

## Особенности инженерного расчета процесса ультрафильтрационного концентрирования и очистки пектиновых полисахаридов

Шавкат Ё. Холов	<sup>1</sup>	sh.kholov88@gmail.com
Хуршед И. Икромӣ	<sup>2</sup>	x_teshaev@yahoo.com
Низомиддин И. Юнусов	<sup>3</sup>	unizom@hotmail.com
Зайниддин К. Мухидинов	<sup>1</sup>	zainy@mail.ru

<sup>1</sup> Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, ул. Айни 299/2, г. Душанбе, 734063, Таджикистан

<sup>2</sup> Технологический Университет Таджикистана, ул. Н.Карабаева 63/3, г. Душанбе, 734061, Таджикистан

<sup>3</sup> Таджикский технический Университет имени акад. М.С. Осими, ул. акад. Раджабовых 10, г. Душанбе, 734042, Таджикистан

**Реферат.** В данной работе предлагается математическая модель процесса изменения производительности мембраны как за счет образования сплошного слоя геля, так и за счет блокирования отдельных пор. А также приводятся результаты моделирования процесса диа-ультрафильтрационной (ДУФ) очистки пектиновых растворов и их концентрирования ультрафильтрацией (УФ) с использованием полуволнообразных мембран. Изучено влияние периодической промывки мембраны и процесса гелеобразования вдоль мембраны на производительность установки. Таким образом, процесс характеризуется двумя параметрами, причем А является основным параметром задачи, одинаковым для всех этапов, а второй параметр – отношение ( $k = F_0/F$ ) – характеризует степень прочистки пор при общей очистке поверхности мембраны и является, таким образом, одной из характеристик отдельного цикла. Значения ряда параметров определены экспериментальным путём. Показано, что при совместном решении системы дифференциальных уравнений, представленных в нормальной форме Коши, описывающих данный технологический процесс, производительность ДУФ установки можно увеличить за счет частоты промывок. Проведённые опыты продемонстрировали преимущество применения ДУФ процесса в производстве пектина и особенности очистки и концентрирования яблочного и подсолнечного пектинов в данном процессе. Установлено, что применение ДУФ обуславливает внедрение при производстве пектина энергосберегающего технологического процесса для получения целевого продукта, отвечающего требуемому качеству и экологической безопасности производства. Внедрение предложенных способов ДУФ и УФ в производство пектина приводит к улучшению качества и себестоимости продукта.

**Ключевые слова:** диа-ультрафильтрация, пектиновые полисахариды, очистка и концентрирование, система дифференциальных уравнений, моделирование.

## Features of ultrafiltration process engineering calculation in concentration and purification of pectin polysaccharides

Shavkat E. Kholov	<sup>1</sup>	sh.kholov88@gmail.com
Khurshed I. Ikromi	<sup>2</sup>	x_teshaev@yahoo.com
Nizomiddin I. Yunusov	<sup>3</sup>	unizom@hotmail.com
Zainiddin K. Mukhidinov	<sup>1</sup>	zainy@mail.ru

<sup>1</sup> Institute of Chemistry by name V.I. Nikitin Academy of Sciences, Republic of Tajikistan, str. Ainy 299/2, Dushanbe, 734063, Tajikistan

<sup>2</sup> Technological University of Tajikistan, str. N. Karabaev 63/3, Dushanbe, 734063, Tajikistan

<sup>3</sup> Tajik Technical University by name acad. M.S. Osimi, str.acad. Rajabov 10, Dushanbe, 734061, Tajikistan

**Summary.** In this paper, we propose a mathematical model of the process of changing the productivity of a membrane, both through the formation of a continuous gel layer, and by blocking individual pores. Also, the results of modeling the process of dia-ultrafiltration (DUF) purification of pectin solutions and their concentration by ultrafiltration (UF) using hollow fiber membranes are presented. The effect of periodic washing of the membrane and the process of gelation along the membrane on the productivity of the plant was studied. Thus, the process is characterized by two parameters, and A is the main parameter of the problem, which is the same for all stages, and the second parameter, the ratio ( $k = F_0/F$ ), characterizes the degree of pore purification with a general cleaning of the membrane surface and is thus one from the characteristics of a single cycle. The values of a number of parameters are determined experimentally. It is shown that when the system of differential equations, represented in the normal Cauchy form describing the given technological process, is jointly solved, the productivity of the DUF system can be increased by the frequency of flushing. The conducted experiments demonstrated the advantage of the use of the DUF process in the production of pectin and the features of purification and concentration of apple and sunflower pectins in this process. It is established that the use of DUF causes the introduction of an energy-saving technological process in the production of pectin to produce the target product that meets the required quality and environmental safety of production. The introduction of the proposed methods of DUF and UF into the production of pectin leads to an improvement in the quality and cost of the product.

