

УДК 66.081.63

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ С УЧЕТОМ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ОЧИЩАЕМОГО РАСТВОРА

© 2019 г. А. Б. Голованчиков¹, Н. А. Прохоренко¹, *, Доан Минь Кыонг¹

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*E-mail: natasha292009@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.03.2017 г.

После доработки 21.06.2018 г.

Принята к публикации 16.08.2018 г.

На основании дифференциальных уравнений материального баланса выведены формулы технологических и геометрических параметров ультрафильтрационного процесса с учетом продольной диффузии молекул растворенного вещества в очищаемом растворе. Проведена оценка влияния продольной диффузии на концентрацию молекул растворенного вещества в пермеате и ретентате в сравнении с режимами идеального вытеснения и смешения.

Ключевые слова: пермеат, ретентат, ультрафильтрация, ультрафильтрационные мембраны, продольная диффузия, идеальное вытеснение, идеальное смешение

DOI: 10.1134/S0040357119010044

ВВЕДЕНИЕ

Типовые методы расчета ультрафильтрационных мембран основаны на режиме идеального вытеснения по очищаемому раствору, движущемуся под полупроницаемой перегородкой [1–3]. Для нейтрализации эффекта концентрационной поляризации часто применяют вибрацию, статические и динамические перемешивающие устройства, приводящие к значительному отклонению структуры потока очищаемого раствора от идеального вытеснения [4–8].

Аналогичные гидромеханические процессы в массообменных аппаратах и химических реакторах, занимающие промежуточное положение по структуре потоков между идеальным вытеснением и смешением, описываются так называемой однопараметрической диффузионной моделью или моделью с продольной диффузией [3, 4, 9–11].

Целью настоящей работы моделирование и создание алгоритма расчетов технологических и геометрических параметров ультрафильтрационного аппарата со структурой потока продольной диффузии очищаемого раствора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 изображена схема ультрафильтрационного аппарата с материальными потоками и их концентрациями.

Выделим на длине z от входа аппарата сечения I–I и II–II с расстоянием между ними dz .

Составим элементарный материальный баланс по раствору для выделенного объема $dV = bhdz$ (обозначения параметров приведены в табл. 1):

$$L = L + \frac{dL}{dz} dz + bGdz,$$

где $G = (a_m \mu_0 / \mu) \Delta p$ – удельная производительность по пермеату.

Решение после алгебраических преобразований и интегрирования с учетом граничного условия: $z = 0, L = G_H$ принимает вид

$$L = G_H - bGz. \quad (1)$$

Аналогичный элементарный материальный баланс по молекулам растворенного вещества с учетом скорости продольной диффузии V_D принимает следующий вид:

$$L_x + bhV_D = \left(L + \frac{dL}{dz} dz \right) \left(x + \frac{dx}{dz} dz \right) + bh \left(V_D + \frac{dV_D}{dz} dz \right) + bGdz(1 - \varphi)x.$$

Проведя алгебраические преобразования и отбрасывая бесконечно малые высших порядков, приходим к выражению

$$x \frac{dL}{dz} dz + L \frac{dx}{dz} dz + bh \frac{dV_D}{dz} dz + bGdz(1 - \varphi)x = 0. \quad (2)$$

По аналогии с уравнением скорости молекулярной диффузии (первым законом Фика), заме-

Таблица 1. Исходные и справочные данные и расчетные параметры процесса ультрафильтрации с учетом продольного перемешивания (справочные данные взяты из [1])

№	Наименование параметра	Размерность	Обозначение	Величина		
Исходные данные						
1	Производительность по исходному раствору	кг/с	G_H	0.2		
2	Начальная концентрация молекул ацилазы в исходном растворе	кг(А)/кг(G_H), %	X_H	0.015		
3	Конечная концентрация молекул ацилазы в исходном растворе	кг(А)/кг(L_k), %	X_k	0.15		
				Идеальный вытеснитель $Re_0 \rightarrow \infty$	Продольное перемешивание $Re_0 = 100$	Идеальный смеситель $Re_0 \rightarrow 0$
Расчетные параметры						
1	Производительность по пермеату на выходе	кг/с	L_{pk}	1.802×10^{-1}	1.805×10^{-1}	1.809×10^{-1}
2	Производительность по ретентату на выходе	кг/с	L_k	1.977×10^{-2}	1.955×10^{-1}	1.9095×10^{-2}
3	Концентрация молекул ацилазы в пермеате на выходе	кг(А)/кг(L_{pk}), %	x_{pk}	1.915×10^{-4}	5.26×10^{-4}	7.5×10^{-4}
4	Концентрация молекул ацилазы в ретентате на выходе	кг(А)/кг(L_k), %	x_k	0.15	0.15	0.15
5	Поверхность мембраны	м ²	F_m	668.7	670.6	671.2

