

УДК 66.081.6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИНАТРИЙФОСФАТ

© 2022 г. С. И. Лазарев^а, О. А. Абоносимов^а, С. И. Котенев^а, К. В. Шестаков^а, *^аТамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

*e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 08.05.2022 г.

Принята к публикации 03.07.2022 г.

Целями настоящей работы были математическое описание процесса образования слоя осадка на поверхности мембран за счет концентрационной поляризации на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии, оптимизация процесса ультрафильтрации и определение слоя осадка на поверхности мембраны, расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации. Результаты минимизации показали, что наименьшее значение функции получено с помощью пакета Wolfram Mathematica, и оно составило 1.32583 и 1.32112 для концентраций Na_3PO_4 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Установлено, что через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Для того, чтобы концентрационная распространилась по всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

Ключевые слова: полунтегральный метод, ультрафильтрация, мембрана, концентрационная поляризация, тринатрийфосфат, оптимизация

DOI: 10.31857/S0040357122060094

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ключевых вызовов, стоящих перед предприятиями химической промышленности, является непрерывно возникающие экологические проблемы и загрязнение водного бассейна. Для решения данных проблем проводится поиск оптимальных режимов процесса очистки конкретных сточных вод и промышленных растворов, проводится подбор композиций химических реагентов, разрабатываются и совершенствуются очистные сооружения.

Среди множества очистных методов широкое распространение получила и ультрафильтрация. Как и другие методы, ультрафильтрация имеет свои преимущества и недостатки. Существенное негативное влияние на процесс фильтрации через ультрафильтрационную мембрану оказывает концентрационная поляризация (КП), представляющая собой слой загрязняющих веществ, скапливающихся на поверхности мембраны. С течением времени этот слой увеличивается, и происходит рост трансмембранного давления (ТМД) ΔP при постоянной удельной производительности. Таким образом расход фильтрующего продукта через мембрану зависит от гидродинамиче-

ского сопротивления мембраны ТМД и толщины слоя осадка, возникшего за счет КП:

$$J = f(\Delta P),$$

$$\Delta P(\tau) = f(\delta).$$

Применение для удаления скопившихся загрязнений гидравлически обратной промывки малоэффективно. Наиболее эффективным способом удаления этих слоев с поверхности мембран являются специально подобранные композиции химических реагентов, но в этом случае нужен точный расчет КП.

Расчет КП обычно проводят в соответствии с моделями процесса массопереноса растворенного вещества через мембрану. Автором работы [1] предложена математическая модель процесса ультрафильтрации раствора высокомолекулярного соединения, в которой учитывается изменение положения точки начала образования геля, загрязняющего поверхность мембраны. В работе [2] представлен расчет КП согласно модели, описывающей перенос растворенного вещества в пограничном слое за счет молекулярной диффузии и конвекции. Эмпирическое выражение зависимо-

сти КП от проницаемости мембран и турбулентности потока применительно к ультрафильтрации молочного сырья получены в работе [3]. Авторами работы [4] показана математически возможность адаптации однопараметрической диффузионной модели к мембранному процессу разделения за счет учета проницаемости одной из стенок рассматриваемого канала прямоугольного сечения. В работе [5] рассматривается тупиковый режим нестационарного процесса фильтрации суспензии в канале, характерной для трубчатых и полволоконных мембранных элементов, а также аппаратов с тангенциальной фильтрацией. Другим научным коллективом [6, 7] предложен полуинтегральный метод определения нестационарной КП при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале. В этих работах распределение концентрации в диффузионном пограничном слое определяется непосредственно из уравнения конвективной диффузии. В данном распределении неизвестным параметром является не произвольная величина, например, толщина диффузионного пограничного слоя, которая является определяющим параметром в чисто интегральном подходе, а физически четкий параметр потока.

Учитывая важность определения КП в процессах ультрафильтрации промышленных растворов и преимуществ полуинтегрального метода в ее определении, целями в настоящей работе были:

- 1) Математическое описание процесса образования слоя осадка на поверхности мембран за счет КП на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии.
- 2) Оптимизация процесса ультрафильтрации и определение слоя осадка на поверхности мембраны.
- 3) Расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии (1) при крайних условиях (2.1)–(2.3) получена инженерная формула (3), справедливая в широком диапазоне чисел Re для мембран с неидеальной селективностью:

$$\frac{dKП}{dt} + u \frac{dKП}{d\xi} + \frac{dKП}{d\eta} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2 KП}{d\eta^2} \quad (KП = \theta), \quad (1)$$

$$vKП + \frac{1}{Pe} \frac{dKП}{d\eta} = 0 \quad (\eta = 0), \quad (2.1)$$

$$\frac{dKП}{d\eta} = 0 \quad (\eta = 1), \quad (2.2)$$

$$KП = 1 \quad (\xi = 0), \quad (2.3)$$

$$\min KП = 1 + \varphi \sqrt[3]{2 (Pe v)^2 v \xi}. \quad (3)$$

Следует отметить, что при $\varphi = 1$ выражение переходит в уравнение для расчета КП на стенке мембраны.

