

УДК 637.14:542.816  
DOI: 10.31866/2616-7468.7.1.2024.305961

# ВИЗНАЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЗМІНИ ПОРИСТОСТІ НАПІВПРОНИКНИХ МЕМБРАН ПІСЛЯ РОЗДІЛЕННЯ МОЛОЧНОЇ СИРОВИНИ

*Григорій Дейниченко,*  
доктор технічних наук,  
Державний біотехнологічний університет,  
Харків, Україна,  
deinychenkogv@ukr.net  
<http://orcid.org/0000-0003-3615-8339>  
© Дейниченко Г. В., 2024

*Дмитро Дмитревський,*  
кандидат технічних наук,  
Державний біотехнологічний університет,  
Харків, Україна,  
dmitrevskyidv@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0003-1330-7514>  
© Дмитревський Д. В., 2024

*Віталій Червоний,*  
кандидат технічних наук,  
Харківський національний університет  
ім. В. Н. Каразіна,  
Харків, Україна,  
chervonyi.v@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-9085-2260>  
© Червоний В. М., 2024

*Дмитро Горелков,*  
кандидат технічних наук,  
Харківський національний університет  
ім. В. Н. Каразіна,  
Харків, Україна,  
gorelkovdmv@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-9315-9322>  
© Горелков Д. В., 2024

**Актуальність.** У статті наведено методику розрахунку структурно-фізичних характеристик напівпроникних мембран після їх застосування в технологічному процесі. При експлуатації мембран відбувається зниження проникності внаслідок закупорки їх пор колоїдними речовинами. Внаслідок цього виникає необхідність отримання даних щодо розподілу пор на поверхні досліджуваної ультрафільтраційної мембрани. **Метою статті** є визначення закономірностей зміни пористості напівпроникної мембрани, яка була використана в технологічному процесі розділення молочної сировини. Це дасть можливість прогнозувати гідродинамічні властивості ультрафільтраційної мембрани. **Методи дослідження.** Запропоновано тензометричний (статистичний) метод та визначені структурно-фізичні характеристики напівпроникних мембран у процесі мембранної фільтрації знежиреної молочної сировини. Показана можливість побудови математичних залежностей і методик визначення фізичних властивостей та структурного аналізу напівпроникної мембрани. Ця методика дозволяє визначити поверхню не тільки напівпроникної мембрани, а й поляризаційного шару високомолекулярних речовин. **Результати дослідження.** За результатами досліджень побудовані залежності фізичних властивостей та структурної складової напівпроникної мембрани після обробки молочної сировини. Результати проведених досліджень показують, що після ультрафільтрації знежиреної молочної сировини розміри пор зазнають істотних змін. **Висновки та обговорення.** Встановлено збільшення кількості пор із діаметром менше 10 нм. Спектр

радіусів мікрокапілярів зміщується у бік зменшення, що відбувається внаслідок осадження частинок дисперсної фази в мікрокапілярах. Реалізація результатів дослідження можлива у промислових умовах для визначення структурно-фізичних характеристик різного типу мембран під час концентрування рідин різного походження з розробки нових модифікацій фільтрувальних елементів. Умовами до промислового використання одержаних результатів є вирішення питань співвідношення лабораторних досліджень структурно-фізичних характеристик із виробничими результатами.

**Ключові слова:** напівпроникна мембрана, процес ультрафільтрації, молочна сировина, фізичні характеристики, структурні властивості, розмір пор.

### **Актуальність проблеми**

*Постановка проблеми.* Удосконалення технологічних процесів і застосування найбільш прогресивних методів обробки продуктів харчування є одним із важливих завдань харчової промисловості. При цьому велика увага приділяється використанню у харчовій промисловості як фізичних, так і фізично-механічних методів обробки харчової сировини. Сучасні способи виділення білка, згідно з роботами Н. Gomaa та S. Rao (2011), V. Brião та C. Tavares (2012), Y. Zmievskii та ін. (2016), такі як ультрафільтрація (УФ), дозволяють на сьогодні отримати білкові концентрати з високим комплексом функціональних властивостей. Як відомо, у процесі ультрафільтрації до пермеату проходять лише ті складові рідини, що розділяються, молекули яких менші від пор мембрани. Тому для отримання прогнозованих даних потрібно знати, який розмір мають молекули речовин, з яких складаються скотини. Скотини містять лактозу, жири, білки, мінеральні речовини, вітаміни. Розмір молекул лактози, вітамінів та мінеральних речовин значно менший, ніж розмір пор ультрафільтраційних мембран. Виходячи з цього, можна прогнозувати, що ці речовини повністю проходять через пори мембрани до пермеату. Молекули жиру, навпаки, значно більші від пор ультрафільтраційної мембрани, тому вони будуть повністю затримуватися мембраною. Білок, який міститься у скотинах, має різний розмір молекул, близький до розміру пор мембрани (Puri et al., 2020; Пащенко та ін., 2016). Тому і молекули білка практично повністю затримуватимуться мембраною. Однією з вимог якості проведення процесу ультрафільтрації є використання саме таких мембран та способу концентрування, що дозволяють забезпечити високі показники її продуктивності (Lau et al., 2015). В цьому випадку для вибору мембрани та способу інтенсифікації процесу ультрафільтрації молочної сировини актуальним є проведення досліджень із вивчення фізичних та структурних характеристик ультрафільтраційної мембрани разом з утвореним на ній шаром білкового концентрату. Це дасть можливість контролювати кількісні показники процесу мембранного концентрування молочної сировини залежно від концентраційної поляризації на поверхні мембрани.

