

dough during the bread baking, particularly heavy metal cations, which are inhibitors of most enzymes, plays a very important role in ensuring the quality of the finished product that requires careful monitoring of its purity.

Key words: wheat flour, yeast dough, proteolytic enzymes, amylolytic enzymes, heavy metals, cations, water, gluten.

DOI : 10.33274-2079-4827-2018 -37-2-46-52

УДК 628.161

Дейниченко Г. В., д-р техн. наук, професор¹

Гузенко В. В., канд. техн. наук¹

Возняк А. В., канд. техн. наук, доцент²

Островчук А. О., студент²

¹ Харківський державний університет харчування та торгівлі (м. Харків, Україна), e-mail: oborud.hduht@gmail.com.

² Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського (м. Кривий Ріг, Україна), e-mail: voznyak@donnuet.edu.ua

ФОРМУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО ОПИСУ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕМБРАН ІЗ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИМ ШАРОМ

UDC 628.161

Deynichenko G. V., Grand PhD

in Engineering sciences, Professor¹

Guzenko V. V., PhD in Engineering sciences¹

*Voznyak A. V., PhD in Engineering sciences,
Associate Professor²*

Ostrovchuk A. O. Student²

¹ Kharkov State University of Food Technology and Trade (Kharkov, Ukraine), e-mail: oborud.hduht@gmail.com.

² Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky (Kryvyi Rih, Ukraine), e-mail: voznyak@donnuet.edu.ua

MATHEMATICAL DESCRIPTION FORMATION OF MEMBRAN STRUCTURAL PROPERTIES WITH POLARIZATION LAYER

Мета. Мета статті полягає у аналізі існуючих математичних моделей для визначення фізичних властивостей напівпроникної мембрани з утворенням на її поверхні поляризаційного шару та визначенням структурних властивостей мембрани під час мембранного розділення біологічних рідин.

Методи. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження для визначення диференціальної функції розподілу пор різних мембран, що дозволяє безпосередньо оцінити вплив промислових процесів на швидкість фільтрації. У експериментальних дослідженнях використовували напівпроникну ультрафільтраційну мембрану ПАН-100, яка попередньо використовувалася в процесі мембранного концентрування знежиреної молочної сировини. Процес концентрування проводили при значеннях тиску $P = 0,3$ МПа, температури $t = 20$ °С і тривалості процесу $\tau = 180$ хв. Для знаходження ізотерм десорбції використовували тензометричний (статичний) метод.

Результати. Запропоновано існуючі математичні моделі процесу формування поляризаційного шару на поверхні мембрани. Подано ґрунтовний опис наведених моделей для визна-

Надійшла до редакції 31.10.2018 р.

© Г. В. Дейниченко, В. В. Гузенко, А. В. Возняк,
А. О. Островчук, 2018

чення фізичних властивостей мембрани під час мембранної обробки біологічної рідини. На дано математичний опис та визначено структурні властивості напівпроникної мембрани з утворенням на її поверхні поляризаційного шару. Визначено аналітично та експериментально диференційну функцію розподілу пористості (ДФРП) капілярів за розмірами. Під час експерименту встановлено, що розміри пор мембрани ПАН-100 мають різний характер. У процесі фільтрації, за визначених умов, відбувається зменшення кількості великих мікрокапілярів, радіуси яких більше 10 нм, і збільшення кількості капілярів з радіусами менше 10 нм. Отримані результати спрямовані на подальші дослідження щодо визначення структурно-механічних та фізико-хімічних властивостей напівпроникних мембран і характеру формування поляризаційного шару їх поверхні.

Ключові слова: мембрана, обробка, структура, властивості, модель.

Постановка проблеми. Мембранні процеси обробки речовин і матеріалів відносяться до найбільш передових технологій сучасності. Сучасні мембранні процеси відрізняються високою селективністю, низькими енерговитратами, простотою апаратурного оформлення, служать основою створення безвідходних технологій, вони здатні «навести міст» через прірву, що розділяє промисловість і чистоту навколишнього середовища, бо не можуть мати негативного впливу на екологію, оскільки є безреагентні [1].

