збільшенням концентрації гідроксиду натрію від 0,05 до 5% підвищується від 4,95...5,35 до 62,9...74,6%, наближаючись до "повного" руйнування макромолекули (599 мг $\alpha\text{-NH}_2$ груп на 1 г желатину по методу Лі і Такашаші чи 203 мг амінного азоту по методу формольного титрування). Із ферментних препаратів найбільш ефективними деструкторами макромолекул желатину (41,5...44,1%) є пронази з *S. griseus* і *A. spretum*, а із ферментних препаратів, які виробляє промисловість, найбільшу ефективність показали: лужна протеаза і протеаза С. Розроблено та випробувано в лабораторних і пілотних умовах багатокomпонентні порошкоподібні регенерувальні композиції СРК-1 і СРК-2 на сонові ферментних препаратів лужної протеази і протеази С.

12. На основі результатів досліджень розроблено технології одержання молокозсідного ферментного препарату Руссулін (а.с. № 833174), клітинного вітаміну B_{12} (а.с. № 760520), фотографічного желатину (патент Російської Федерації № 2025476, позитивне рішення на видачу патенту України від 22.09.95 р. за заявкою № 95290031) і харчового желатину. Економічний ефект від виробництва ферментного препарату

Руссулін в умовах дослідно-промислового виробництва Єфремівського біохімічного заводу становив 79,6 тис.крб. на тонну препарату; економічний ефект від виробництва 16 тонн фотографічного желатину на Казанському желатиновому заводі "Полімерфото" становив 43,9 тис.крб., 44 тонн харчового желатину – 211,4 тис.крб. (у цінах 1991р.).

Зміст дисертації викладено в таких основних працях:

1. Гуцалюк В.М. Вариационные методы в решениях задач мембранной технологии. – Киев: Выща школа, 1991. – 60с.
2. Гуцалюк В.М., Нудьга М.Н. Разработка аппарата для мембранного разделения метановой бражки // Опыт внедрения и промышленная эксплуатация тепло-массообменных аппаратов и реакторов: Тез. докл. У респ. конф. – Днепропетровск, 1980. – С. 49-51.
3. Гуцалюк В.М., Казимиров Р.К. Исследование процесса ультрафильтрации некоторых микробиологических растворов // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. – Владимир, 1981. – С. 173-174.
4. Гуцалюк В.М., Анистратенко В.А. Об одной математической модели мембранного разделения методами обратного осмоса и ультрафильтрации. – В кн.: Дифф. ур-ния с частными производ. в прикладн. задачах. – Киев: Ин-т математики АН УССР. – С. 60-64.
5. Gutsalyuk V.M., Anistratenko, V.A. Fashion the ultrafiltration method of separation microbiological solutions // 3rd Symposium of socialist countries on biotechnology. – Bratislava, 1983. – A4-2.
6. Gutsalyuk V.M., Anistratenko V.A. Extraction the microbiological substitute of rennet by means of ultrafiltration // 3rd Symposium of socialist countries on biotechnology. – Bratislava, 1983. – A2-3.
7. Гуцалюк В.М., Анистратенко В.А. Нелинейные интегральные уравнения нестационарного массопереноса в напорных каналах мембранных аппаратов. – В кн.: Нелинейные дифференц. уравнения в прикладн. задачах. – Киев: Ин-т математики АН УССР, 1984. – С. 99-104.
8. Гуцалюк В.М. Математическое моделирование нестационарных баромембранных процессов разделения. – Там же. – С. 105-107.
9. Гуцалюк В.М. Математическое моделирование поля концентраций в кольцевом мембранном канале // Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. пр-ва: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. – Харьков, 1985. – С. 54-56.