Для оптимизации процесса ультрафильтрации и определения слоя осадка на поверхности мембраны необходимо было организовать процесс очистки промышленных растворов в аппаратах плоскокамерного типа таким образом, чтобы за счет минимизации негативного воздействия КП можно было бы определить время до проведения регенерации мембран и максимальный объем фильтрата. Для минимизации КП формулу (3) представили в виде (4) с ограничениями (5):

$$\min KП = 1 + x_2 \sqrt[3]{2 x_3^2 x_1}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \min x_1 \leq x_1 \leq \max x_1; \quad \min x_2 \leq x_2 \leq \max x_2; \\ \min x_3 \leq x_3 \leq \max x_3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $x_1 = v \xi_{\max}$; $x_2 = \varphi$; $x_3 = Re v$ при $v = \text{const}$.

Безразмерную толщину диффузионного слоя δ , необходимую для расчета $\bar{\delta}$, определяли по формуле (6):

$$\delta = \frac{\ln KП}{Pe v}. \quad (6)$$

Толщину диффузионного слоя $\bar{\delta}$ определяли по формуле (7):

$$\bar{\delta} = \delta h. \quad (7)$$

Коэффициент массоотдачи рассчитывали по формуле (8):

$$k = \frac{D}{\delta}. \quad (8)$$

Расчет времени работы мембраны и объема фильтрата V , который можно получить до начала процесса регенерации мембраны, производился в зависимости от длины канала разделения. При расчете времени работы мембраны применительно к каналам малой ($l \leq 0.13$ м) использовали следующие выражения (9)–(12):

$$KП = 1 + \sqrt{2 Pe v^2 \tau} \leq [KП], \quad (9)$$

$$\tau = \frac{(KП - 1)^2}{2 Pe v^2}, \quad (10)$$

$$t_{ct} = \frac{\tau h}{w}, \quad (11)$$

$$t_{н.р} = t_{ct} \frac{l}{\delta}. \quad (12)$$

Количество отфильтрованной жидкости V определяли по уравнению (13):

$$V = a l \tilde{v} t_{н.р}. \quad (13)$$

Расчет t_{ct} , $t_{н.р}$ и V относительно каналов большой длины ($l \geq 0.29$ м) так же возможно по выра-

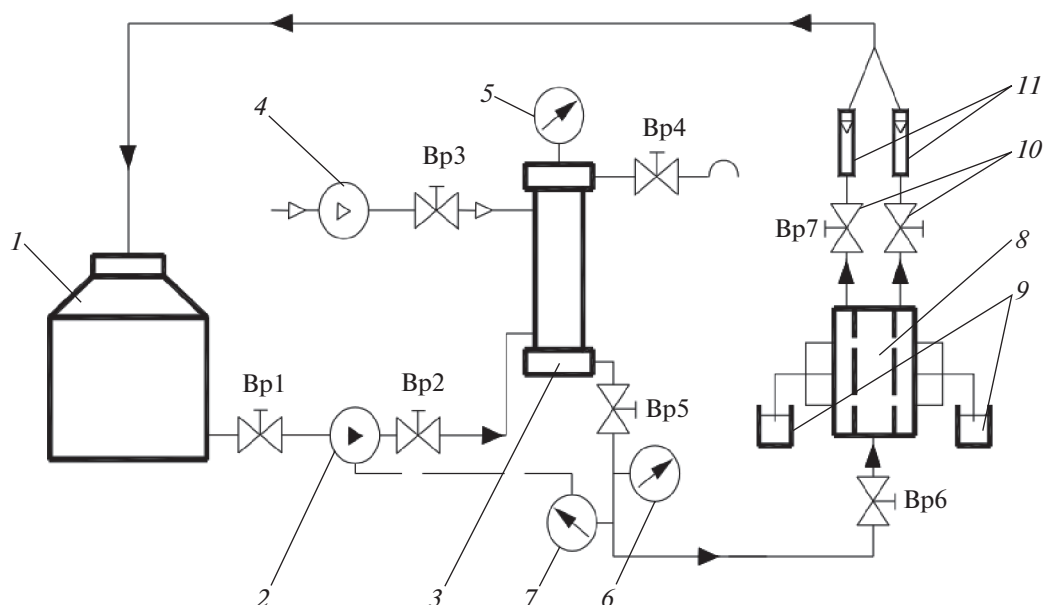


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 – емкость исходного раствора; 2 – насос-дозатор; 3 – гидроаккумулятор; 4 – воздушно-поршневой компрессор; 5 – манометр; 6 – образцовый манометр; 7 – электроконтактный манометр; 8 – плоскокамерный мембранный аппарат; 9 – емкости пермеата; 10 – дроссели; 11 – ротаметры.