**Keywords:** dia-ultrafiltration, pectin polysaccharides, purification and concentration, a system of differential equations, modeling.

Для цитирования

Холов Ш.Ё., Икромӣ Х.И., Юнусов Н.И., Мухидинов З.К. Особенности инженерного расчета процесса ультрафильтрационного концентрирования и очистки пектиновых полисахаридов // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 4. С. 26–30. doi:10.20914/2310-1202-2017-4-26-30

For citation

Holov Sh.Jo., Ikromi H.I., Yunusov N.I., Mukhidinov Z.K. Features of ultrafiltration process engineering calculation in concentration and purification of pectin polysaccharides. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 4. pp. 26–30. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-4-26-30

## Введение

Одним из сложных и энергоёмких процессов в производстве пектина является концентрирование и очистка пектиновых гидролизатов. В связи с этим возникает задача разработки методов очистки и концентрирования пектиновых растворов с применением энергосберегающих технологий, исключающих применение химических реагентов и не нарушающих, присущих им, нативной структуры и свойства макромолекул пектина. Наиболее перспективным способом, в этом плане, является сочетание процессов очистки пектиновых растворов методом диализа ультрафильтрации (ДУФ) и их концентрирования ультрафильтрацией (УФ) [1]. Этот способ объединяет оба процесса в одном аппарате, а также позволяет, проводить процесс при комнатной температуре, что существенно сокращает энергозатраты при производстве пектина.

В процессе УФ пектиновых полисахаридов производительность мембраны, со временем, может резко снизиться, что может быть вызвано несколькими причинами – концентрационной поляризацией, адсорбцией [2], а также агрегацией пектиновых макромолекул в процессе концентрировании разбавленных растворов пектинового гидролизата [3]. Основной вклад в формирование гелевого слоя вносят пектиновые полисахариды, а также целлюлоза. Для регенерации мембран авторы [4] рекомендуют применять моющую композицию, содержащую ферментные препараты пектолитического и карбогидразного действия. В технологическом процессе разработанной сотрудниками Института химии Академии наук Республики Таджикистан для периодической очистки мембран используется процесс ДУФ в тангенциальном потоке дистиллированной водой и с целью уменьшения агрегации макромолекулы во время фильтрации. После достижения определенной степени чистоты, которая контролируется на линии пермеата и ретентата, цикл ДУФ или УФ снова повторяется до получения раствора нужной концентрации [5, 6]. При проведении экспериментальных исследований этот процесс был автоматизирован, готовность конечного продукта определялся помощью датчика давления, который установлен на линии ретентата.

В ходе УФ растворов гидролизата, содержащих пектиновые полисахариды, происходит образование геля, который откладывается на поверхности мембраны и препятствует процессу фильтрации.

Периодическая очистка УФ мембраны по указанному технологическому процессу приводит к растворению агрегатов и уменьшения гелевого слоя на поверхности мембраны. Опыт показывает, что такой метод очистки пектинового раствора позволяет уменьшить частоту проведения промывок.

В литературе имеется ряд работ, посвящённых математическому моделированию происходящих при мембранных процессах [7–9].

Основная часть этих моделей, как правило, описывают процессы, происходящие в случае неизменных внешних параметров, а использования промежуточных очищений мембраны, такими моделями не отражается. Кроме того, они в основном рассматривают один механизм влияния гелеобразования на процесс ультрафильтрации – повышение общего гидравлического сопротивления системы «мембрана–гель» за счёт увеличения толщины слоя геля.