т.е. относится к начальному участку $Z = 0$ с известными граничными условиями [7–9, 11, 12]:

$$Z = 0, x_H = x_b - \frac{1}{Re_0} \left(\frac{dx}{dZ} \right), \quad (8)$$

где $x_b > x_H$.

При $Re_0 \rightarrow \infty$ или $D_l \rightarrow 0$ режим течения соответствует идеальному вытеснению, тогда $x_b = x_H$, т.е. скачка концентрации на входе нет. При $Re_0 \rightarrow 0$ или $D_l \rightarrow \infty$ режим течения соответствует идеальному смешению $x_b = x_k$, т.е. скачок концентрации на входе наибольший.

Второе граничное условие:

$$Z = 1, x = x_k. \quad (9)$$

Неоднородное дифференциальное уравнение II порядка (7) с граничными условиями (8) и (9) не имеет аналитического решения.

Алгоритм численного решения уравнения (7) может быть следующий.

I. Сначала решаем уравнение (7) при $Re_l \rightarrow \infty$, $D_l \rightarrow 0$, т.е. для идеального вытеснения по раствору:

$$\left(1 - \frac{L_{pk}}{G_H} Z \right) \frac{dx}{dz} = \left(\frac{L_{pk}}{G_H} \right) \phi^2 x, \quad (10)$$

с граничным условием $Z = 0, x = x_H$.

Собственный интеграл последнего дифференциального уравнения имеет следующий вид:

$$x = x_H \left/ \left[1 - \left(\frac{L_{pk}}{G_H} \right) Z \right]^\phi \right. \quad (11)$$

При $Z = 1, x = x_k$, и последнее уравнение решается относительно расхода пермеата на выходе:

$$L_{pk} = G_H \left[1 - \left(\frac{x_H}{x_k} \right)^{1/\phi} \right]. \quad (12)$$

Тогда необходимая площадь ультрафильтрационной мембраны определяется по уравнению

$$F = \frac{L_{pk}}{G}, \quad (13)$$

а концентрация молекул растворенного вещества в пермеате на выходе:

$$x_{pk} = [G_H x_H - (G_H - L_{pk}) x_k] / L_{pk}. \quad (14)$$

Для определения зависимости концентрации молекул растворенного вещества от координаты z в пермеате составим материальный баланс для произвольного сечения от начала координат:

$$x_p = \frac{\int_0^Z Gb(1 - \varphi)xdz}{GbZ},$$

где в числителе массовый расход молекул растворенного вещества, прошедших сквозь мембрану при ее истинной селективности φ , в знаменателе – массовый расход пермеата.

После подстановки значения x из выражения (13) и интегрирования получаем уравнение зависимости концентрации молекул растворенного вещества в пермеате от безразмерной координаты длины Z :

$$x_p = \frac{\frac{x_H}{(L_{pk}/G_H)} \left[1 - \left(1 - \frac{L_{pk}}{G_H} Z \right)^{1-\varphi} \right]}{Z}. \quad (15)$$

При $Z = 1$ концентрация на выходе определяется в виде

$$x_{pk} = \frac{x_H}{(L_{pk}/G_H)} \left[1 - \left(1 - \frac{L_{pk}}{G_H} \right)^{1-\varphi} \right]. \quad (16)$$

Формулы (14) и (16) тождественны и дают одинаковые результаты при расчетах x_{pk} .

II. Рассматриваем вариант идеального смешения по раствору, находящемуся над ультрафильтрационной мембраной, т.е. при $Re_0 \rightarrow 0, D_l \rightarrow \infty$. В этом случае