10. Гуцалюк В.М. Массоперенос в трубчатом мембранном канале в режиме стационарного ламинарного течения. – В кн.: Дифференц. уравнения с частными произв. в прикладн. задачах. – Киев: Ин-т математики АН УССР, 1985. – С.43-48.
11. Gutsalyuk V.M., Anistratenko V.A. Method for determining the membrane permeability//Synthetic Polymeric Membranes: 29-th Microsymposium on macromolecules. – Prager, 1986. – P9-1.
12. Гуцалюк В.М. Вариационная постановка задачи массопереноса в процессах разделения через мембраны под давлением //Применение мембранных методов в пром-сти: Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. по мембранным методам разделения смесей. – Т.4. – М., 1987. – С.13-15.
13. Gutsalyuk V.M., Anistratenko V.A. A numerical analytical method for the determination of the permeability of membranes //Synthetic Polymeric Membranes. – Berlin – New York: Walter de Gruyter, – 1987. – P.673-681.
14. Гуцалюк В.М., Можарская И.В. Нестационарное разделение через мембраны под давлением в установке с циркуляцией раствора через расходную емкость // Мембраны и мембранная технология. Микро- и ультрафильтрационные мембраны, микро- и ультрафильтрация: Тез. докл. I респ. конф. – Т.2. – Киев, 1987. – С.54-56.
15. Гуцалюк В.М. Вариационная постановка задачи массопереноса в баромембранных процессах разделения. – В кн.: Физ.-тех. приложения нелинейных краевых задач. – Киев: Ин-т математики АН УССР, 1987. – С.33-37.
16. Gutsalyuk V.M., Anistratenko V.A. Method for determining the unstationary field of concentrations in reverse osmosis and ultrafiltration channels//Intern.Congress on Membrane and Membrane Processes, Report 6-PS7. – Tokyo, 1987. – P.430-432.
17. Гуцалюк В.М. Одномерная нестационарная модель поля концентраций для баромембранных процессов в установке с циркуляцией разделяемого раствора через расходную емкость//Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов хим. пр-ва. Массообмен в системах с твердой фазой: Тез. докл. VII респ. конф. – Ч.3. – Львов, 1988. – С.36-37.
18. Гуцалюк В.М., Дров Д.П., Едигарова О.Г. Применение ультрафильтрации для концентрирования и очистки β -галактозидазы//Укр. биохим. журнал. – 1988. – Т.60, №6. – С.75-78.
19. Гуцалюк В.М. Трубочатый мембранный модуль // Состояние и развитие мембранной техники: Тез. докл. Всесоюзн. науч. конф. – М., 1989. – С.28.

20. Гуцалюк В.М., Кубра В.А. Характеристика препарата β -галактозидазы, полученного методом ультрафильтрации // Укр. биохим. журнал. - 1989. - Т.61, №4. - С.103-107.
21. Гуцалюк В.М. Сравнение эффективности работы плоского и трубчатого мембранных напорных каналов в процессах ультрафильтрационного концентрирования ферментных растворов // Процессы и аппараты для микробиологических производств: Тез.докл. Всесоюз.конф. - Грозный, 1989. - С.159-160.
22. Gutsalyuk, V.M. One-dimensional nonstationary model of membrane separation process under pressure//Env.Prot.Eng. - 1989. - V.15, № 3-4. - P.41-55.
23. Гуцалюк В.М. Об одной математической модели нестационарного разделения растворов через мембраны под давлением. - В кн.: Математическое моделирование физических процессов. - Киев: Ин-т математики АН УССР, 1989. - С.47-50.
24. Гуцалюк В.М. Двумерная краевая нестационарная задача для уравнения конвективной диффузии в напорном канале с полупроницаемой мембраной. - В кн.: Нелинейные краевые задачи математич. физики и их приложения. - Киев: Ин-т математики АН УССР, 1990. - С.35-37.
25. Применение ультрафильтрации в технологии концентрирования фотографического и пищевого желатина/В.М.Гуцалюк, Н.В.Ушаков, В.Ф.Бобров и др.-В кн.: Современное состояние и перспективы развития производства желатина. - Казань: Тасма, 1991. - С.3-21.
26. О возможности применения капиллярных ультрафильтрационных модулей POROFILT в технологии концентрирования желатина /Б.Корцил, И.Жирай, М.Хидег, В.М.Гуцалюк и др. - Там же. - С.44-53.
27. Гуцалюк В.М. Метод определяющей аппроксимации решений задач для мембранной технологии. - В кн.: Нелинейные эволюционные уравнения в прикладных задачах. - Киев: Ин-т математики АН УССР, 1991. - С.31-34.
28. Гуцалюк В.М., Ушаков Н.В., Бобров В.Ф. Трубчатая мембранная установка УМТ.ОП-7 в технологии концентрирования желатиновых бульонов методом ультрафильтрации // Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберег. технологий, оборудования и новых видов пищ. продуктов в перерабатыв. отрасли АПК: Тез. докл. респ. науч.-тех. конф. - Киев, 1991. - С.37.
29. Гуцалюк В.М., Стадниченко А.И. Ультрафильтрация водных растворов желатина через капиллярные мембраны ВПУ-15-ПА.-Там же.- С.83-84.
30. Гуцалюк В.М. Нестационарное разделение через мембраны под давлением в схеме с циркуляционным контуром // Мембраны и мембранная