В данной работе предлагается математическая модель процесса изменения производительности мембраны как за счёт образования сплошного слоя геля, так и за счёт блокирования отдельных пор.

В ходе процесса производится периодическая очистка поверхности мембраны, которая позволяет частично восстановить ее фильтрующую способность. В результате весь процесс разбивается на отдельные этапы, на каждом из которых внешние условия постоянны, а изменение характеристик происходит непрерывно. Момент окончания очередного этапа и начала следующего связан с очисткой поверхности. Практика показывает, что время, затрачиваемое на очистку, мало по сравнению с длительностью одного этапа.

## Математический анализ процессов УФ и ДУФ

Математическая модель процесса строится с учетом следующих допущений:

1. Производительность мембраны ( $л/м^2\text{мин}$ ), которая определяется как объёмный расход пермеата в расчёте на единицу площади поверхности мембраны и может быть отождествлена со средней скоростью  $v$  движения пермеата в направлении нормали к поверхности, прямо пропорциональна трансмембранному давлению (перепад давлений между линиями ретентата и пермеата)  $p$  и обратно пропорциональна сумме сопротивлений мембраны и слоя геля. Сопротивление мембраны в таком случае обратно пропорциональна суммарной площади

$F(t)$  с учетом постоянства толщины слоя вдоль мембраны за фильтрационный цикл, сечение свободных пор, расположенных в мембране в расчете на единицу площади ее поверхности; сопротивление слоя геля пропорционально толщине этого слоя. Таким образом, производительность мембраны описывается выражением

$$v = \frac{P}{\frac{1}{bF} + \frac{\delta}{K_g}}, \quad (1)$$

где  $b$  – коэффициент пропорциональности;  $K_g$  – удельная гидравлическая проницаемость слоя геля,  $\text{м}^2/(\text{Па} \cdot \text{с})$ ;  $\delta$  – толщина слоя геля.

2. Свойства геля, толщина образующегося слоя геля считаются постоянными вдоль мембраны; предполагается, что образование геля начинается при достижении раствором определенной концентрации  $C_g$  при плотности геля равной  $g$  (масса пектина в единице объема слоя геля). Тогда уравнение материального баланса для слоя геля можно записать в виде

$$\rho_g \frac{d\delta}{dt} = v c_g, \quad (2)$$

3. Количество пор мембраны, засоряемых за время  $dt$ , пропорционально плотности потока пектина, приносимого раствором к поверхности мембраны, и количеству свободных (не засоренных на данный момент) пор. В этом случае скорость изменения суммарной площади свободных пор можно описать выражением:

$$\frac{dF}{dt} = -a v c_g F + R, \quad (3)$$

где  $a$  – константа, характеризующая способность сгустков геля блокировать поры мембраны. Она измеряется в  $\text{м}^2/\text{кг}$  и отражает суммарную площадь сечений пор, блокируемых единицей массы геля,  $R$  – остаточная площадь непроницаемых пор, измеряется  $\text{м}^2$ .

4. Промывка поверхности мембраны тангенциальными потоками ретентата приводит как к частичной очистке пор мембраны, так и к частичному удалению слоя геля, которая вновь попадает в исходный фильтруемый раствор.

5. Время, затрачиваемое на очистку поверхности мембраны, не учитывается; считается, что изменение характеристик процесса, связанное с очисткой, происходит скачкообразно.

Наличие зависимостей  $F(t)$  и  $(t)$  позволяет рассмотреть функцию  $F(\delta)$ , заданную при помощи параметра  $t$ . Разделив (3) на (2), получим

$$\frac{dF}{d\delta} = -a F \rho_g. \quad (3)$$

Мы получили зависимость площади ультрафильтрации вдоль толщины гелевого слоя на поверхности мембраны. После ряда преобразований получим уравнение описывающее изменение толщины слоя геля во времени с учетом

$$v_0 = b F_0 \rho \quad (4)$$

для начального момента времени каждого этапа процесса фильтрации, (параметры с индексом 0), то есть для чистой мембраны получаем:

$$c_0 = \frac{b F_0}{K_g} \delta = \frac{v_0}{\rho K_g} \delta. \quad (5)$$

$$A = \frac{a \rho_g \rho K_g}{v_0}. \quad (6)$$

### Результаты и их обсуждение

Обозначив толщину слоя геля и суммарную площадь открытых пор в начальный момент рассматриваемого этапа процесса (после очередной очистки мембраны) через  $\delta'$  и  $F'$  соответственно окончательно получаем (8). Эти величины являются постоянными параметрами для конкретного этапа, но для разных этапов различны.

$$\frac{d c_g}{dt} = \frac{1}{c_0 + k e^{At}}, \quad (7)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация,  $k = F_0 / F'$ .