*Стан вивчення проблеми.* Відомо, що для ультрафільтрації молочної сировини використовуються виключно пористі (напівпроникні) мембрани, які здійснюють поділ молекул і частинок, різних за розміром. У цьому випадку необхідне визначення основних структурно-енергетичних характеристик пористої мембрани, що можуть бути вирішені за допомогою методики аналізу ізотерм сорбції-десорбції (Templ & Templ, 2020). Деякі дослідники однією з основних характеристик таких мембран вважають селективність, що в основному визначається співвідношенням розмірів пор і сполук, що розділяються (Wei et al., 2021). Цей показник має значення, якщо за мету береться визначення проникності високомолекулярних сполук молочної си-

ровини кризь пори мембрани. В роботах S. O. Lai та ін. (2015), V. Conway et al. (2014) зазначається, що при проектуванні відповідного обладнання необхідними стадіями є раціональний вибір мембрани, а також розрахунок параметрів процесу фільтрації за допомогою формул гідравліки. Водночас виникає необхідність застосування цих формул для розрахунку структурно-фізичних характеристик мембрани у процесі її експлуатації, що застосовується в масштабах виробництва.

Ефективність процесу ультрафільтрації залежить насамперед від правильно-сті вибраних режимів експлуатації мембран. Але підібрані режими ультрафільтрації, такі як робочий тиск у напірному каналі та температура сировини, доцільно обґрунтувати, якщо будуть відомі дані про структурні зміни матеріалу мембрани (Penaranda-Lopez et al., 2020). В роботі V. Konovalova та ін. (2019) зауважується, що ефективність процесу ультрафільтрації залежить від структурних властивостей мембрани. Проте не зазначається така характеристика мембрани, як пористість (об'ємна кількість пор), враховуючи, що гідродинамічна проникність нежирної молочної сировини (НМС) вища настільки, наскільки більша пористість. При цьому важливим є аналіз процесу блокування пор мембрани білковими часточками, що впливає на селективність і значною мірою проникність мембрани. В роботі E. Shtefan та ін. (2019) наголошується, що на процес розділення додатково впливає гідравлічна обстановка в потоці, який омиває фільтруюче середовище. Проте опір шару, що відкладається на поверхні мембрани, залежить від товщини та природи самого гелю. Тому необхідним є визначення фізичних характеристик гелю-шару по відношенню до структури самої мембрани. Інші дослідження (Бубела та ін., 2022) дають змогу стверджувати, що матеріал мембрани найчастіше мало впливає на поділ. Проте утворення білкових відкладень потребує визначення зміни розміру пор мембрани як причини зменшення продуктивності процесу ультрафільтрації. Напівпроникні помірно гідрофільні ультрафільтраційні мембрани (УФ-мембрани) із поліакрилонітрилу (ПАН) можуть бути використані у баромембранних технологіях харчової та переробної промисловості (Deinychenko et al., 2015). Вони за своєю структурою та методами виготовлення відносяться до пористих тіл з ізотропною структурою, які одержують із тонких полімерних плівок. Хоча їх технологічні параметри щодо розділення деяких високомолекулярних рідин відомі, проте дослідження структурних характеристик цих мембран у процесі експлуатації на сьогодні обмежені.

*Невирішені питання.* Проблема зниження проникності внаслідок закупорки пор мембрани колоїдними високомолекулярними речовинами молочної сировини завжди актуальна. Визначення пористості мембрани є важливим завданням, оскільки гідродинамічна проникність низькомолекулярних речовин вища настільки, наскільки більша пористість. Це потребує проведення додаткових досліджень по визначенню їх фізичних характеристик та підготовки практичних рекомендацій щодо використання при переробці молочної сировини.

### **Мета і методи дослідження**

*Мета статті* – визначення закономірностей зміни пористості напівпроникної ультрафільтраційної мембрани, яка була використана в технологічному процесі розділення молочної сировини.

*Методологічною основою дослідження є аналіз характеристик напівпроникних пористих мембран та розробка методики розрахунку їх основних показників роботи, що дасть можливість визначити зміни структурно-фізичних характеристик напівпроникних мембран під час виробничого процесу.*

*Методи дослідження – інформаційний аналіз, структурно-механічні, з використанням авторських методик, статистичні та ін.*

*Об'єктом дослідження є процес визначення структурно-фізичних характеристик напівпроникних мембран після їх застосування в технологічному процесі.*

*Предметом дослідження є напівпроникні ультрафільтраційні мембрани.*

*Наукова новизна полягає в одержанні математичної моделі процесу мембранного розділення, що дозволить розрахувати розмір пор напівпроникних мембран після проведення технологічного процесу. Практичне значення одержаних результатів виявляється у використанні результатів досліджень під час промислового проведення процесів ультрафільтраційного мембранного розділення харчових рідин.*

*Інформаційна база дослідження – дисертації, монографії, наукові статті, навчальні посібники, нормативно-технічна документація, патенти, авторські свідоцтва тощо.*

### **Результати дослідження**

Мембранну обробку треба розглядати як багатофакторний процес. Концентрування склотин відбувається шляхом затримування високомолекулярних речовин, що визначається головним чином їх розміром і формою відповідно до розмірів пор мембрани, а рух розчинника прямо пропорційний прикладеному тиску. Перевірка ж існуючої теорії концентрування пов'язана з необхідним урахуванням великої кількості складних явищ: адсорбції фільтрувальної речовини, концентраційної поляризації, стиснення матриці мембрани під тиском тощо (Ismail et al., 2013).

Аналізуючи процес ультрафільтрації, можна припустити, що під час осідання білкових часток склотин у порах напівпроникної мембрани відбувається часткове блокування пор міцно закріпленими білковими відкладеннями (Deynichenko et al., 2016). Це знижує загальну пористість активного шару мембрани і потенційно впливає на її проникність. Для підтвердження цього припущення проводили експериментальні дослідження зміни пор мембран після ультрафільтрації склотин, використовуючи методику аналізу ізотерм сорбції-десорбції. Мембранні елементи залежно від внутрішньої структури поділяються на пористі й непористі (суцільні) (Konrad et al., 2013). З огляду на це значущою стає така обставина: перенесення речовини в порах мембрани здійснюється конвективним потоком, у суцільному матеріалі мембрани – дифузійним потоком. Рівняння нестационарної дифузії описує процес ізотермічного масообміну між об'ємом рідини та пористим тілом будь-якої структури (проте без урахування впливу сили тяжіння) (Deinychenko et al., 2022):

$$\alpha = \frac{2}{3} \cdot W_0 \cdot \sqrt{3 \cdot \rho \cdot D(W_0)} \quad (1)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт, що визначає швидкість капілярного промочування волокнистих матеріалів;

$\rho$  – густина рідини, л/м<sup>3</sup>;

$W_0$  – повна вологоємність, %;  
 $D(W_0)$  – коефіцієнт дифузії мембрани.