- технологія: Тез. докл. II респ. конф. – Київ, 1991. – С.103-105.
31. Восстановление проницаемых свойств капиллярных мембран на основе фенилона растворами СМС в процессе ультрафильтрации растворов желатина/В.М.Гуцалюк, Г.М.Бандуренко, Г.Е.Зингер и др. – Там же. – С.84-85.
 32. Гуцалюк В.М., Бандуренко Г.М., Доліковський В.І. Осмотическое давление желатиновых растворов // Мембранные методы разделения смесей: Тез. докл. V Всесоюз. конф. – Суздаль, 1991. – С.11-12.
 33. Гуцалюк В.М., Личко В.Б., Костенко Д.В., Москощенко М.В. Ферментативный гидролиз желатина//Укр.биохим.журн. – 1991. – Т.63, № 5. – С.39-45.
 34. Гуцалюк В.М. Математическая модель нестационарного процесса разделения растворов через мембраны в схеме с циркуляционным контуром. – В кн.: Асимптотическое интегрирование нелинейных дифференц. уравнений. – Киев: Ин-т математики АН Украины, 1992. – С.45-48.
 35. Гуцалюк В.М. Математические модели массопереноса в задачах мембранной технологии. – В кн.: Нелинейные проблемы дифференц. уравнений и математич. физики. – Душанбе, 1992. – С.47.
 36. Гуцалюк В.М. Задачи конвективной диффузии процессов мембранного разделения растворенных веществ. – В кн.: Нелинейные краевые задачи математич. физики и их приложения. – Киев: Ин-т математики АН Украины, 1992. – С.48-52.
 37. Молекулярно-массовое распределение фотожелатина, полученного с применением метода ультрафильтрации/С.П.Перевезенцева, Т.М.Бобинова, Н.В.Ушаков, В.М.Гуцалюк и др.//Журн. прикл. химии. – 1992. – Т.65, вып.10. – С.2389-2392.
 38. Гуцалюк В.М. Влияние осмотического давления растворов пищевых и микробиологических продуктов на процесс их концентрирования методом ультрафильтрации//Пищ.пром-сть. – 1993. – Вып.36. – С.63-71.
 39. Гуцалюк В.М., Гулий І.С., Івасценко Н.Н. Моделирование поля концентраций в плоском ультрафильтрационном канале с односторонней мембраной. – В кн.: Нелинейные краевые задачи математич. физики и их приложения. – Киев: Ин-т математики АН Украины. – 1993. – С.45-47.
 40. Гуцалюк В.М., Гулий І.С., Абдеев Н.И., Васильев Г.И. Кинетические закономерности процесса взаимодействия в системе "вода-биополимер"//Укр.биохим.журн. – 1993. – Т.65, № 6. – С.102-105.
 41. Гулий І.С., Гуцалюк В.М., Доліковський В.І., Іллінова І.І. Взаємодія і осмотичний тиск у водних розчинах харчових біополімерів//Розробка та впровадження нових технологій і обладнання у