Серед факторів, що стримують впровадження мембранних методів у харчовій промисловості, слід відзначити недостатній розвиток теоретичних положень щодо процесів, що протікають під час ультрафільтрації харчової сировини, відсутність об'єктивних експериментальних даних щодо характеристик, властивостей і умов експлуатації сучасних мембран. Тому вивчення питання, пов'язаного з удосконаленням процесу ультрафільтрації білково-вуглеводної молочної сировини та його апаратурного оформлення, є актуальним і становить науковий і практичний інтерес [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сьогодні в харчових виробництвах найбільше поширення знайшли полімерні мембрани другого покоління. Вони мають низку переваг — достатню механічну міцність, високу хімічну стійкість, яку можна порівняти з прогнозованим розміром пор [3].

Першочергові завдання розвитку мембранної науки пов'язані перш за все з пошуком нових шляхів створення мембранних матеріалів, що забезпечують підвищену ефективність розділення. Такі розробки є в Білорусії. Інститутом фізико-органічної хімії НАН Білорусі випускаються напівпроникні помірно гідрофільні мембрани типу ПАН, які з успіхом можуть бути використані в баромембранних технологіях харчових виробництв. На жаль, відомості щодо їх характеристик вельми обмежені, а рекомендації щодо їх використання в харчових технологіях відсутні взагалі, що обумовлює необхідність проведення додаткових досліджень з визначення їх фізико-хімічних характеристик та підготовки практичних рекомендацій щодо їх використання в харчових галузях [4; 5].

Мета статті — аналіз існуючих математичних моделей для визначення фізичних властивостей напівпроникної мембрани з утворенням на її поверхні поляризаційного шару та визначенням структурних властивостей мембрани під час мембранного розділення біологічних рідин.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- надати аналіз існуючим моделям для визначення фізичних властивостей полімерних мембран з утворенням поляризаційного шару;
- визначити переваги та недоліки методик математичного опису властивостей мембрани в процесі мембранної обробки біологічних рідин;
- запропонувати методику розрахунку до вирішення питання визначення структурних властивостей полімерної мембрани з урахуванням поляризаційного шару на ній.

Виклад основного матеріалу дослідження. Сьогодні поширеною є теорія мембранного концентрування, що заснована, з одного боку, на описі проникності мембран за допомогою прийнятих у нерівноважній термодинаміці узагальнених сил і узагальнених координат, а з іншого — на розв'язанні диференційних рівнянь матеріального балансу для

дифузійного й конвективного потоків через мембрану з урахуванням сферичного та гідродинамічного факторів опору обох потоків [6].

Мембранна обробка є багатофакторним процесом, тому перевірка існуючої теорії концентрування пов'язана з необхідним урахуванням великої кількості складних явищ: адсорбції фільтрувальної речовини, концентраційної поляризації, стиснення матриці мембрани під тиском тощо.

Мембрани, залежно від внутрішньої структури, поділяються на пористі й непористі (суцільні). З огляду на це, значущою стає така обставина: перенесення речовини в порах мембрани здійснюється конвективним потоком, а у суцільному матеріалі мембрани — дифузійним потоком [7].

Конвективне перенесення описується рівнянням Хагена-Пуазейля:

$$G_k = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (1)$$

де ε — пористість поверхні мембрани, тобто відношення площі пор до площі мембрани;

r — середній радіус пор, мкм;

η — в'язкість рідини, що обробляється, Па·с;

τ — фактор звивистості пор, що збільшує довжину шляху;

l — товщина мембрани, мкм;

ΔP — різниця тисків з обох боків мембрани, Па.

Дифузійне перенесення описується рівнянням Фіка:

$$G_d = D \cdot \frac{\Delta C}{l}, \quad (2)$$

де D — коефіцієнт дифузії компонента, що проникає крізь матеріал мембрани, см²/с;

$\Delta C = \frac{\Delta \mu}{R \cdot T}$ — різниця коефіцієнтів теплопровідності, Вт/м²·К.