$$x = x_k, x_p = x_{pk} \text{ и } x_{pk} = x_k(1 - \varphi). \quad (17)$$

Из совместного решения общих уравнений материального баланса

$$G_H = L_{pk} + L_k \text{ и } G_H x_H = L_{pk} x_{pk} + L_k x_k$$

получаем расчетные формулы для расходов пермеата

$$L_{pk} = \frac{G_H(x_k - x_H)}{\varphi x_k} \quad (18)$$

и ретентата

$$L_k = G_H - L_{pk}. \quad (19)$$

Поверхность ультрафильтрационной мембраны определяется для режима идеального смешения по формуле (13). При селективности мембраны $\varphi \rightarrow 1$ расчеты расходов пермеата по формуле (12) для идеального вытеснения и (16) для идеального смешения дают практически одинаковые результаты, а значит, это же касается и расходов ретентата и поверхности мембраны (см. табл. 1). Отличие связано с концентрациями растворенного вещества пермеата на выходе, рассчитываемыми по формулам (14) или (16) для идеального вытеснения и (17) для идеального смешения. Проскок молекул растворенного вещества в пермеат при идеальном вытеснении в несколько раз меньше, чем при идеальном смешении (см. ре-

зультаты расчетов в табл. 1). Поэтому, когда целевым продуктом является пермеат с допустимой концентрацией молекул растворенного вещества, продольная диффузия ухудшает качество пермеата по концентрации этих молекул.

III. Рассматриваем вариант продольного смешения для $0 < Re_0 < \infty$.

Переводим дифференциальное уравнение (7) в численный вид:

$$g_{i+1} = g_i + Re_0 \left(1 - \frac{L_{pk}}{G_H} Z_i \right) g_i \Delta Z - \left(\frac{L_{pk}}{G_H} \right) Re_0 \varphi x_i \Delta Z, \quad (20)$$

где $g_i = \left(\frac{dx}{dz} \right)_i$ – градиент концентрации молекул растворенного вещества в ретентате по безразмерной длине Z . Задаемся интервалом по безразмерной длине, например $\Delta Z = 0.001$, т.е. числом итераций $n = 1000$. С учетом граничного условия на входе (9) для входной итерации $i = 1$ принимаем

$$x_H < x_b < x_k$$

и определяем $g_1 = (x_b - x_H)Re_0$:

$$Z_1 = i\Delta Z \text{ и } x_1 = x_b.$$

Тогда

$$g_2 = g_1 + Re_0 \left(1 - \frac{L_{pk}}{G_H} Z_i \right) g_1 \Delta Z - \left(\frac{L_{pk}}{G_H} \right) Re_0 \varphi x_i \Delta Z.$$

Правильный выбор x_b определяется из условия

$$x_n \approx x_k \quad (21)$$

с заданной точностью. Это можно сделать, используя метод половинного деления. Концентрации x_{i+1} на каждой итерации можно определить следующим образом: $x_{i+1} = x_i + g_i \Delta Z$.

Для определения зависимости концентрации молекул растворенного вещества в пермеате от безразмерной длины Z составим элементарный материальный баланс в выбранном сечении длиной dZ (рис. 1) и возьмем определенные интегралы от левой и правой частей:

$$\int_{(1-\varphi)x_H}^{x_p} dx_p = \frac{\int_0^Z Gb(1 - \varphi)xdz}{\int_0^Z Gbdz},$$

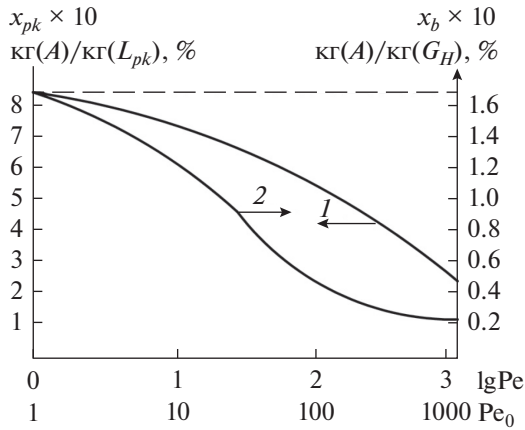


Рис. 2. Зависимости конечной концентрации молекул от числа Пекле Pe_0 (индекс относится к идеальному смешению, индекс b – к идеальному вытеснению): 1 – в пермеате; 2 – в исходном растворе на выходе в аппарат.

или в численном виде:

$$x_{pj} = (1 - \varphi) \frac{\sum_{i=1}^j x_i}{k}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов по вышеприведенному алгоритму в виде графиков зависимостей концентрации молекул в пермеате и входной концентрации этих молекул в ретентате от числа Пекле Pe_0 приведены на рис. 2. Как видно из первого графика, концентрация молекул в пермеате в значительной степени зависит от числа Пекле Pe_0 и продольной диффузии, т.е. перемешивание исходного раствора в процессе ультрафильтрации, с одной стороны, снижает концентрационную поляризацию, а с другой, ухудшает качество пермеата.