жениям (11)–(13), однако определение τ необходимо производить по формулам (14) и (15):

$$\text{КП} = \text{Re} v^2 \tau \leq [\text{КП}], \quad (14)$$

$$\tau = \frac{\text{КП}}{\text{Re} v^2}. \quad (15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из этапов данного исследования был направлен на получение экспериментальных данных по очистке технологических растворов от Na_3PO_4 на лабораторной плоскокамерной баромембранной установке (рис. 1) с помощью мембран УАМ-150. Концентрация Na_3PO_4 в растворах составляла 0,5 и 1 кг/м³. Габаритные размеры камеры разделения – 0,13 × 0,06 × 0,001 м.

При разделении технологического раствора, содержащего Na_3PO_4 , установка работала следующим образом: технологический раствор из емкости исходного раствора 1 при помощи насоса-дозатора 2 нагнетался в гидроаккумулятор 3, далее он попадал в плоскокамерный мембранный аппарат 8. Технологический раствор, содержащий Na_3PO_4 , вышедший из плоскокамерного обратноосмотического аппарата 8 в виде ретентата, проходил через дроссели 10 и ротаметры 11 и возвращался обратно в емкость исходного раствора 1. Для снижения влияния пульсаций давления ультрафильтрационная установка оснащалась гидроаккумулятором 3 с установленным в специальном штуцере манометром 5. Гидроаккумулятор 3 заполнялся сжатым воздухом от 30 до 40% от ра-

бочего давления при помощи воздушно-поршневого компрессора 4, что визуально фиксировалось показаниями манометра 5. Контроль давления в экспериментальной установке производился образцовым манометром 6, а для автоматического регулирования подачи раствора конструкция установки была оснащена электроконтактным манометром 7, который при помощи реле отключал насос дозатора 2 при превышении давления в установке выше рабочего. Пермеат, прошедший сквозь поры мембраны и выходящий из плоскокамерного аппарата 8, отводился самотеком в емкости пермеата 9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по удельному потоку растворителя, коэффициенту задержания мембраны УАМ-150 и другим кинетическим характеристикам процесса разделения при ультрафильтрационной очистке технологических растворов от Na_3PO_4 были использованы для расчета КП, времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации.

Процесс минимизации функции (4) был произведен двумя способами – с помощью программного математического пакета Wolfram Mathematica и методом штрафных функций [8]. Ограничения переменных x_1 , x_2 и x_3 , использованные при минимизации, не отличались между собой у обоих способов для одинаковой концентрации раствора. Для концентрации 0,5 кг/м³ они составили $0,00189 \leq x_1 \leq 0,01$; $0,938 \leq x_2 \leq 0,96$;

Таблица 1. Минимизация функции

Метод	Wolfram Mathematica	Штрафных функций
	0.5 кг/м ³	
КП	1.32583	1.37067
x_1	0.00189	0.00278
x_2	0.938	0.93811
x_3	3.33	3.3301
	1 кг/м ³	
КП	1.298	1.3993
x_1	0.00189	0.00278
x_2	0.929	0.93811
x_3	2.955	3.25811

Таблица 2. Расчет параметров

Параметр	0.5 кг/м ³	1 кг/м ³
l , м	0.13	0.13
h , м	0.0005	0.0005
a , м	0.06	0.06
ξ_{\max}	260	260
D , м ² /с	0.493×10^{-9}	0.504×10^{-9}
Re	0.115×10^7	0.112×10^7
ν	0.290×10^{-5}	0.263×10^{-5}
$\bar{\nu}$, м/с	0.328×10^{-5}	0.298×10^{-5}
\bar{w} , м/с	1.13186	1.13186
φ	0.938	0.929
τ	5500	5710
$t_{\text{ст}}$, с.	2.43	2.52
$t_{\text{н.р.}}$, с.	7450	7430
$\bar{\delta}$, м	4.235×10^{-5}	4.413×10^{-4}
δ	0.0847	0.08827
КП	1.32583	1.298
k , м/с	0.116×10^{-4}	0.114×10^{-4}
V , дм ³	0.191	0.173

$3.33 \leq x_3 \leq 100$, а для концентрации 1 кг/м³ – $0.00189 \leq x_1 \leq 0.01$; $0.929 \leq x_2 \leq 0.96$; $2.955 \leq x_1 \leq 100$.

Результаты минимизации (табл. 1) показали, что наименьшее значение функции получено с помощью пакета Wolfram Mathematica, и оно составило 1.32583 и 1.32112 для концентраций 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Максимальное расхождение между значениями КП, рассчитанными разными способами, не превышает 7.2%.