Інформація про особливості структури напівпроникної мембрани, що відповідають за кінетику процесу УФ, виражається значеннями вологоємності  $W_0$  та дифузії  $D$ . Представлена теорія змочування рідиною напівпроникної мембрани моделюється плоскою сіткою пор постійного радіуса, що перетинаються, та пояснюється аномалією капілярного змочування за умови ущільнення пор матеріалу. Дослідження структурно-фізичних характеристик проводили на прикладі ультрафільтраційних мембран ПАН після їх використання в технологічному процесі. Мембрани ПАН є ультрафільтраційними мембранами другого покоління, виготовленими на основі сополімерів акронітрилу. За типорозмір було обрано розмір 100 нм. В основі майбутньої моделі, що базується на пористій мембрані, лежить уявлення про те, що мембрана складається із циліндричних пор, які рівномірно розподіляються на поверхні (модель грубопористої мембрани). Для опису об'ємного потоку крізь мембрану використовується закон в'язкого потоку крізь мікропористе середовище (рівняння Пуазейля). Загальними характеристиками структури матеріалу ультрафільтраційної мембрани є пористість  $P$  і функція розподілу капілярів за розмірами  $f(r)$  (Drioli et al., 2017).

Для проведення досліджень із метою визначення вищевказаних величин використовували ультрафільтраційні мембрани, які попередньо застосовувалися для УФ-поділу білково-вуглеводної молочної сировини. Процес УФ-поділу проводили при значеннях тиску ультрафільтрації  $P=0,3$  МПа, температури сировини, що розділяється,  $t=20$  °С, тривалості ультрафільтрації  $\tau=180$  хв.

У початковий період досліджень вели виміри рівноважної вологості, використовуючи тензометричний (статистичний) метод, що полягав у наступному. Після УФ-концентрування молочної сировини мембрану висушували фільтрувальним папером та ділили на 4 частини. На кожному зразку мембрани робили позначення певної вологості (0,2; 0,4; 0,6; 0,9) відповідно до значень відносної вологості середовища, в якому перебуватиме мембрана. Далі на аналітичних терезах зважували кожен зразок.

Зразки мембран поміщали в ексікатори з розчином сірчаної кислоти встановленої концентрації (заданої вологості повітря). Зразки мембран, які містилися в щільно закритих ексікаторах, періодично зважували доти, поки маса зразка мембрани залишалася постійною. Постійне значення маси зразка мембрани свідчить про досягнення рівноваги, якому відповідає певна рівноважна вологість матеріалу. Після цього висушували зразки в сушильній шафі за температури 60...65 °С до постійної ваги.

Взаємодія вологого матеріалу з навколишнім середовищем може відбуватися у двох напрямках:

- якщо парціальний тиск пари над поверхнею матеріалу мембрани більший за парціальний тиск пари в повітрі  $p_e, (p_m > p_e)$ , то відбувається процес випаровування (десорбція);
- якщо  $(p_m < p_e)$ , тоді матеріал зволожується в результаті поглинання пари з довкілля (сорбція).

Унаслідок цієї взаємодії, коли ( $p_m = p_g$ ), настає стан динамічної рівноваги або рівноважної вологості  $W$ . Величина рівноважної вологості залежить від парціального тиску пари, тобто вологості повітря:

$$\varphi_n = \frac{P_n}{P_n} \cdot 100, \quad (2)$$

де  $\varphi_n$  – вологість повітря, %;

$p_n$  – парціальний тиск пари в повітрі, Па;

$p_n$  – тиск насиченої пари, Па.

За результатами досліджень визначали рівноважний вологовміст  $W$  мембрани після процесу ультрафільтрації за формулою:

$$W = \frac{m_g}{m_c} \cdot 100, \quad (3)$$

де  $W$  – рівноважний вологовміст, %;

$m_g$  – маса видаленої води, г;

$m_c$  – маса сухого зразка мембрани, г.

При розрахунку враховували, що:

$$m_g = m_{роз} - m_c, \quad (4)$$

де  $m_{роз}$  – маса мембрани з розподіленою в ній вологою після процесу ультрафільтрації, г.

За отриманими даними будували графік-ізотерму десорбції (зневоднення мембрани), який описує залежність рівноважної вологості матеріалу мембрани від вологості повітря при конкретних значеннях температури.

Для опису експериментальних ізотерм сорбції-десорбції використовували аналітичне рівняння (Deinychenko et al., 2022):

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right), \quad (5)$$

де  $W_0$  – початковий вміст води мембрани, %;

$a, b$  – параметри розподілу ізотерм, нм;

$r$  – радіус пор мембрани, нм.

Математичну обробку отриманих експериментальних досліджень, розрахунків рівноважного вологовмісту зразків мембрани та побудову графіка ізотермі десорбції за одержаними розрахунковими результатами проводили за допомогою програмного забезпечення MathCAD.

Ультрафільтраційна мембрана типу ПАН-100 є капілярно-пористим тілом із моноструктурою у вихідному стані з диференціальною пористістю в робочому стані. Тому загальна пористість  $\Pi$  є основною структурною характеристикою мембрани, що зумовлює її проникність  $K$ .

Проникність капілярно-пористих тіл у загальному вигляді визначається законом Дарсі:

$$B = \frac{V}{S \cdot \tau} = K \cdot \frac{\Delta P}{\eta \cdot d}, \quad (6)$$

де  $V$  – об'єм рідини, що пройшла через мембрану, м<sup>3</sup>;

$\tau$  – час, протягом якого через зразок пройшла рідина об'ємом  $V$ , с;

$K$  – проникність мембрани, дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год;

$S$  – площа мембрани, м<sup>2</sup>;

$\Delta P$  – перепад тиску на обидві сторони мембрани;

$\eta$  – в'язкість рідини, що фільтрується, Н/м<sup>2</sup>;

$d$  – товщина мембрани, мм.