Таким образом, процесс характеризуется двумя параметрами, причем  $A$  является основным параметром задачи, одинаковым для всех этапов, а второй параметр – отношение ( $k = F_0 / F'$ ) – характеризует степень прочистки пор при общей очистке поверхности мембраны является, таким образом, одной из характеристик отдельного цикла. Значения ряда параметров определены экспериментальным путём.

Решение полученной системы дифференциальных уравнений в форме Коши было произведено в среде Matlab/Simulink и дало следующие результаты. На рисунке 1. приведены зависимости концентрации пектинового раствора и пропускной способности мембраны от времени, также на рисунке 2. приведен 3D график зависимости производительности мембраны от времени и давления в системе.

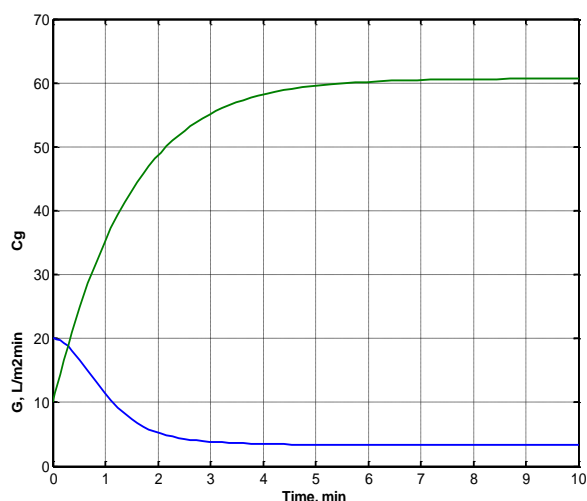


Рисунок 1. Графики зависимости концентрации пектинового раствора ( $C_g$ ) и пропускной способности мембраны ( $G$ ) от времени

Figure 1. Graph of the dependence of the concentration of pectin solution ( $C_g$ ) and the membrane capacity ( $G$ ) on time

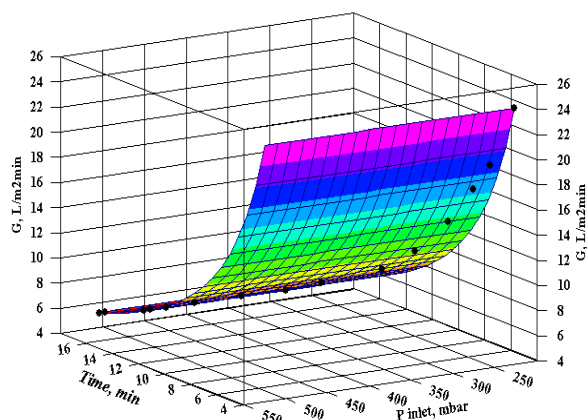


Рисунок 2. 3D график зависимости производительности мембраны от времени и давления в системе

Figure 2. 3D graph of the membrane performance versus time and pressure in the system

В лабораторных условиях сотрудниками Института химии Академии наук Республики Таджикистан были проведены эксперименты по выявлению влияния периодической очистки мембраны на ход процесса концентрирования и ультрафильтрации пектина из выжимок яблок и корзинок подсолнечника [5]. Табличные данные полученные в ходе эксперимента были обработаны и построены графики зависимости производительности мембраны от времени и давления

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пат. № 197 ТД. Способ очистки пектинового гидролизата и получение пектинового геля / Мухидинов З.К., Опубл. 14.11.98, Бюл. № 3 (11).
- 2 Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. М.: Мир, 1999, 513 с.
- 3 Fishman M.L., Cooke P.H., Chau H.K., Coffin D.R. et al. // Biomacromol. 2007. V. 8. P. 573.