Відповідно, загальне перенесення речовини через мембрану буде складатися з двох потоків:

$$G = G_k + G_d, \quad (3)$$

Рівняння Пуазеля можна записати для виразу кількості рідини, що пройшла крізь мембрану площею S із кількістю пор N на одиницю площі за час t :

$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P \cdot t \cdot S \cdot N}{8 \cdot \eta \cdot \delta}, \quad (4)$$

де t — час проходження рідини крізь одиницю площі мембрани, год; S — площа мембрани, м²; N — кількість пор мембрани, шт.:

$$N = \frac{\Pi}{\pi \cdot r^3}, \quad (5)$$

де Π — загальна пористість мембрани; δ — товщина мембрани, м [8].

З рівняння (5) середній радіус пор у мембрані дорівнює:

$$r = \frac{8 \cdot \eta \cdot \delta \cdot V}{\Pi \cdot \Delta P \cdot t \cdot S} = \frac{8 \cdot \eta \cdot G}{\Pi \cdot \Delta P}. \quad (6)$$

Рівняння нестационарної дифузії описує процес ізотермічного масообміну між об'ємом рідини та пористим тілом будь-якої структури (проте без урахування впливу сили тяжіння):

$$\alpha = \frac{2}{3} \cdot W_0 \cdot \sqrt{3 \cdot \rho \cdot D(W_0)}, \quad (7)$$

де α — коефіцієнт, що визначає швидкість капілярного промочування волокнистих матеріалів; ρ — густина рідини, л/м³; W_0 — повна вологоємність, %; $D(W_0)$ — коефіцієнт дифузії полімерної мембрани.

Інформація щодо особливостей структури напівпроникної мембрани, що відповідають за кінетику процесу мембранної обробки, виражається значеннями вологоємності W_0 та дифузії D [9].

Полімерна мембрана ПАН-100 являє собою капілярно-пористе тіло з моноструктурою в початковому стані із диференціальною пористістю в робочому стані. Тому загальна пористість Π і диференційна функція розподілу пористості (ДФРП) капілярів за розмірами $f(r)$ і є основними структурними характеристиками мембрани, які обумовлюють її проникність K .

Проникність K мембрани визначається пористою структурою капілярно-пористих тіл і при теоретичних розглядах буде залежати від вибору моделі для реального тіла. Теоретичний розрахунок, виконаний для капілярно-пористих систем, виходячи з моделі «наскрізних капілярів» з різними радіусами, свідчить, що значення проникності K може бути записано у вигляді [10]:

$$K = \frac{\Pi \cdot r^2}{8}, \quad (8)$$

де r — середньоквадратичний радіус пір, мм.

Для оцінки проникності мембрани необхідно знати пористість мембрани і середньоквадратичний радіус пір r^2 :

$$r^2 = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 \cdot f(r) dr, \quad (9)$$

де r_{\max} — максимальний радіус пор, нм; r_{\min} — мінімальний радіус пор, нм; $f(r)$ — диференційна функція розподілу пор (ДФРП) по радіусах.

Для опису експериментальних ізотерм десорбції використовували рівняння:

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right), \quad (10)$$

де W_0 — початковий вологовміст мембрани, %; a, b — параметри розподілу ізотерм, нм; r — радіус пор мембрани, нм [11].

Якщо продиференціювати рівняння (9), то отримаємо таке:

$$f(r) = \frac{dW}{W_0 \cdot dr} = \frac{b - a + a \cdot \ln(r)}{r^2} \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right). \quad (11)$$

У процесі фільтрації мембрана змінює свої параметри Π і ДФРП безперервно, знижуючи тим самим швидкість фільтрації.

Для проведення досліджень з метою перевірки вищеописаної методики знаходження ДФРП у досліджуваних мембранах використовували напівпроникну ультрафільтраційну мембрану ПАН-100, яка попередньо використовувалася в процесі мембранного концентрування знежиреної молочної сировини. Процес концентрування проводили при значеннях тиску $P = 0,3$ МПа; температури $t = 20$ °С і тривалості $\tau = 180$ хв. [12]. Для знаходження ізотерм десорбції використовували тензометричний (статичний) метод [13].

Отримані рівноважні значення вологи в зразках досліджуваної ультрафільтраційної мембрани наведені в табл. 1.