Проникність  $K$  мембрани визначається пористою структурою капілярно-пористих тіл і за теоретичних розглядів залежатиме від вибору моделі для реального тіла. Теоретичний розрахунок, виконаний для капілярно-пористих систем, виходячи з моделі «наскрізних капілярів» із різними радіусами, свідчить, що значення проникності  $K$  має вигляд:

$$K = \frac{\Pi \cdot r^2}{8}, \quad (7)$$

де  $\Pi$  – пористість мембрани, од;

$r$  – середньоквадратичний радіус пор, мм.

Пористість можна розрахувати так:

$$\Pi = \frac{V_0}{V}, \quad (8)$$

де  $\Pi$  – пористість мембрани, од;

$V_0$  – початковий обсяг води в капілярах мембрани, мл;

$V$  – середнє значення обсягу води в капілярах, мл.

Для визначення значень радіуса пор  $r$  у мембрані використовували формулу Кельвіна:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{R \cdot T \cdot \ln \varphi}, \quad (9)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м;

$V$  – молярний об'єм конденсованої фази, м<sup>3</sup>/моль;

$R$  – універсальна газова постійна, Дж/моль;

$T$  – температура, °К;

$\varphi$  – відносна вологість повітря, од.

Оскільки мембрана у процесі ультрафільтрації сколотин частково зберігає, відповідно до закупорки пор, пористу структуру, то для подальшого дослідження можна використати капілярну модель проникності. Відповідно до цієї моделі в мембрані існують наскрізні мікрокапіляри різного радіуса, співвідношення яких визначається диференціальною функцією розподілу пор  $f(r)$  (Ismail et al., 2013):

$$f(r) = \frac{\Delta V}{\Delta r \cdot V_o}, \quad (10)$$

де  $\Delta V$  – середнє значення обсягу води, мл;

$\Delta r$  – середнє значення радіуса пор, нм;

$V_o$  – значення початкового обсягу води, мл.

Початковий обсяг води визначали за формулою:

$$V_o = \sum \Delta V. \quad (11)$$

Формула (10) може бути представлена з погляду параметрів вологості мембрани наступним чином (Ismail et al., 2013):

$$f(r) = \frac{\Delta W}{\Delta r \cdot W_o}, \quad (12)$$

де  $\Delta W$  – середнє значення вмісту води зразка мембрани, %;

$W_o$  – значення початкового вологовмісту зразка мембрани, %.

Значення початкового вмісту води зразка мембрани визначали за формулою:

$$W_o = \sum \Delta W, \quad (13)$$

Так більша частина закупорених пор мембрани у процесі десорбції звільняється від вільної води, тоді середньоквадратичний радіус пор  $r^2$  можна представити наступним чином:



$$r^2 = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) dr, \quad (14)$$

де  $r_{\max}$  – максимальний радіус пор, нм;

$r_{\min}$  – мінімальний радіус пор, нм;

$f(r)$  – диференціальна функція розподілу пор (ДФРП) за радіусами.

При цьому слід зазначити, що функція  $f(r)$  задовольняє умову нормування:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) dr = 1, \quad (15)$$

Визначення умови (за формулою 15) є контролем під час експериментального дослідження функції  $f(r)$ .

Для знаходження середньоквадратичного радіуса пор необхідно знати вид ДФРП, а також обчислювати інтеграл за рівнянням (15). Це пов'язано з відомими труднощами, тому що для перебування мембрани сьогодні використовують тензотричний метод. Він передбачає експериментальне знаходження ізотерм десорбції, а потім і графічне диференціювання для знаходження ДФРП. Для складання аналітичного виразу ДФРП останнє уявлялося у вигляді наступного виразу (Drioli et al., 2017):

$$f(r) = \frac{dV(r, r + dr)}{V_0 dr}, \quad (16)$$

де  $r$  – радіус капіляра пористого матеріалу, нм.

Аналітичний вигляд функції розподілу пор у мембрані має вигляд (Drioli et al., 2017):

$$f(r) = \frac{b - a + a \cdot \ln(r)}{r^2} \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right), \quad (17)$$

де  $a, b$  – параметри розподілу ізотерм, нм.

Якщо об'єднати рівняння (11) та (16), то отримуємо наступне:

$$f(r) = \frac{dW}{W_0 \cdot dr} = \frac{b - a + a \cdot \ln(r)}{r^2} \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right). \quad (18)$$

Таким чином, для визначення зміни пористості мембрани використовували рівняння (4) при відповідному виборі значень параметрів  $a, b, W_0$ . Це дозволило знайти значення рівноважної вологості кривих сорбції-десорбції у всьому діапазоні відносної вологості повітря, аж до його гігроскопічного значення.

Такий підхід дозволив легко знайти аналітичний вираз для ДФРП, оскільки постійні, які входять в аналітичний вираз для ізотерм сорбції-десорбції (4),

одночасно є і константами рівняння (18), яке описує ДФР пор у досліджуваній мембрані.

Її визначити нескладно, наприклад, ваговим способом, шляхом поглинання сухою мембраною інертної рідини. Складніше оцінювати середньоквадратичний радіус пор. Для одержання опису експериментальних ізотерм десорбції використовували рівняння (6).

Продиференціювавши рівняння (6), отримали наступне:

$$f(r) = \frac{dW}{W_0 \cdot dr} = \frac{b - a + a \cdot \ln(r)}{r^2} \exp\left(-\frac{a \cdot \ln(r) + b}{r}\right). \quad (19)$$

Використання рівняння (6) при відповідному виборі значень параметрів  $a$ ,  $b$ ,  $W_0$  дозволяє знаходити значення рівноважної вологості кривих сорбції-десорбції у всьому діапазоні відносної вологості повітря, аж до його гігроскопічного значення.