в системе. Графики, приведенные ниже были построены с использованием современного пакета программ DataFit 9.1 (рисунок 3, 4).

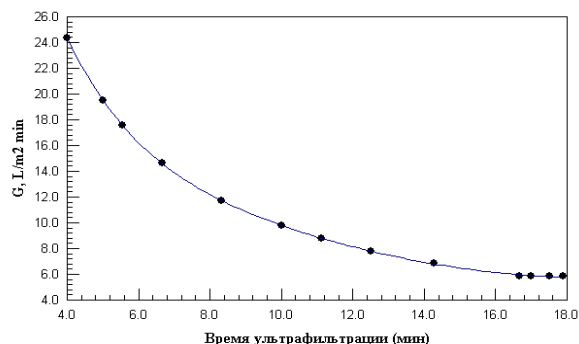


Рисунок 3. График зависимости производительности мембраны от время ультрафильтрации пектинового концентрата

Figure 3. Graph of the dependence of membrane productivity on the time of ultrafiltration of pectin concentrate

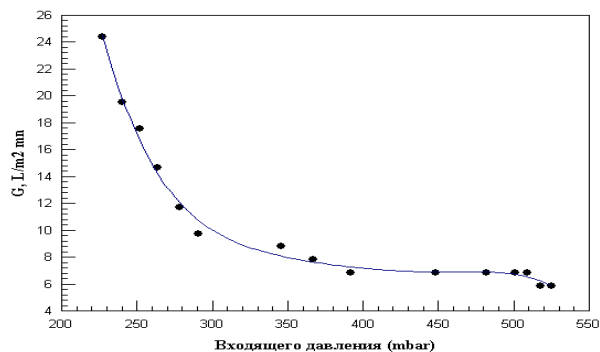


Рисунок 4. График зависимости производительности мембраны от входящего давления

Figure 4. Graph of the dependence of capacity of the membrane on the incoming pressure

#### Заключение

Показано, что при совместном решении системы дифференциальных уравнений, представленных в нормальной форме Коши, описывающих данный технологический процесс, производительность фильтрационной установки можно увеличить за счёт частоты промывок. Внедрение предложенного способа ультрафильтрации в производство пектина позволяет на стадии проектирования изучить данные процессы, выявить оптимальные условия процессов и направить их в сторону увеличения выхода пектина и оптимизация качества продукта.

4 Горячий Н.В., Свитцов А.А. и др. Критические технологии // Мембраны. 2002. № 2. С. 40–43.

5 Мухидинов З.К., Джонмуродов АС, Горшкова Р.М и др. Диаультрафильтрационная концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 121–125.

6 Джонмуродов А.С., Тешаев Х.И., Мухидинов З.К. и др. Концентрирование и очистка пектиновых полисахаридов на полупромышленной диа-ультрафильтрационной установке // Известия АН РТ. 2011. Т. 142. № 1. С. 67–73.

7 Филиппов А.Н., Старов В.М., Лялин В.А. Образование геле-слоя на поверхности мембраны (квазистационарное приближение) // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 4. С. 291–295.

8 Karasu K., Yoshikawa Sh., Kentish S. E., Stevens G. W. A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake // Journal of Membrane Science. 2009. V. 341. P. 252–260.

9 Семенов А.Г., Лобасенко Б.А. Математическое описание процесса ультрафильтрации с учетом гелеобразования на поверхности мембраны // Хранение и переработка сельхозсырья. 2001. № 8. С. 15.

#### REFERENCES

1 Mukhidinov Z.K. Spособ ochistki pektinovo gidrolizata I poluchenie pektinovo gelya [The method of purification of pectinhydrolyzate and obtaining of pectin gel] Patent TJ, 1998. (in Russian)

2 Mulder M. Vvedenie v membrannyu tekhnologiyu [Introduction to membrane technology] Moscow, Mir, 1999, 513 p. (in Russian)

3 Fishman M.L., Cooke P.H., Chau H.K., Coffin D.R. et al. Biomacromol, 2007, vol. 8, pp. 573.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Шавкат Ё. Холов** старший научный сотрудник, лаборатория химии высокомолекулярных соединений, Института химии имени В.И. Никитина АН РТ, ул. Айни 299/2, г. Душанбе, 734063, Таджикистан, sh.kholov88@gmail.com

