

К вопросу мембранной очистки использованных рассолов

Б.В. СЕРБИНА, Е.А. ДЕНИСЮК и С.В. КАРПЫЧЕВ, Л.В. КАЛМЫКОВА  
 Московский технологический институт мясной и молочной промышленности, Москва, СССР.  
 В.Ф. ОРЕШКИН  
 Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР.

Развитие техники и технологии концентрирования и очистки жидких систем в мясной и молочной промышленности в настоящее время определяется в основном достижениями мембранной технологии, позволяющей фракционировать (сгущать), очищать, регенерировать и стерилизовать жидкие продукты биологического происхождения без какого-либо термического воздействия на них. Кроме того, возможности мембранной технологии позволяют значительно снизить негативные явления промышленной технологии по отношению к окружающей среде путем более полного извлечения биологических компонентов из вторичного сырья и отходов.

В качестве фильтрующих перегородок находят широкое применение полимерные материалы, при этом к ним предъявляется требование обеспечения наибольшей производительности. Важнейшей характеристикой любой фильтрующей перегородки является ее проницаемость:

$$Q = \frac{1}{S} \frac{\partial V}{\partial t} \quad \text{м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \quad (1)$$

где  $V$  — объем суспензии, прошедшей через фильтрующую перегородку площадью  $S$  за единицу времени  $t$  [3].

С целью определения рабочих режимов стерилизации вторичных рассолов после посола мясопродуктов нами исследовались свойства ацетатцеллюлозных мембран типа УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 с диаметром пор 0,02; 0,03; 0,05 мкм соответственно.

В литературе [1,2,3,6] рекомендуется определять проницаемость мембран по известному уравнению Хагена-Пуазейля, которое, однако, справедливо лишь для случая течения маловязких жидкостей через капиллярные прямые поры цилиндрической формы при условии стабильности их конфигурации [1,2,3,4]. Применяемые же в технике мембранного разделения ацетатцеллюлозные мембраны имеют поры, форма которых значительно отличается от прямой цилиндрической, и распределены по поверхности неравномерно [1,2,5]. Кроме того ацетатцеллюлозные мембраны нельзя отнести к жестким системам, и поэтому, очевидно, нельзя ожидать точных результатов определения проницаемости по уравнению Хагена-Пуазейля.

Нами производились расчеты проницаемости ацетатцеллюлозных мембран типа УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 по дистиллированной воде согласно уравнения Хагена-Пуазейля:

$$Q = \frac{1}{S} \frac{V}{t} = \frac{R^2 f}{8 \ell \mu} (\Delta p - \pi) \quad \text{м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \quad (2)$$

где  $V$  — объем фильтрата,  $\text{м}^3$ ;  $S$  — эффективная площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ;  $R$  — средний радиус пор,  $\text{м}$ ;  $f$  — пористость мембраны;  $\ell$  — толщина мембраны,  $\text{м}$ ;  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ ;  $\Delta p$  — перепад давления,  $\text{Па}$ ;  $\pi$  — осмотическое давление,  $\text{Па}$ .

Результаты этих расчетов для мембран УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 представлены в виде графиков на рис.1. Из графиков видно, что зависимость проницаемости ацетатцеллюлозных мембран  $Q$  от величины перепада давления имеет линейный характер. Однако наши исследования и [5] свидетельствуют о том, что проницаемость полимерных мембран, полученная экспериментально, значительно отличается от расчетной проницаемости. При этом, отличие сильно увеличивается с ростом давления в надмембранной зоне, а зависимость проницаемости мембран  $Q$  от перепада давления  $\Delta p$  имеет нелинейный характер, причем, с ростом величины  $\Delta p$  от 0 до  $\Delta p_{\text{max}}$  проницаемость мембраны  $Q$  увеличивается до максимального значения  $Q_{\text{max}}$ . При дальнейшем росте перепада давления  $\Delta p$  наблюдается снижение проницаемости  $Q$ .