Такий підхід дозволяє легко знаходити аналітичний вираз для ДФРП, оскільки постійні, які входять в аналітичний вираз для ізотерм сорбції-десорбції (6), одночасно є і константами рівняння (17), яке описує ДФР пористості мембрани. Розрахунок диференціальної функції розподілу пор у напівпроникних ультрафільтраційних мембранах ПАН проводили за допомогою програмного забезпечення MathCAD.

Для проведення досліджень із визначення структурно-фізичних характеристик напівпроникної мембрани застосовували ультрафільтраційну мембрану ПАН-100, яка попередньо використовувалася у процесі концентрування знежиреної молочної сировини. Процес концентрування проводили при значеннях тиску  $P=0,3$  МПа; температури  $t=20$  °С і тривалості  $\tau=180$  хв. Для знаходження ізотерм десорбції використовували тензометричний (статичний) метод.

Послугуючись одержаними експериментальними даними за допомогою формули 3, розраховували рівноважні значення вологи  $W$  у зразках досліджуваної ультрафільтраційної мембрани. Для знаходження констант ( $a$ ), ( $b$ ) і ( $W_0$ ), які входять до рівняння (6), вибирали три дослідні значення рівноважної вологості при відносній вологості повітря  $\varphi=0,2$ ;  $0,4$ ;  $0,9$ . Після підставлення цих значень до рівняння (6) та рішення системи отриманих рівнянь знаходили параметри  $a$ ,  $b$ ,  $W_0$ . Після цього знаходили теоретичне значення при  $\varphi=0,6$  (верхнє), яке відрізняється від експериментального на 11,7 % (похибка самого методу  $\delta=15$  %). Якщо зробити перебирання, тобто використати інші значення ( $\varphi$ ) для знаходження констант ( $a$ ), ( $b$ ) і ( $W_0$ ), наприклад, взяти  $\varphi_1=0,2$ ,  $\varphi_3=0,6$ ,  $\varphi_4=0,9$ , то можна отримати дещо інші значення для констант ( $a$ ), ( $b$ ) і ( $W_0$ ). Усереднення цих значень дозволить знизити розбіжність між теоретичними (кореляційними) та експериментальними значеннями.

За отриманими даними будували графік – ізотерму десорбції (зневоднення мембрани), який визначає залежність рівноважної вологості мембрани від вологості повітря за конкретних значеннях температури. Графік представлений на рис. 1.

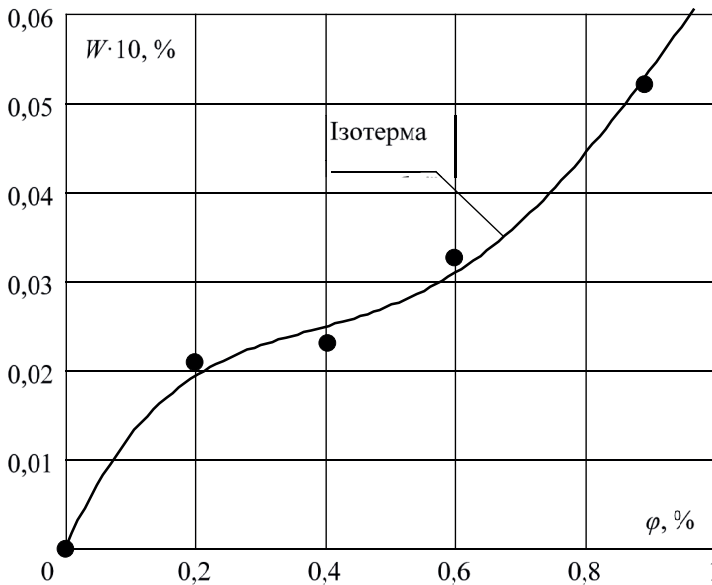


Рис. 1. Графік ізотерми десорбції вологи в капілярах напівпроникної мембрани ПАН-100 від відносної вологості повітря

Джерело: власна розробка

Pic. 1. Scheme of the moisture desorption isotherm in capillaries of PAN-100 semipermeable membrane against the relative air humidity

Source: own elaboration

Знайдені значення констант ( $a$ ) та ( $b$ ) надалі використовувалися для побудови графіка ДФРП  $f(r)$ . Розрахункові значення  $f(r)$  в залежності від радіусів мікрокапілярів для мембрани ПАН-100, що отримували за формулою (17), представлені в табл. 1.

Табл. 1. Розрахункові значення ДФРП  $f(r)$  від радіусів  $r$  мембрани

Tabl. 1. Calculated values of DFRP  $f(r)$  from the membrane of radii  $r$

$f(r)$	0,095	0,105	0,08	0,059	0,042	0,016		0,009
$r$ , нм	1,0	1,5	2,5	3,5	4,8	10		15

Джерело: власна розробка

Source: own elaboration

Побудована за одержаними розрахунковими значеннями в таблиці 1 графічна залежність  $f(r)$  представлена на рис. 2. Для цього використовували програмне забезпечення Mathcad.

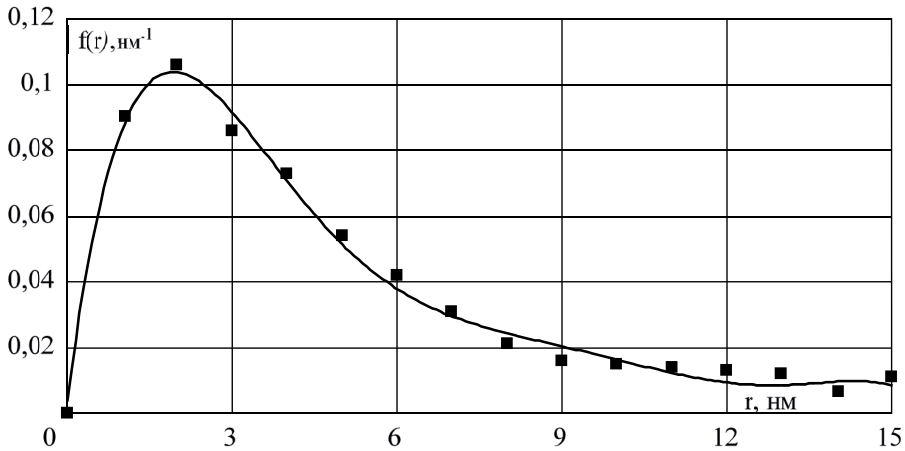


Рис. 2. Диференціальна функція розподілу пор від радіусів пор ультрафільтрації мембрани ПАН-100  
Джерело: власна розробка