Таблиця 1 — Значення рівноважної вологості матеріалів мембрани

Температура, К	Відносна вологість повітря ϕ , %				a , нм	b , нм	W_0 , нм
	20	40	60	90			
293	$\frac{0,0213}{0,0213}$	$\frac{0,0238}{0,0238}$	$\frac{0,0306}{0,0340}$	$\frac{0,0523}{0,0526}$	0,846	1,144	0,071

Примітка: У чисельнику наведені розрахункові значення, у знаменнику — експериментальні.

Отримані значення констант (a) і (b) в подальшому використовувалися для побудови ДФРП $f(r)$. Розрахункові значення $f(r)$ залежно від радіусів мікрокапілярів для

мембрани ПАН-100, отримані за формулою (11), наведені на графічній залежності $f(r)$ (рис. 1).

Висновки. Аналізуючи викладений вище матеріал, можна дійти висновку, що сьогодні є необхідність проведення додаткових наукових досліджень і підготовки на їх підставі

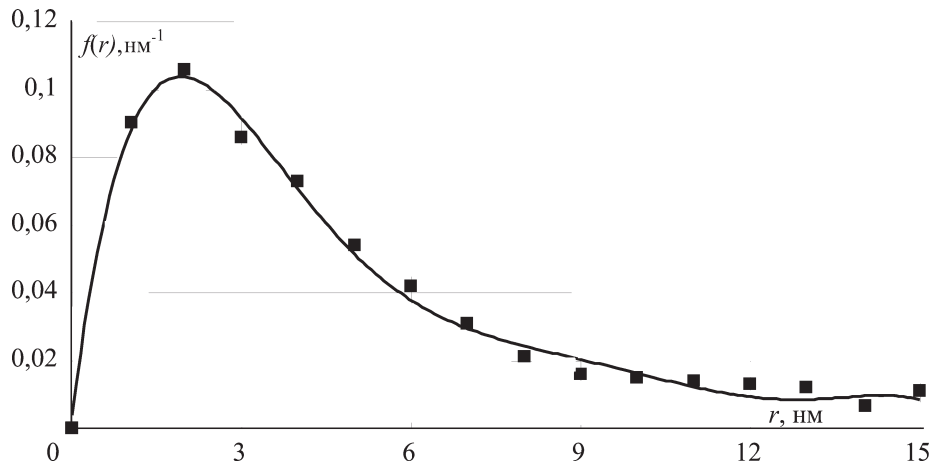


Рисунок 1 — ДФРП за радіусами ультрафільтраційної мембрани ПАН-100

практичних рекомендацій, які сприятимуть розвитку мембранної технології на підприємствах агропромислового комплексу. Одержані теоретичні та експериментальні дані визначення диференціальної функції розподілу пор різних мембран дозволяють безпосередньо оцінити вплив промислових процесів на швидкість фільтрації, оскільки зміна пористої структури мембрани відбувається в першу чергу, а утворення шару твердих частинок на поверхні мембрани відбувається після зниження пропускної здатності мембрани.

У подальших дослідженнях за вказаним напрямком нами планується проведення досліджень для визначення фізико-хімічних та структурно-механічних властивостей мембрани під час мембранної обробки високомолекулярних полідисперсних систем тваринного походження — нежирної молочної сировини.

Список літератури/References

1. Мирончук В. Г., Змієвський Ю. Г. Мембранні процеси в технології комплексної переробки сироватки : монографія. Київ : НУХТ, 2013. 153 с.
Myronchuk, V. G. and Zmiyevskiy, Yu. H. (2013). *Membranni procesy v texnologiyi kompleksnoyi pererobky syrovatky* [Membrane processes in technology of whey processing complex]. Kyiv, NUXT Publ., 153 p.
2. Дейниченко Г. В., Мазняк З. О., Золотухина І. В. Ультрафільтраційні процеси та технології раціональної переробки білково-вуглеводної молочної сировини : монографія. Харків : Факт, 2008. — 208 с.
Deinychenko, G. V., Mazniak, Z. O. and Zolotukhina, I. V. (2008). *Ultrafiltratsiini protsesy ta tekhnologii ratsionalnoi pererobky bilkovovuhlevodnoi molochnoi syrovyny* [Multifiltering processes and technology rational processing of Ultrafiltration Protein-Carbohydrate Raw Milk]. Kharkiv, Fakt Publ., 208 p.
3. Енциклопедія мембран : в 2 т. / [упоряд. М. Т. Брик]. Київ : Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. Т. 1. 658 с.
Брук, М. Т. (2005). *Entsyklopediia membran* [Encyclopedia membrane] Р. 1. Kyiv, Kyuevo-Mohylyanska akademiia Publ., 658 p.
4. Мазняк З. О. Дослідження процесу ультрафільтраційного концентрування сколотин та його апаратне оформлення : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Мазняк Захар Олександрович. Харків, 2003. 660 с.
Mazniak, Z. O. (2003). *Doslidzhennia protsesu ultrafiltratsiinoho kontsentruvannia skolotyng ta yoho aparaturne oformlennia* [Research of process of ultrafiltration concentration of whey and its equipment decision. Diss. PhD tech. science]. Kharkov, 660 p.