С целью изучения истинной зависимости проницаемости ацетатцеллюлозных мембран типа УАМ нами были проведены экспериментальные исследования, в задачу которых входило определение величины рабочего давления в надмембранной зоне, обеспечивающего наибольшую производительность мембран. Исследования проводились на ультрафильтрационной установке типа "Фильтр-пресс", схема которой представлена на рис.2. В качестве фильтруемой суспензии нами была использована дистиллированная вода. Поэтому влияние на процесс явления концентрационной поляризации было исключено. В процессе проведения опытов производили контрольные замеры объемов фильтрата за равные промежутки времени при фиксированных значениях давления в надмембранной зоне. Результаты этих исследований представлены графически на рис.1 и рис.3 (пунктирные линии). Из этих графиков видно, что зависимость проницаемости ацетатцеллюлозных мембран серии УАМ от давления в надмембранной зоне имеет нелинейный характер с явно выраженным максимумом проницаемости в интервале 0,7 + 0,9 МПа.

Аналогичные исследования были проведены с металлокерамическими фильтрами (средний диаметр пор 5 мкм), которые использовались в экспериментах в качестве пористых подложек. Результаты этого исследования свидетельствуют о том, что зависимость проницаемости от перепада давления для металлокерамической подложки с диаметром пор 5 мкм практически линейна, хотя и отличается от рассчитанной по уравнению (2). Таким образом, нами был сделан вывод о том, что на характер зависимости проницаемости ацетатцеллюлозных мембран  $Q$  от перепада давления  $\Delta p$  металлокерамическая подложка влияния не оказывает.

Из анализа расчетных и экспериментальных зависимостей (рис.1) проницаемости ацетатцеллюлозных мембран серии УАМ от давления в надмембранной зоне следует, что расхождение между ними слишком велико как в количественном, так и в качественном аспекте. Поэтому для расчета

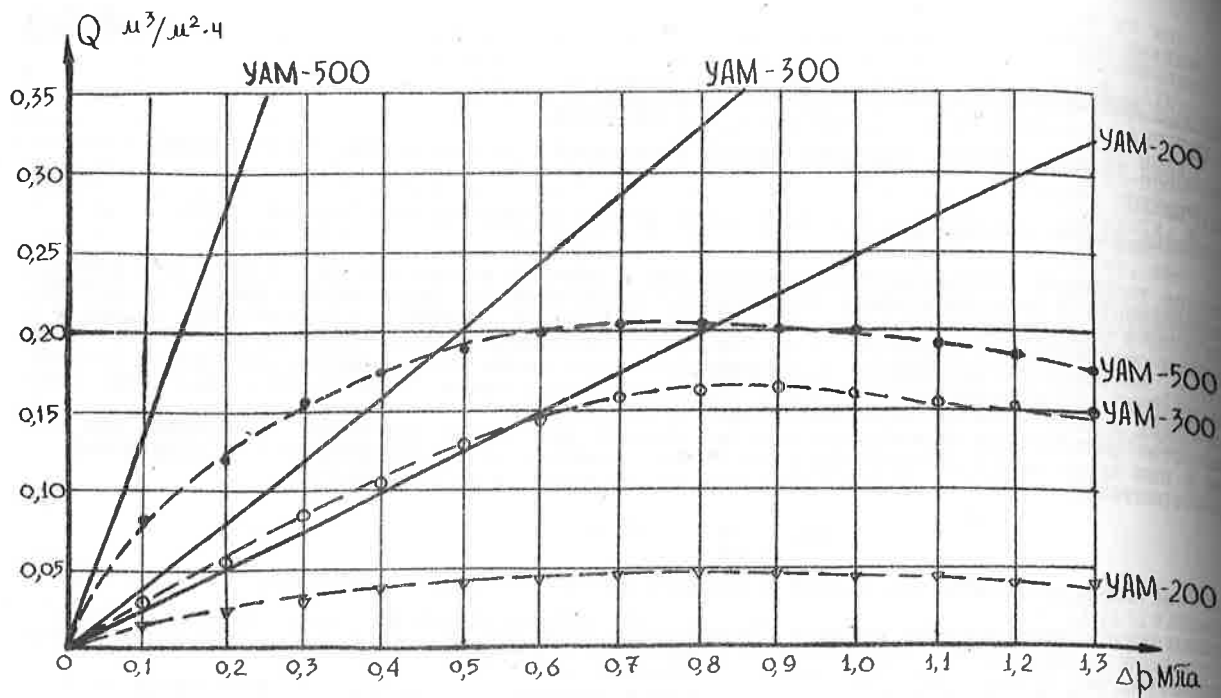


Рис.1. График зависимости проницаемости мембран от перепада давления  
 — расчетные зависимости по формуле (2)  
 - - - экспериментальные данные