Pic. 2. The differential function of the pore distribution from the pore radii of the membrane ultrafiltration  
Source: own elaboration

Таким чином, результати проведених досліджень показують, що після ультрафільтрації знежиреної молочної сировини розміри пор у мембрані ПАН-100 зазнають істотних змін – спектр радіусів мікрокапілярів зміщується у бік дрібніших їх радіусів внаслідок осадження частинок дисперсної фази в мікрокапілярах.

Загальні характеристики мембран, такі як продуктивність і вибірковість (селективність), можна прогнозувати через ДФР мікрокапілярів та загальну пористість – вони входять у коефіцієнт проникності за формулою (7). Це набуває великого значення, тому що практика показує, що на сьогодні раціональною є розробка універсальних мембран. Вони мають широкий спектр радіусів пор і розраховані на значний інтервал тиску і температур, а також для роботи тільки з одним продуктом.

З експериментальних досліджень та отриманих даних, стан рівноваги всі зразки досліджуваної мембрани досягали на третю добу витримування в ексікаторах. Температура сушіння у вибраному діапазоні істотного впливу на масу зразків мембрани не чинило.

Прогнозувати продуктивність і селективність майбутніх мембран при їх розробці можна через середньоквадратичний радіус мікрокапілярів  $r^2$ , який визначається за допомогою отриманих розрахункових та експериментальних даних таблиці 2 через рівняння ДФР, а також через пористість  $\Pi$ , які входять до рівняння коефіцієнта проникності (7). Оцінка середньоквадратичного радіуса за формулою (13) для ПАН-100 дає значення  $r^2=18$  нм після ультрафільтрації скотин.

Як видно із представлених даних у таблиці 1 та на рисунку 2, розміри пор мембрани ПАН-100 мають різний характер. У процесі фільтрації відбувається зменшення кількості великих мікрокапілярів, радіуси яких більше 10 нм, і збільшення кількості капілярів із радіусами менше 10 нм. Процес здійснювався плав-

но, без стрибків, як і вимагає поділ систем, у яких молекулярна маса розчинних компонентів значно більша за молекулярну масу розчинника.

Запропонована методика має обмеження для її відтворення за видом напівпроникної мембрани та розміром її пор (починаючи з ультрафільтраційних мембран у бік збільшення розміру їх пор). Так, одержання чіткої залежності рівноважної вологості мембрани можливе за умови використання мембран, розмір пор яких, за маркуванням, не менше 80 нм.

До недоліків цього дослідження можна віднести трудомісткість і тривалість його проведення. Ці труднощі можуть бути в майбутньому вирішені шляхом розробки та застосування програмного забезпечення з математичною обробкою даних на кожному етапі дослідження з подальшою автоматизацією дій.

Реалізація результатів дослідження можлива у промислових умовах для визначення гідрофобно-структурних характеристик різного типу мембран під час концентрування рідин різного походження з розробки нових модифікацій фільтрувальних елементів. Проте можуть виникнути труднощі зі співвіднесенням результатів лабораторних досліджень структурно-фізичних характеристик із виробничими, що потребує подальшого удосконалення.

### **Висновки та обговорення результатів**

Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Запропонований тензометричний (статистичний) метод визначення структурно-фізичних характеристики напівпроникних мембран у процесі мембранної фільтрації знежиреної молочної сировини.

2. Одержані математичні моделі розрахунку пористості ультрафільтраційних мембран ПАН-100 під час концентрування молочної сировини.

3. Результати проведення досліджень дозволили встановити, що після ультрафільтрації знежиреної молочної сировини розміри пор у мембрані ПАН-100 зазнають істотних змін – спектр радіусів мікрокапілярів зміщується у бік дрібніших їх радіусів внаслідок осадження частинок дисперсної фази в мікрокапілярах.

Наукова новизна полягає у одержанні математичної моделі процесу мембранного розділення, що дозволить розрахувати розмір пор напівпроникних мембран після проведення технологічного процесу.

Практичне значення виявляється у використанні одержаних результатів під час промислового проведення процесів ультрафільтраційного мембранного розділення харчових рідин.

Перспективи подальших наукових розробок полягають у визначенні раціональних параметрів проведення процесу мембранного розділення харчових рідин.

### **СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ**

---

- Бубела, Г. С., Коновалова, В. В., Колесник, І. С., & Бурбан, А. Ф. (2022) Модифікування поверхні полівініліденфлуоридних мембран поліетиленіміном. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 13(1), 94–104. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.094>
- Пашенко, Б. С., Литвиненко, О. А., & Штефан, Є. В. (2016). Перспективні матеріали для фільтраційних мембран харчової промисловості. *Харчова промисловість*, 20, 123–129.