Другая особенность продольной диффузии связана со скачком концентрации исходного раствора на входе. Величина этого скачка тем больше, чем меньше число Pe_0 , и изменяется от нуля для режима идеального вытеснения до наибольшего значения в режиме идеального смешения $x_b = x_k$ (рис. 2, кривая 2). Профили концентраций молекул ацилазы в ретентате и пермеате в зависимости от относительной длины мембраны приведены на рис. 3 и 4. Как видно из этих рисунков, с уменьшением числа Pe_0 (увеличением коэффициента продольной диффузии D_l) эти концентрации в обоих случаях возрастают с ростом относительной длины Z , при этом градиент концентрации молекул ацилазы в ретентате на выходе при $Z = 1$ не равен нулю, как это имеет место в массообменных и реакторных процессах (это одно из граничных условий $\frac{dc}{dz} = 0$ при решении дифференци-

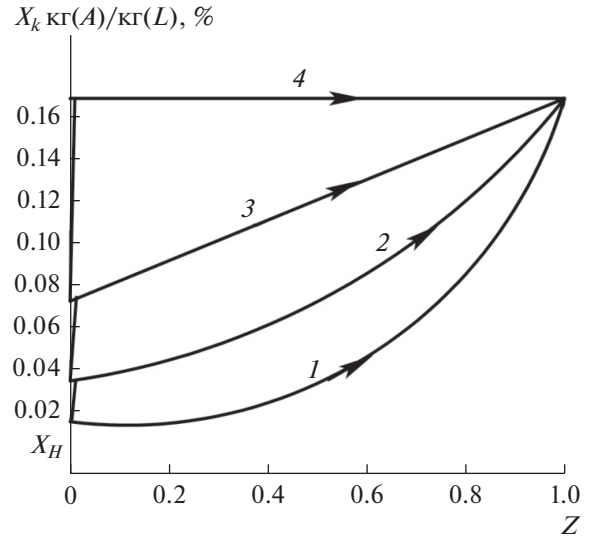


Рис. 3. Профили концентраций молекул ацилазы в ретентате по относительной длине ультрафильтрационной мембраны: 1 – режим идеального вытеснения $Pe_0 \rightarrow \infty$; 2 – режим с обратным перемешиванием $Pe_0 \rightarrow 500$; 3 – режим с обратным перемешиванием $Pe_0 \rightarrow 100$; 4 – режим идеального смешения $Pe_0 \rightarrow 0$.

альных уравнений второго порядка, аналогичных дифференциальному уравнению (7) в массообменных и реакторных процессах, учитывающих продольную диффузию [7–12]). Однако мы в работах [11, 12] показали, что вместо безградиент-

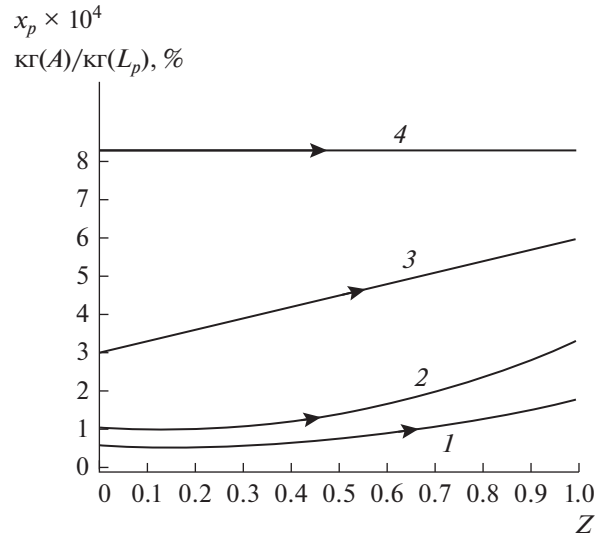


Рис. 4. Профили концентраций молекул ацилазы в пермеате по относительной длине ультрафильтрационной мембраны: 1 – режим идеального вытеснения $Pe_0 \rightarrow \infty$; 2 – режим с обратным перемешиванием $Pe_0 \rightarrow 500$; 3 – режим с обратным перемешиванием $Pe_0 \rightarrow 100$; 4 – режим идеального смешения $Pe_0 \rightarrow 0$.