- харчову та переробні галузі АПК: Тез. допов. міжн. наук.-техн. конф. - Київ, 1993. - С.121.
42. Гуцалюк В.М., Гулий І.С., Івасценко М.М. Математичне моделювання та вибір раціональної схеми нестационарного процесу ультрафільтрації розчинів. - Там же. - С.122-123.
 43. Гуцалюк В.М., Гулий І.С. Моделювання поля концентрацій в напірному мембранному каналі //Наукові праці Українського державного університету харчових технологій. - 1993. - № 1. - С.77-85.
 44. Гуцалюк В.М., Гулий І.С. Одномірні нестационарні задачі ультрафільтрації розчинів біополімерів // Наукові праці Українського державного університету харчових технологій.-1994.-№2.-С.112-123.
 45. Гуцалюк В.М., Гулий І.С., Булдовський А.М., Клименко В.А. Задачи массопереноса в системах ультрафильтрации и обратного осмоса. - В кн.: Нелинейные краевые задачи математич. физики и их приложения. - Киев: Ин-т математики НАНУ, 1994. - С.67-68.
 46. Gutsalyuk, V.M., Guly, I.S., Mel'nichenko, Yu.B., Klepko, V.V., Vasil'ev, G.I., Avdeev, N.N. Mutual diffusion in aqueous gel solutions. - Polymer International. - 1994. - V.33, №4. - P.359-365.
 47. Математична модель процесу ультрафільтрації в напівнескінченному трубчастому напірному каналі /В.М.Гуцалюк, І.С.Гулий, І.В.Іволга та ін. //Розробка та впровадження прогресивних технологій та обладнання у харчову та переробну промисловість: Тез.допов.Всеукр. наук.-техн. конф. - Київ, 1995. - С.349.
 48. Гулий І.С., Гуцалюк В.М., Доліковський В.І., Плинова І.І. Вимірювання осмотичного тиску розчинів харчового і фотографічного желатинів. - Там же. - С.353.
 49. Гуркова Л.В., Гуцалюк В.М., Сілатіна Г.О., Пічко В.Б. Кислотний та лужний гідроліз макромолекули желатину з метою розробки технології регенерації полімерних мембран. - Там же. - С.371.
 50. Гуцалюк В.М. Качественные показатели пищевого желатина, полученного с применением ультрафильтрации. - Пищ. пром-сть. - К.: Урожай, 1995. - Вып.40. - С.70-78.
 51. А.с. № 695018 (СССР). Аппарат для обратного осмоса и ультрафильтрации / Авт. изобр.: А.С.Дыченко и В.М.Гуцалюк. - Заявл. 31.01.78. № 2576260/23-26; М.Кл². В01Д 13/00 // В01Д 31/00.
 52. А.с. № 760520 (СССР). Способ получения кормового витамина В₁₂ / Авт. изобр.: Н.А.Круглов, В.Р.Кулинченко, Е.Е.Каталевский и В.М.Гуцалюк. - Заявл. 30.08.78. № 2690056/30-15; М.Кл². В01Д 31/00 // С12Д 5/06.

