

Використання мембранних технологій очистки стічних вод гальмується відсутністю достовірних даних щодо особливостей масообмінних процесів, які протікають в мембранних елементах при поглинанні органічних рідин із розчинів. Дана робота присвячена дослідженню процесів масопереносу органічних рідин в мембранних апаратах установках очищення стічної води. Запропонована математична модель процесу сорбції органічної рідини полімерним мембранним елементом (адсорбентом), з врахуванням розбухання елементу

Ключові слова: сорбція, десорбція, полімерна мембрана, дифузія, набухання, стічна вода, математична модель

Использование мембранных технологий очистки сточных вод тормозится отсутствием достоверных данных об особенностях массообменных процессов, протекающих в мембранных элементах при поглощении органических жидкостей из растворов. Данная работа посвящена исследованию процессов массопереноса органических жидкостей мембранных аппаратах установках очистки сточных вод. Предложена математическая модель процесса сорбции органической жидкости полимерным мембранным элементом (адсорбентом), с учетом разбухания элемента

Ключевые слова: сорбция, десорбция, полимерная мембрана, диффузия, набухание, сточная вода, математическая модель

УДК 66.064

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.32027

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ПОЛІМЕРНИМИ МЕМБРАННИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ РІДКИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

І. А. Буртна

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: inot-1961@yandex.ru

Л. І. Ружинська

Кандидат технічних наук*

E-mail: ruzhli@ukr.net

М. М. Мурашко*

E-mail: x.mifon.x@gmail.com

Л. С. Руденко*

E-mail: rudenko.lesia@gmail.com

*Кафедра біотехніки та інженерії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

В сучасних умовах науково-технічного прогресу проблеми охорони навколишнього середовища, разом з технологічними і економічними аспектами, визначають подальший розвиток виробництва. Заходи з охорони природи на сьогодні є невід'ємною частиною державних планів економічного і соціального розвитку [1].

Фармацевтична промисловість належить до найбільш динамічних і рентабельних і характеризується рядом специфічних особливостей, найбільш суттєвими з яких є величезний асортимент продукції, що випускається, великі витрати різноманітної сировини, а також багато стадійність виробництва. Це обумовлює утворення значної кількості відходів, стічної води, яка містить різноманітні органічні і неорганічні з'єднання, що суттєво забруднюють водойми [2].

Виробництво фармацевтичних препаратів, у тому числі вітамінів і антибіотиків, вимагає значної витрати води. Внаслідок чого підприємства традиційно розташовуються в басейнах багатководних річок, які найчастіше є джерелами водопостачання населених пунктів, що особливо загострює проблему очистки стічних вод і охорони водойм від забруднень. У природних водоймах відбувається процес самоочищення

води, однак він відбувається досить повільно. І доти, доки промислово-побутові викиди були незначними, річки та інші водойми могли самостійно справлятися з ними. Проте в наш час в зв'язку із різким збільшенням кількості відходів водойми вже не можуть забезпечувати самоочищення [2]. Тому виникає необхідність обеззаражування, очистки стічних вод та утилізації відходів, а отже ХХІ століття має бути значною мірою присвячене створенню екологічно безпечних і економічно маловитратних процесів переробки матеріалів та утилізації відходів [3].

Ефективна водоочистка і водопідготовка – проблеми, які сьогодні стоять перед багатьма виробництвами, зокрема і фармацевтичним. І щоб ці проблеми швидко і якісно вирішити, необхідно мати надійну технологію і обладнання.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На сьогоднішній день розробкою та впровадженням нової техніки та технологій, інтенсивних фундаментальних досліджень в різних областях охорони навколишнього середовища займається більшість розвинених країн. Лідерами вважаються США, Японія та Німеччина, що накопичили багаторічний досвід у

виробництві та впровадженні мембранних технологій для очистки стічних вод у фармацевтичній, харчовій та хімічній промисловості.