Figure 1. Plot of the permeability,  $Q$  versus the pressure difference,  $\Delta p$  across the membrane  
 — theoretical curves, calculated from equation (2)  
 - - - empirical data

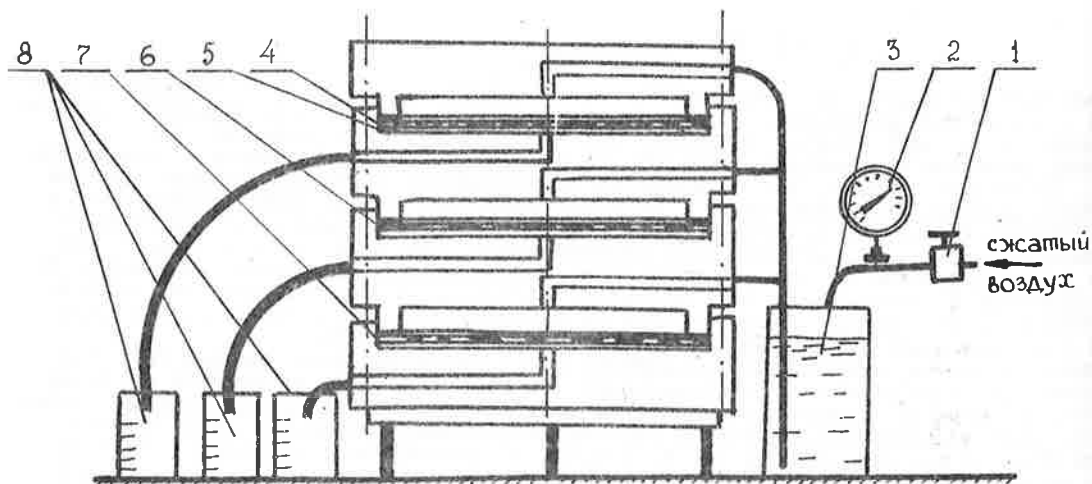


Рис.2. Схема установки для определения зависимости проницаемости мембран от перепада давления. 1- редуктор давления, 2- манометр, 3- емкость для перекачивания, 4- мембрана UAM-500, 5- пористая металлокерамическая подложка, 6- мембрана UAM-300, 7- мембрана UAM-200, 8- коллектор для фильтра.

Figure 2. A sketch of the set used to determine permeability of the cellulose acetate membrane versus the pressure difference. 1- reducing valve, 2- pressure gauge, 3- vessel intended to wring the fluids, 4- cellulose acetate membrane UAM-500, 5- porous metallic ceramic filter, 6- cellulose acetate membrane UAM-300, 7- cellulose acetate membrane UAM-200, 8- graduated permeast collector.



проницаемости пользоваться уравнением Лагана-Пуазейля нельзя. Дело в том, что ацетатцеллюлозные мембраны проявляют свойства вязкоупругости такие, как гистерезис при циклическом нагружении и разгрузении и ползучесть при постоянном напряжении (усадка и уплотнение) [3,5,8], а также релаксация при постоянной деформации [3,8].

Уравнение (2), как указывалось выше, справедливо для случая течения маловязких жидкостей через капиллярные прямые поры цилиндрической формы. При этом форма пор не изменяема. Действительно, для жестких металлокерамических фильтров уравнение (2) дает зависимость проницаемости от давления в надмембранной зоне качественно сходную с экспериментальной. Расхождение возникает лишь в связи с неправильностью формы пор и значительным разбросом величин их радиуса.