ного условия (21) можно использовать градиентное граничное условие при $Z = 1$. Последнее и имеет место в мембранных процессах с диффузионной структурой потока. Нельзя не обратить внимания и еще на одну особенность, связанную с резким возрастанием концентрации молекул ацилазы в пермеате по длине мембраны при режимах, близких к идеальному вытеснению. Поэтому для получения раствора пермеата повышенной чистоты можно помимо использования мембраны с высокой селективностью и снижением степени концентрирования ретентата провести секционирование приемной камеры, в которую отбирается пермеат. Тогда в первых секциях по ходу течения ретентата будет отбирать пермеат с концентрациями растворенных молекул в 2–3 раза меньше, чем на выходе.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	константа проницаемости мембраны по чистой воде, кг/(м ² с МПа)
D_l	продольная диффузия, м ² /с
F	площадь ультрафильтрационной мембраны, м ²
F_m	поверхность мембраны, м ²
G	удельная производительность по раствору, кг/м ²
G_H	производительность по исходному раствору, кг/с
g_b	градиент концентрации молекул ацилазы в ретентате на входе, %
g_i	градиент концентрации молекул растворенного вещества в ретентате
h	высота ретентата над мембраной, м
L_k	производительность по ретентату на выходе, кг/с
L_{pk}	производительность по пермеату на выходе, кг/с
l	общая длина, м
p	рабочий перепад давления, МПа
t	рабочая температура, °С
V_D	скорость продольной диффузии, м/с
X_H	начальная концентрация молекул ацилазы в исходном растворе, %
X_k	конечная концентрация молекул ацилазы в исходном растворе, %
x	техническая концентрация ретентата, %
x_{pz}	локальная концентрация молекул растворенного вещества под мембраной, %
x_{pk}	концентрация молекул ацилазы в пермеате на выходе, %
x_k	концентрация молекул ацилазы в ретентате на выходе, %
x_b	концентрация молекул ацилазы в ретентате на входе, %
y	истинная селективность мембраны УАМ-150 по молекулам ацилазы

Z	безразмерная длина
μ	динамическая вязкость раствора, Па с
μ_0	динамическая вязкость чистой дистиллированной воды, Па с
ν	кинематическая вязкость раствора, м ² /с
ρ	плотность водного раствора ацилазы, кг/м ³
ϕ	истинная селективность
Pe_0	число Пекле

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дытнерский Ю.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. М.: Химия, 1983.
2. *Левеншиль О.* Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969.
3. *Кафаров В.В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1976.
4. *Лобасенко Б.А., Семенов А.Г.* Математическая модель ультрафильтрации с учетом гелеобразования в условиях периодической очистки мембраны // Техника и технология пищевых производств. 2010. № 3. С. 137.
5. *Масленников В.А., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Гришута А.С.* Математическая модель процесса разделения отработанного моторного масла на компоненты ультрафильтрацией // Приволжский научный журнал. 2013. № 3. С. 39.
6. *Яцун С.Ф., Локтионова О.Г., Кудрявцев В.А., Кувардина Е.М.* Моделирование процесса ультрафильтрации диффузионного сока сахарной свеклы // Известия вузов. Пищевая технология. 2004. № 2–3. С. 74.
7. *Лисовой В.В.* Математическое моделирование процесса ультрафильтрации в малоотходной технологии переработки водных биоресурсов // Новые технологии. 2011. № 2. С. 39.
8. *Богомолов В.Ю., Кочетов В.И., Лазарев С.И.* Расчет элементов мембранного агрегата для очистки промышленных растворов и стоков методом ультрафильтрации // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2015. № 2(56). С. 195.
9. *Голованчиков А.Б., Коберник А.А., Залипаева О.А., Меренцов Н.А.* Ионобмен в аппарате непрерывного действия с диффузионной структурой потока по жидкости // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. Т. 8. № 1(154). С. 39.
10. *Голованчиков А.Б., Прохоренко Н.А., Карев В.Н.* Алгоритм расчета насадочной ректификационной колонны с учетом продольного перемешивания по жидкой фазе // Известия Волгоградского государственного технического университета. Сер. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах. 2016. № 3(182). С. 14.
11. *Голованчиков А.Б., Меренцов Н.А.* Моделирование насадочной экстракционной колонны с диффузионной структурой потока по сплошной фазе // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 8. С. 377.
12. *Выгодский М.Я.* Справочник по высшей математике. 12-е изд. М.: Наука, 1977.