5. Deinychenko, G., Mazniak, Z., Kramarenko, D. Guzenko, V. (2015). Determination of ultrafiltration membranes shrinkage factor. *Ukrainian Food Journal*, vol. 4, iss. 2, pp. 328–334.

6. Дейниченко Г. В., Мирончук В. Г., Гузенко В. В., Мазняк З. О. та ін. Застосування мембранних процесів у технології одержання пектинових концентратів. Харків : Факт, 2016. 176 с.

Deinychenko, G. V., Myronchuk, V. G., Huzenko, V. V., Mazniak, Z. O. and Melnik, M. G. (2016). *Zastosuvannia membrannykh procesiv u tekhnologii oderzhannia pektynovykh koncentrativ* [Application of membrane processes in the production of pectin concentrates]. Kharkiv, Fakt Publ., 176 p.

7. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. Москва : Дели принт, 2007. 208 с.

Svitsov, A. A. (2007). *Vvedenie v membrannuiu tekhnolohiiu* [Introduction to membrane technology]. Moscow, Deli print Publ., 208 p.

8. Zeki Berk (2009). *Food process Engineering and Technology*. Elsevier, 605 p.

9. Яровая Е. В. Разработка способов интенсификации процессов извлечения пектиновых веществ из свекловичного жома : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12. Київ, 1991. 225 с.

Yarovaia, E. V. (1991). *Razrabotka sposobov intensifikatsii protsessov izvlecheniya pektinovykh veshchestv iz sveklovichnogo zhoma* [Development of methods for intensifying the processes of extracting pectic substances from beet pulp]. Kyiv, 225 p.

10. Захаренко В. О. Волого- та паропроникність курячих яєць і прогнозування термінів їх зберігання // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. 2005. Вип. 1 (4). С. 256–265.

Zakharenko, V. O. (2005). *Voloho- ta paropronyknist kuriachykh yaets i prohnozuvannia terminiv yikh zberihannia* [Damp and vapor permeability of chicken eggs and prediction of their storage time]. *Prohresyvnna tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli* [Progressive technology and technology of food production of restaurant and trade], no. 1 (4), pp. 256–265.

11. Пивоваров П. П., Захаренко В. О. Роль пористості у нормуванні товарознавчих показників харчових продуктів // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць. Харків : ХДУХТ, 2008. Вип. 2 (8). С. 481–490.

Pivovarov, P. P., Zakharenko, V. O. (2008). *Rol porystosti u normuvanni tovaroznavchykh pokaznykiv kharchovykh produktiv* [The role of porosity in valuation of commodity indicators of food products]. *Prohresyvnna tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli* [Progressive technology and technology of food production of restaurant and trade], no. 2 (8), pp. 481–490.

12. Deinychenko, G., Mazniak, Z., Zolotukhina, I., Gafurov, O. (2011). Membrane concentration of non-fat milk stuff. *Industrial Engineering Journal «RECET»*, vol. 12, no. 3, pp. 245–248.

13. Гинзбург А. С., Савина И. М. Массовлагодобменные характеристики пищевых продуктов. Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1982. 280 с.

Ginzburg, A., Savina, I. (1982). *Massovlagoobmennnye kharakterystyky pyshhevykh produktov* [Massive exchange characteristics of food products]. Moscow, Legkaya i pishhevaya promyshlennost' Publ., 280 p.