- Brião, V., & Tavares, C. R. G. (2012). Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(22), 393–407. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000200019/>
- Conway, V., Gauthier, S. F., & Pouliot, Y. (2014). Buttermilk: Much more than a source of milk phospholipids. *Animal Frontiers*, 4(2), 44–51. <https://doi.org/10.2527/af.2014-0014>
- Deinychenko, G., Huzenko, V., Dmytrevskiy, D., Zolotukhina, I., Chervonyi, V., & Horielkov, D. (2022). A new method of elimination the polarizing layer during the membrane processing of buttermilk. *Acta Periodica Technologica*, 53, 1–10. <https://doi.org/10.2298/APT2253001D>
- Deinychenko, G., Mazniak, Z., Kramarenko, D., & Guzenko, V. (2015). Determination of ultrafiltration membranes shrinkage factor. *Ukrainian Food Journal*, 4(2), 328–334.
- Deynichenko, G., Guzenko, V., Udovenko, Omelchenko O., & Melnik, O. (2016). Studying a new anti-polarization method in the process of ultrafiltration of skimmed milk. *Eastern-European Journal of Enterprise Terchnologies*, 6(11), 4–8. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.86440>
- Drioli, E., Ali, A., & Macedonio, F. (2017). Membrane operations for process intensification in desalination. *Applied Sciences*, 7(1), 70–100. <https://doi.org/10.3390/app7010100>
- Gomaa, H. G., & Rao, S. (2011). Analysis of flux enhancement at oscillating flat surface membranes. *Journal of Membrane Science*, 374(1–2), 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.011>
- Ismail, N., Lau, W. J., Ismail, A. F., & Goh, P. S. (2013). Preparation and characterization of polysulfone/polyphenylsulfone/titanium dioxide composite ultrafiltration membranes for palm oil mill effluent treatment. *Jurnal Teknologi*, 65(4), 89–94. <https://doi.org/10.11113/jt.v65.2336>
- Konovalova, V., Kolesnyk, I., Burban, A., Kujawski, W., Knozowska, K., & Kujawa, J. (2019). Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.061>
- Konrad, G., Kleinschmidt, T., & Lorenz, C. (2013). Ultrafiltration of whey buttermilk to obtain a phospholipid concentrate. *International Dairy Journal*, 30(1), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.11.007>
- Lai, S. O., Chong, K. C., Lee, K. M., Lau, W. J., & Ooi, B. S. (2015). Characteristic and performance of polyvinylidene fluoride membranes blended with lithium chloride in direct contact membrane distillation. *Jurnal Teknologi*, 69(9), 93–97. <https://doi.org/10.11113/jt.v69.3404>
- Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Nazri, N. A., & Yuliwati, E. (2015). Advanced materials in ultrafiltration and nanofiltration membranes. In A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, & A. M. Sastre (Ed.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications* (2nd ed., pp. 7–34). CRC Press.
- Penaranda-Lopez, A. L., Brito-de la Fuente, E., & Torrestiana-Sanchez, B. (2020). Fractionation of hydrolysates from concentrated lecithin free egg yolk protein dispersions by ultrafiltration. *Food and Bioproducts Processing*, 123, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.07.001>
- Puri, R., Singh, U., & O'Mahony, J. A. (2020). Influence of processing temperature on membrane performance and characteristics of process streams generated during ultrafiltration of skim milk. *Foods*, 9(11), Article 1721. <https://doi.org/10.3390/foods9111721>
- Shtefan, E., Pashchenko, B., Blagenko, S., & Yastreba, S. (2019). Constitutive equation for numerical simulation of elastic-viscous-plastic disperse materials deformation process. In V. Ivanov, Y. Rong, J. Trojanowska, J. Venus, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, & D. Perakovic (Eds.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing* [Conference proceedings] (pp. 356–363). Springer.
- Templ, M., & Templ, B. (2020). Analysis of chemical compounds in beverages – Guidance for establishing a compositional analysis. *Food Chemistry*, 325, Article 126755. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126755>

- Wei, Q., Wu, C., Zhang, J., Cui, Z., Jiang, T., & Li, J. (2021). Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane-based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein. *Reactive and Functional Polymers*, 169, Article 105068. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105068>
- Zmieviskii, Y., Dziazko, Y., Myronchuk, V., Rozhdestvenska, L., Vilenskii, A., & Kornienko, L. (2016). Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*, 5(4), 739–747. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13>

## REFERENCES

---

- Brião, V., & Tavares, C. R. G. (2012). Pore blocking mechanism for the recovery of milk solids from dairy wastewater by ultrafiltration. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 29(22), 393–407. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000200019> [in English].
- Bubela, H. S., Konovalova, V. V., Kolesnyk, I. S., & Burban, A. F. (2022). Modyfikuvannya poverkhni polivinilidenfluorydnykh membran polietyleniminom [Modification of the surface of polyvinylidene fluoride membranes with polyethyleneimine]. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 13(1), 94–104. <https://doi.org/10.15407/hftp13.01.094> [in Ukrainian].
- Conway, V., Gauthier, S. F., & Pouliot, Y. (2014). Buttermilk: Much more than a source of milk phospholipids. *Animal Frontiers*, 4(2), 44–51. <https://doi.org/10.2527/af.2014-0014> [in English].
- Deinychenko, G., Huzenko, V., Dmytrevskiy, D., Zolotukhina, I., Chervonyi, V., & Horielkov, D. (2022). A new method of elimination the polarizing layer during the membrane processing of buttermilk. *Acta Periodica Technologica*, 53, 1–10. <https://doi.org/10.2298/APT2253001D> [in English].
- Deinychenko, G., Mazniak, Z., Kramarenko, D., & Guzenko, V. (2015). Determination of ultrafiltration membranes shrinkage factor. *Ukrainian Food Journal*, 4(2), 328–334 [in English].
- Deynichenko, G., Guzenko, V., Udovenko, Omelchenko O., & Melnik, O. (2016). Studying a new anti-polarization method in the process of ultrafiltration of skimmed milk. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(11), 4–8. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.86440> [in English].
- Drioli, E., Ali, A., & Macedonio, F. (2017). Membrane operations for process intensification in desalination. *Applied Sciences*, 7(1), 70–100. <https://doi.org/10.3390/app7010100> [in English].
- Gomaa, H. G., & Rao, S. (2011). Analysis of flux enhancement at oscillating flat surface membranes. *Journal of Membrane Science*, 374(1–2), 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.011> [in English].
- Ismail, N., Lau, W. J., Ismail, A. F., & Goh, P. S. (2013). Preparation and characterization of polysulfone/polyphenylsulfone/titanium dioxide composite ultrafiltration membranes for palm oil mill effluent treatment. *Jurnal Teknologi*, 65(4), 89–94. <https://doi.org/10.11113/jt.v65.2336> [in English].
- Konovalova, V., Kolesnyk, I., Burban, A., Kujawski, W., Knozowska, K., & Kujawa, J. (2019). Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 569, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.061> [in English].
- Konrad, G., Kleinschmidt, T., & Lorenz, C. (2013). Ultrafiltration of whey buttermilk to obtain a phospholipid concentrate. *International Dairy Journal*, 30(1), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.11.007> [in English].