В связи с отсутствием описания зависимости проницаемости ацетатцеллюлозных мембран от перепада давления в аналитической форме, нами предлагается приближенное уравнение, определяющее такую зависимость (2) в виде:

$$Q = \frac{1}{S} \frac{V}{t} = \frac{G}{\mu} (\Delta p - \pi) \quad \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \quad (3)$$

$$G = \frac{R^2 f}{8l} \quad \text{м} \quad (4)$$

где  $G$  - обобщенная геометрическая характеристика пор мембраны.

В случае, когда мембрана имеет жесткую структуру (металлокерамическая подложка)  $G = \text{const}$ , а эластичность мембраны приводит к тому, что форма и размеры пор под действием давления в надмембранной зоне изменяются, а значит изменяется пористость. Кроме того, необходимо также учесть отличие формы поры от прямой цилиндрической. Для эластичной мембраны

$$G = \frac{R^2 f}{8l} K(\Delta p) = G(\Delta p) \quad \text{м} \quad (5)$$

Зависимость (5) целесообразно представить в виде:

$$G = \frac{R^2 f}{8l} K(\Delta p) \quad \text{м} \quad (6)$$

где  $K(\Delta p)$  - коэффициент, учитывающий отличие формы поры от прямой цилиндрической и изменение пористости мембраны под действием давления в надмембранной зоне. Коэффициент  $K(\Delta p)$  удобно представить в виде произведения двух сомножителей

$$K(\Delta p) = k_1 \cdot k(\Delta p) \quad (7)$$

где  $k_1$  - коэффициент, учитывающий неправильность формы пор;  $k(\Delta p)$  - переменный сомножитель, учитывающий изменение размеров и формы пор (пористости мембраны) под действием перепада давления  $\Delta p$ .

Для материалов, восприимчивых к сжатию, таких как глины, установлено [7], что изменение пористости с глубиной пласта описывается соотношением:

$$f = f_0 e^{-\alpha z} \quad (8)$$

$f_0$  - средняя пористость у поверхности пласта;  $z$  - глубина под поверхностью, м;  $\alpha$  - постоянная,  $\text{м}^{-1}$ . В пласте глины с увеличением глубины под поверхностью  $z$  возрастает и давление, поэтому для ацетатцеллюлозной полупроницаемой мембраны серии УАМ уравнение (8) можно представить в виде:

$$f = f_0 K(\Delta p) = f_0 e^{-\frac{\Delta p}{k_2}} \quad (9)$$

где  $f_0$  - первоначальная пористость (когда перепад давления равен нулю);  $\Delta p$  - перепад давления на мембране, Па;  $k_2$  - коэффициент, учитывающий эластичные свойства мембраны, численно равный перепаду давления  $\Delta p_{k_2}$  для которого проницаемость мембраны максимальна, Па. По уравнениям (3), (6), (7), (9) следует:

$$Q = \frac{1}{S} \frac{V}{t} = \frac{1}{\mu} \frac{R^2}{8l} k_1 f_0 e^{-\frac{\Delta p}{k_2}} (\Delta p - \pi) \quad \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \quad (10)$$

Для каждого типа мембран УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 методом наименьших квадратов были определены значения  $k_1$  и  $k_2$  (табл. I).

По уравнению (10) нами были получены скорректированные расчетные зависимости проницаемости ацетатцеллюлозных мембран серии УАМ по дистиллированной воде от давления в надмембранной зоне. Эти зависимости совместно с экспериментальными кривыми представлены на рис.3. Результаты сопоставления расчетных и опытных данных показали, что ошибка не превышает 10%. Зависимости, рассчитанные по уравнению (10), имеют максимумы в зоне  $(0,8 \pm 1,0)$  МПа, что подтверждается экспериментом.