14. Потапов В. О. Структурно-енергетичний метод аналізу ізотерм сорбції-десорбції харчової сировини // Прогресивні техніка і технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць ХДУХТ. 2005. Вип. 1. С. 313–322.

Ponarov, V. O. (2005). *Strukturno-enerhetychnyi metod analizu izoterm sorbtsii-desorbtsii kharchovoi syrovyny* [Structural-energy method analysis of sorption isotherms-desorption of food raw materials]. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli* [Progressive technology and technology of food production, restaurant and trade], no. 1 (4), pp. 313–322.

15. Остапчук М. В., Станкевич Г. М. Математичне моделювання на ЕОМ. Одеса : Друк, 2006. 313 с.

Ostapchuk, M. V., Stankevych, H. M. (2006). *Matematychni modeliuvannia na EOM*. [Mathematical modelling on a computer]. Odessa, Druk Publ., 313 p.

Цель. Цель статьи заключается в анализе существующих математических моделей для определения физических свойств полупроницаемой мембраны с образованием на ее поверхности поляризационного слоя и определения структурных свойств мембраны во время мембранного разделения биологических жидкостей.

Методы. Проведены теоретические и экспериментальные исследования для определения дифференциальной функции распределения пор различных мембран, что позволяет непосредственно оценить влияние промышленных процессов на скорость фильтрации. В экспериментальных исследованиях использовали полупроницаемую ультрафильтрационную мембрану ПАН-100, которая предварительно использовалась в процессе мембранного концентрирования обезжиренного молочного сырья. Процесс концентрирования осуществляли при значениях давления $P = 0,3$ МПа, температуры $t = 20$ °С и продолжительности процесса $\tau = 180$ мин. Для построения изотерм десорбции использовали тензометрический (статический) метод.

Результаты. Предложены математические модели процесса формирования поляризационного слоя на поверхности мембраны. Представлено подробное описание приведенных моделей для определения физических свойств мембраны при мембранной обработке биологической жидкости. Предоставлено математическое описание и определены структурные свойства полупроницаемой мембраны с образованием на ее поверхности поляризационного слоя. Определена аналитически и экспериментально дифференциальная функция распределения пористости (ДФРП) капилляров в зависимости от их размеров. Установлено, что размеры пор мембраны ПАН-100 имеют различный характер. В процессе фильтрации, при установлении условий, происходит уменьшение количества крупных микрокапилляров, радиусы которых более 10 нм, и увеличение количества капилляров с радиусами менее 10 нм. Полученные результаты направлены на дальнейшие исследования по определению структурно-механических и физико-химических свойств полупроницаемых мембран и характера формирования поляризационного слоя их поверхности.

Ключевые слова: мембрана, структура, свойства, обработка, модель.

Objective. The purpose of the article is to analyze existing mathematical models to determine the physical properties of a semi-permeable membrane with polarization layer formation on its surface and determine the membrane structural properties during membrane separation of biological fluids.

Methods. Theoretical and experimental studies have been carried out to determine the differential distribution function of the pores of various membranes, which makes it possible to directly evaluate the effect of industrial processes on the filtration rate. In the experimental studies was used a semi-permeable ultrafiltration membrane PAN-100, which was previously used in the process of membrane concentration of skimmed milk raw materials. The concentration process was carried out at pressures of $P = 0,3$ MPa, temperatures $t = 20$ °C and duration of the process $\tau = 180$ minutes. To construct desorption isotherms, a strain gauge (static) method was used.

Results. Mathematical models for the formation of a polarization layer on the membrane surface are proposed. A detailed description of the models for determining the physical properties of the membrane during the membrane treatment of a biological fluid is presented. A mathematical description is provided and the structural properties of a semi-permeable membrane are determined with the formation of a polarization layer on its surface. Differential porosity distribution function (DPDF) of capillaries depending on their size analytically and experimentally was analyzed. It has been established that the pore sizes of the PAN-100 membrane have a different character. In the process of filtration, under established conditions, there is a decrease in the number of large microcapillaries, the radii of which are more than 10 nm, and an increase in the number of capillaries with radii less than 10 nm. The results are aimed at further research to determine the structural-mechanical and physico-chemical properties of semi-permeable membranes and the nature of the formation of the polarization layer of their surface.

Key words: membrane, structure, properties, processing, model.