53. А.с. № 768040 (СССР). Аппарат для разделения жидких смесей / Авт. изобр.: В.И.Руденко и В.М.Гуцалюк. - Заявл. 04.11.78. № 2680581/23-26; М.Кл². В01Д 13/00.
54. А.с. № 784064 (СССР). Мембранный аппарат / Авт. изобр.: В.М.Гуцалюк, В.И.Руденко, В.Р.Кулинченко и др. - Заявл. 25.05.79. № 2770629/23-26; М.Кл³. В01Д 13/00.
55. А.с. № 790405 (СССР). Способ разделения растворов с помощью полупроницаемой мембраны / Авт. изобр.: В.М.Гуцалюк, В.И.Руденко, В.Р.Кулинченко и Е.Е.Каталевский. - Заявл. 12.07.79. № 2794791/23-26; М.Кл³. В01Д 13/00.
56. А.с. № 799779 (СССР). Мембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами/Авт. изобр.: В.М.Гуцалюк, В.И.Руденко, В.Р.Кулинченко и др. - Заявл. 10.04.79. № 2760655/23-26; Оpubл. в Б.И., 1981, № 4; М.Кл³. В01Д 13/00.
57. А.с. № 883174 (СССР). Способ получения молокосвертывающего ферментного препарата Руссулин/Авт. изобр.: В.М.Гуцалюк, В.Р.Кулинченко, М.Н.Нудьга и др. - Заявл. 31.03.80. № 2903964/28-13; Оpubл. в Б.И., 1981, № 43; М.Кл³. С12Ж 9/50 // А23С 19/032.
58. А.с. № 1017361 (СССР). Мембранный аппарат / Авт. изобр.: В.М.Гуцалюк, Р.К.Казимиров и В.Р.Кулинченко. - Заявл. 08.01.82. № 3378285/23-26; Оpubл. в Б.И., 1983, № 18; М.Кл. В01Д 13/00.
59. Патент № 2025476 (Российская Федерация). Способ получения фотографического желатина / Авт. изобр.: В.М. Гуцалюк (Украина), Е.Е.Каталевский, Н.В.Ушаков и др. (Россия). - Заявл. 12.05.91. № 4935589/13; Оpubл. в Б.И., 1994, № 24; М.кл. С09Н 1/00, 3/02.
60. Спосіб одержання фотографічного желатину / В.М.Гуцалюк, Є.Є.Каталевський, М.В.Ушаков та ін. - Заявка № 95290031 на одержання патенту України. - Позитивне рішення від 22.09.95.

Гуцалюк В.М. Концентрирование и очистка растворов биополимеров пищевого назначения ультрафильтрацией.

Диссертация в виде рукописи на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.18.12. "Процессы и аппараты пищевых производств", Украинский государственный университет пищевых технологий, Киев, 1996.

Защищается 81 научная работа и 10 изобретений, которые отражают теоретические и экспериментальные исследования процессов концентрирования и очистки биополимеров пищевого назначения ультрафильтрацией. Решены одно- и двумерные нестационарные и квазистационарные задачи ультрафильтрации исследуемых объектов, разработаны соответствующие математические модели, выполнен прогноз параметров разделения. Измерены основные характеристики системы полимерная мембрана - разделяемый раствор. Разработаны конструкции фильтрующих элементов, модулей и установок для ультрафильтрации растворов биополимеров пищевого назначения, а также соответствующие технологии с применением метода ультрафильтрации. Результаты работы внедрены на предприятиях соответствующих отраслей промышленности.

Gutsalyuk, V.M. Concentration and purification the food biopolymers solutions by ultrafiltration.

Dissertation in the form of manuscript for competition for the academic degree of doctor in technical sciences on speciality 05.18.12. "Processes and apparatus of food production", Ukrainian State University of Food Technologies, Kyiv, 1996. 81 scientific works and 10 author's certificates are defended. They contain theoretical and experimental investigations of the processes of concentration and purification of food biopolymers by ultrafiltration. One- and two dimensions unstationary and kwazistationary ultrafiltration problems of objects are solved. The corresponding mathematical models are designed. The prediction of ultrafiltration parametes are fulfilled. The main caracteristics of polymer membrane-solution systems are measured. The filtration elements, moduls and plants for ultrafiltration of food biopolymers, as well as corresponding technologies with ultrafiltration, are designed. The results of this work are inculcated at enterprises of corresponding brunches of industry.

Ключові слова: біополімери харчового призначення, ультрафільтрація, полімерна мембрана, концентрування, очищення.

Підп. до друку . Формат 50х84¹/16. Папір друк. № 8.
Обл.-вид.арк. 2 сс. Тираж 100 прим. Зам. № 443

Український державний університет харчових технологій
252601 Київ-17, вул.Володимирська, 68

AB 35.735