При перепаде давления от 0 до значения равного  $k_2$  процесс "проталкивания жидкости" давлением через поры доминирует над процессом сжатия пор и оказывает основное влияние на зависимость проницаемости ацетатцеллюлозных мембран серии УАМ от перепада давления  $\Delta p$ . Поэтому в интервале перепада давлений  $0 \leq \Delta p < k_2$  эта зависимость имеет возрастающий характер (проницаемость мембраны увеличивается). При  $\Delta p = k_2$  проницаемость достигает максимума,

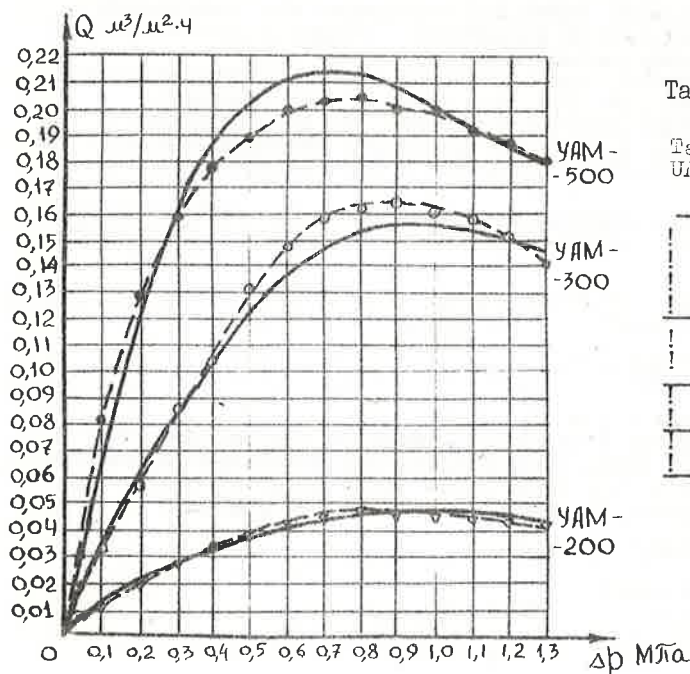


Рис.3. График зависимости проницаемости от перепада давления.

--- - опытные данные;  
 ——— - кривые, полученные из уравнения (10)

Figure 3. Plot of the permeability,  $Q$ , versus the pressure difference  $\Delta p$  across the membrane  
 --- - empirical data  
 ——— - theoretical curves obtained from equation (10)

Таблица I. Значения коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  для мембран серии УАМ.

Table 1. Values of  $k_1$  and  $k_2$  for the УАМ-membranes.

Мембрана Membrane			Коэффициенты Constants
УАМ-500	УАМ-300	УАМ-200	
0,6037	0,9331	0,5201	$k_1$
$7,07 \cdot 10^5$	$8,97 \cdot 10^5$	$10,02 \cdot 10^5$	$k_2, \text{Па}$

а при  $\Delta p > k_2$  происходит уменьшение проницаемости, поскольку при этих перепадах давления доминирующее влияние на зависимость проницаемости  $Q$  от  $\Delta p$  будет оказывать сжатие пор и уменьшение пористости мембраны вследствие ее эластичности. Таким образом, наши исследования позволили определить весьма важный параметр работы на ацетатцеллюлозных мембранах серии УАМ - предельный перепад давления  $\Delta p$ , обеспечивающий наибольшую производительность мембраны. Кроме того нами получено уравнение (10) для приближенного расчета проницаемости ацетатцеллюлозных мембран в зависимости от перепада давления.

#### Литература

1. Дитнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей, М., Химия, 1975.
2. Дитнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация, М., Химия, 1978.
3. С.-Т. Хванг, К. Камермейер Мембранные процессы разделения, М., Химия, 1981.
4. Э. Лайтфут Явления переноса в живых системах, М., Мир, 1977.
5. Липатов Н.Н., Марьин В.А., Фетисов Е.А., Мембранные методы разделения молока и молочных продуктов, М., Пищевая промышленность, 1976.
6. Черкасов и др. О влиянии соотношения размеров частицы и поры на селективность мембран. Коллоидный журнал, том 40, №6, 1978.
7. R.E. Collins. Flow of Fluids through Porous Materials. New York, 1961.
8. Y.C. Fung. Biomechanics. Proceedings of the 14th IUTAM Congress. Delft. Amsterdam - New York - Oxford, 1976.