На основе полученного минимального значения КП были рассчитаны время работы мембраны и объем фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации (табл. 2) для канала малой длины ($l \leq 0.13$ м). По данным расчета через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией Na₃PO₄ 0.5 и 1 кг/м³ соответственно. Для того, чтобы КП распространилась по

всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе математически описан процесс образования слоя осадка на поверхности мембран за счет КП на основе полуинтегрального метода решения уравнения конвективной диффузии, произведена оптимизация процесса ультраfiltrации методом штрафных функций и с помощью программного пакета Wolfram Mathematica, рассчитан слой осадка на поверхности мембраны. Максимальное расхождение между значениями КП, рассчитанными разными способами, не превышает 7.2%.

2. Произведен расчет времени работы мембраны и объема фильтрата в стационарном режиме до проведения регенерации. Установлено, что через 2.43 и 2.52 с после начала процесса разделения в конце канала КП достигнет максимально допустимого значения в 1.32583 и 1.298 для растворов с концентрацией Na_3PO_4 0.5 и 1 $\text{кг}/\text{м}^3$ соответственно. Для того, чтобы КП распространилась по всей длине канала, потребуется соответственно 5500 и 5710 с. После этого для поддержания требуемого уровня очистки потребуется регенерация мембран. За данные отрезки времени образуется 0.191 и 0.173 литров отфильтрованной жидкости.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	ширина канала, м
C	концентрация целевого вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$
D	коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
H	полувысота плоского канала, мм
J	поток фильтрата через мембрану, $\text{м}^3/\text{с}$
k	коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$
l	длина канала, м
ΔP	трансмембранное давление, Па
Re	критерий Пекле
t	время, с
$u = w/\bar{w}$	безразмерная продольная составляющая скорости
v	безразмерная трансмембранная скорость
$\tilde{v} = v\bar{w}$	трансмембранная скорость, $\text{м}/\text{с}$
w	продольная составляющая скорости в канале, $\text{м}/\text{с}$
\bar{w}	средняя скорость на входе в канал, $\text{м}/\text{с}$
x	текущая длина плоского канала, мм
y	текущая ширина плоского канала, мм
δ	безразмерная толщина слоя осадка, накопившегося до достижения критического значения $\Delta P_{\text{кр}}$
$\eta = y/h$	безразмерная поперечная координата мембраны
$\xi = x/h$	безразмерная продольная координата мембраны
τ	безразмерное время выхода на стационарный режим
v	поперечная составляющая скорости в канале, $\text{м}/\text{с}$
$\dot{v} = v/\bar{w}$	безразмерная поперечная составляющая скорости
φ	коэффициент задержания (селективность) мембраны

ИНДЕКС

исх	в исходном растворе
кр	критическое значение

м	в мембране
н.р	до начала регенерации
ст	выход на стационарный режим

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4774.2022.4.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов А.Г. Развитие гелевого загрязнения мембраны при тангенциальной ультрафильтрации раствора высокомолекулярного соединения // Техн. и технол. пищ. произв. 2011. № 1(20). С. 79.
2. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986.
3. Полянский К.К., Родионова Н.С. Концентрационная поляризация при ультрафильтрации молочного сырья // Изв. ВУЗов. Пищ. технол. 1992. № 2. С. 43.
4. Антипов С.Т., Ключников А.И. Математическое моделирование процесса микрофильтрации в канале прямоугольного сечения // Теор. осн. хим. технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 87 [Antipov S.T., Klyuchnikov A.I. Mathematical modeling of microfiltration in a rectangular channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 1. P. 83].
5. Давыдова Е.Б., Ильин М.И., Тарасов А.В. Моделирование нестационарного процесса фильтрации суспензий в тупиковом канале // Теор. осн. хим. технологии. 2013. Т. 47. № 3. С. 352 [Davydova E.B., Il'in M.I., Tarasov A.V. Simulation of the unsteady-state filtration of suspensions in a dead-end channel // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 3. P. 295].
6. Байков В.И., Бильдюкевич А.В. Нестационарная концентрационная поляризация при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале // Инж.-физ. журн. 1994. Т. 67. № 1–2. С. 103 [Baikov V.I., Bil'dyukevich A.V. Nonstationary concentration polarization in laminar ultrafiltration in a plane channel // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 67. P. 773].
7. Байков В.И., Лучко Н.Н., Сидорович Т.В. Влияние гелеобразования на процесс ламинарной проточной ультрафильтрации // Инж.-физ. журн. 1998. №1. С.166 [Baikov V.I., Luchko N.N., Sidorovich T.V. Effect of gel formation on the process of laminar continuous-flow ultrafiltration // J. Eng. Phys. Thermophys. V. 71. P. 166].
8. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Радио и связь. 1988.