- Lai, S. O., Chong, K. C., Lee, K. M., Lau, W. J., & Ooi, B. S. (2015). Characteristic and performance of polyvinylidene fluoride membranes blended with lithium chloride in direct contact membrane distillation. *Jurnal Teknologi*, 69(9), 93–97. <https://doi.org/10.11113/jt.v69.3404> [in English].
- Lau, W. J., Ismail, A. F., Matsuura, T., Nazri, N. A., & Yuliwati, E. (2015). Advanced materials in ultrafiltration and nanofiltration membranes. In A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, & A. M. Sastre (Ed.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications* (2nd ed., pp. 7–34). CRC Press [in English].
- Pashchenko, B. S., Lytvynenko, O. A., & Shtefan, Ye. V. (2016). Perspektivni materialy dlia filtratsiinykh membran kharchovoi promyslovosti [The promising materials for the filtration membranes of the food industry]. *Food Industry*, 20, 123–129 [in Ukrainian].
- Penaranda-Lopez, A. L., Brito-de la Fuente, E., & Torrestiana-Sanchez, B. (2020). Fractionation of hydrolysates from concentrated lecithin free egg yolk protein dispersions by ultrafiltration. *Food and Bioprocess Processing*, 123, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.07.001> [in English].
- Puri, R., Singh, U., & O'Mahony, J. A. (2020). Influence of processing temperature on membrane performance and characteristics of process streams generated during ultrafiltration of skim milk. *Foods*, 9(11), Article 1721. <https://doi.org/10.3390/foods9111721> [in English].
- Shtefan, E., Pashchenko, B., Blagenko, S., & Yastreba, S. (2019). Constitutive equation for numerical simulation of elastic-viscous-plastic disperse materials deformation process. In V. Ivanov, Y. Rong, J. Trojanowska, J. Venus, O. Liaposhchenko, J. Zajac, I. Pavlenko, M. Edl, & D. Perakovic (Eds.), *Advances in Design, Simulation and Manufacturing* [Conference proceedings] (pp. 356–363). Springer.
- Templ, M., & Templ, B. (2020). Analysis of chemical compounds in beverages – Guidance for establishing a compositional analysis. *Food Chemistry*, 325, Article 126755. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126755> [in English].
- Wei, Q., Wu, C., Zhang, J., Cui, Z., Jiang, T., & Li, J. (2021). Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane-based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein. *Reactive and Functional Polymers*, 169, Article 105068. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105068> [in English].
- Zmievskii, Y., Dziazko, Y., Myronchuk, V., Rozhdestvenska, L., Vilenskii, A., & Kornienko, L. (2016). Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukrainian Food Journal*, 5(4), 739–747. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2016-5-4-13> [in English].

Стаття надійшла до редакції 18.02.2024



UDC 637.14:542.816

**Hryhorii Deinychenko,**  
Doctor of Technical Sciences,  
State Biotechnology University,  
Kharkiv, Ukraine,  
deinychenkov@ukr.net  
<http://orcid.org/0000-0003-3615-8339>

**Dmytro Dmytrevskyi,**  
PhD in Technical Sciences,  
State Biotechnology University,  
Kharkiv, Ukraine,  
dmitrevskyidv@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0003-1330-7514>

**Vitalii Chervonyi,**  
PhD in Technical Sciences,  
V. N. Karazin Kharkiv National University,  
Kharkiv, Ukraine,  
chervonyi.v@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-9085-2260>

**Dmytro Horielkov,**  
PhD in Technical Sciences,  
V. N. Karazin Kharkiv National University,  
Kharkiv, Ukraine,  
gorelkovdmv@gmail.com  
<http://orcid.org/0000-0002-9315-9322>

## DEFINITION OF THE CHANGE REGULATIONS IN THE POROSITY OF SEMI-PERMEABLE MEMBRANES AFTER THE SEPARATION OF DAIRY RAW MATERIALS

**Topicality.** The article provides a methodology for calculating structural and physical characteristics of semi-permeable membranes after their use in the technological process. During the operation of the membranes, the permeability decreases due to the clogging of their pores with colloidal substances. As a result, it is necessary to obtain data on the distribution of pores on the surface of the investigated ultrafiltration membrane. **The aim of the article** is to determine the change regularities in the porosity of the semi-permeable membrane, which is used in the technological process of separating dairy raw materials. This will make it possible to predict hydrodynamic properties of the ultrafiltration membrane. **Research methods.** A strain-measuring (statistical) method is offered, as well as structural and physical characteristics of semi-permeable membranes are determined in the process of membrane filtration of skimmed dairy raw materials. The possibility of constructing mathematical dependencies and methods for determining physical properties and structural analysis of the semi-permeable membrane is highlighted. This technique makes it possible to define not only the surface of the semi-permeable membrane, but also the surface of the polarisation layer of high molecular weight substances. **Results.** Based on the research results, the dependences of physical properties and structural components of the semi-permeable membrane after the processing of dairy raw materials are constructed. The results of the conducted study show that after ultrafiltration of skimmed dairy raw materials, the pore sizes undergo significant changes. **Conclusions and discussion.** An increase in the number of pores with a diameter of less than 10 nm is established. The spectrum of the radii of microcapillaries shifts towards decreasing, which occurs as a result

of the deposition of particles of the dispersed phase in the microcapillaries. The implementation of research results can take place in industrial conditions, in order to determine the structural and physical characteristics of different types of membranes during the concentration of liquids of different origins for the development of new modifications of filter elements. The conditions for the industrial use of the obtained results are the resolution of issues relating to the laboratory studies of structural and physical characteristics with production results.

**Keywords:** semi-permeable membrane, ultrafiltration process, dairy raw materials, physical characteristics, structural properties, pore size.