**Хуршед И. Икром** к.т.н., доцент, кафедра технологии пищевых производств, Технологический Университет Таджикистана, ул. Н. Карабаева 63/3, г. Душанбе 734061, Таджикистан, x\_teshaev@yahoo.com

**Низомиддин И. Юнусов** к.т.н., доцент, кафедра автоматизированные системы обработки информации и управления, Таджикского технического Университета им. акад. М.С. Осими, ул. акад. Раджабовых, г. Душанбе, 734063, Таджикистан, unizom@hotmail.com

**Зайниддин К. Мухидинов** д.х.н., профессор, директор, Институт химии имени В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, ул. Айни 299/2, г. Душанбе, 734063, Таджикистан, zainy@mail.ru

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

**Шавкат Ё. Холов** собирал обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провёл эксперимент, выполнил расчёты

**Хуршед И. Икром** предложил методику проведения эксперимента и организовал производственные испытания

**Низомиддин И. Юнусов** консультация в ходе исследования моделирование процессов

**Зайниддин К. Мухидинов** написал рукопись, корректировал её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 02.11.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 30.11.2017

4 Goryachiy N.V., Svittsov A.A. et al. Critical technologies. *Membrany* [Membranes] 2002, no. 2 (18), pp. 40–43. (in Russian)

5 Muhidinov Z.K., Dzhonmurodov A.S., Gorshkova R.M. et al. Dia-ultrafiltration concentration and purification of pectin polysaccharides. *Izvestiya. Vuzov*. [News of universities. Chemistry and Chemical Technology] 2011. vol. 54, no. 2. pp.121–125. (in Russian)

6 Dzhohnmurodov A.S., TeshaevKh. I., Muhidinov Z.K. at.all. Concentration and purification of pectin-containing polysaccharides on a Pilot Plandia-ultrafiltration unit. *Izvestiya AN RT* [News of AS of Republic of Tajikistan] 2011. vol. 142. no. 1. pp. 67–73. (in Russian)

7 Filippov A.N., Starov V.M., Lyalin V.A. Formation of a gel layer on the membrane surface (quasistationary approximation). *Khimiya I tekhnologiya vody* [Chemistry and Technology of Water] 1989. vol. 11. no. 4. pp. 291–295. (in Russian)

8 Karasu K., Yoshikawa Sh., Kentish S. E., Stevens G. W. A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake. *Journal of Membrane Science*. 2009. vol. 341. pp. 252–260.

9 Semenov A.G., Lobasenko B.A. Mathematical description of the process of ultrafiltration taking into account gel formation on the surface of the membrane. *Khranenie I pererabotka sel'khozsyrya* [Storage and processing of agricultural raw materials] 2001. no. 8. pp. 15. (in Russian)

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Shavkat E. Kholov** Senior Researcher, Laboratory of Chemistry of High molecular compounds, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Ainy str. 299/2, Dushanbe, 734063, Tajikista, sh.kholov88@gmail.com

**Khurshed I. Ikromi** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, department of food technology, Technological University of Tajikistan, , N. Karabaeva str. 63/3, Dushanbe, 734061, Tajikistan, x\_teshaev@yahoo.com

**Nizomiddin I. Yunusov** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, department of automated information processing and control systems, Tajik Technical University. acad. M.S. Osimi, acad. Rajabov str., Dushanbe, 734063, Tajikistan, unizom@hotmail.com

**Zainiddin K. Mukhidinov** Dr. Sci. (Chem.), professor, director Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Ainy str. 299/2, Dushanbe, 734063, Tajikistan, zainy@mail.ru

#### CONTRIBUTION

**Shavkat E. Kholov** collected review of the literature on aninvestigated problem, conductedanexperiment, performedcomputations

**Khurshed I. Ikromi** proposed a scheme of the experiment and organized production trials

**Nizomiddin I. Yunusov** consultation during the study and modeling of process

**Zainiddin K. Mukhidinov** wrote the manuscript, correct it before filing and editing, who is responsible for plagiarism

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 11.2.2017

ACCEPTED 11.30.2017