Однією з найбільш перспективних і таких, що динамічно розвиваються, технологій очистки стічних вод є мембранні технології, які протягом останнього десятиріччя широким фронтом впроваджуються в практику. Потенціал використання мембран великий, так як вони забезпечують можливість видалити забруднення, які не завжди ефективно видаляються іншими технологіями. Перевагою мембранних технологій є не лише очистка, а насамперед можливість вилучення цінних компонентів, які в подальшому можуть бути регенеровані і використані у виробництві [4–6].

Не дивлячись на те, що мембранні процеси набувають широкого використання у промисловості, більшість досліджень цього процесу направлені на вивчення нових мембранних матеріалів та їх модифікацію. Питання математичного моделювання розглядається переважно у закордонних публікаціях. В статті [7] описана математична модель процесу первапорації бінарних сумішей, дана модель розглядає на ряду з масообмінними процесами і теплові процеси.

Розв'язання рівнянь при початкових і граничних умовах дозволить визначити розподіл температур і концентрацій по товщині мембрани в залежності від розмірів мембрани, режимів руху вихідної та парогазової суміші, температури вихідної та парогазової суміші, концентрації органічної домішки в вихідній та парогазовій суміші. Виходячи з описання математичної моделі, вона застосована для процесу первапорації в каналі прямокутної форми і на жаль не може бути використана для описання процесу сорбції тому, що вона не враховує розбухання елементу і умови однозначності даного процесу.

Розглянемо процес визначення коефіцієнта дифузії, описаний в статті [8].

Дана математична модель описує знаходження коефіцієнту дифузії, для процесу, що протікає в області, що описується в прямокутній системі координат також, і в цій моделі як і в попередній не враховується розбухання адсорбенту.

На жаль, процес мембранної адсорбції мало вивчений, в літературі відсутні дані по кінетиці процесу, коефіцієнтам переносу, практично відсутні математичні моделі для опису даного процесу.

Процес вилучення окремої компоненти з суміші органічних рідин проводять з використанням мембранних елементів (далі адсорбентів), виготовлених з полімерних матеріалів у вигляді коротких циліндричних трубок, що здатні вибірково поглинати окремі органічні рідини (рис. 1, 2).

В процесі суміш органічних рідин контактує з внутрішньою і зовнішньою поверхнею адсорбенту. Компонента, що вилучається, дифундує в матеріал адсорбенту, стінка якого збільшується у розмірах (розбухає) [9].

На рис. 3 показано схему зміни розмірів адсорбенту до та після розбухання.

В процесі адсорбції змінюються внутрішній $d_{вн}$ і зовнішній $d_{зовн}$ діаметри адсорбенту, а також товщини адсорбенту δ .

Аналіз експериментальних даних показує, що залежність розміру r деякого шару адсорбенту в процесі розбухання можна представити у вигляді:

$$r = r_{ні} + b \cdot \tau, \tag{1}$$

де $r, r_{ні}$ – радіуси відповідного шару адсорбенту в початковий момент адсорбції та через деякий час τ ; b – коефіцієнт, що встановлює ступінь розбухання в часі (значення даного коефіцієнту визначенні на основі експериментальних досліджень); τ – час адсорбції.



Рис. 1. Мембранні елементи

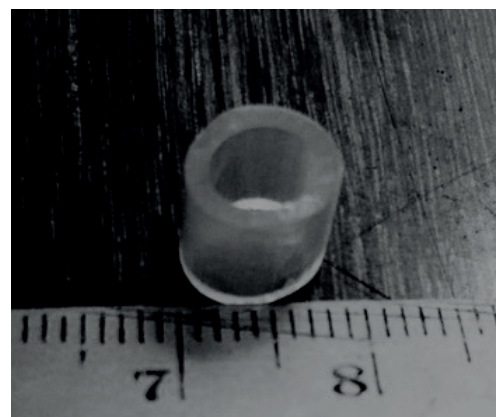


Рис. 2. Зразок мембранної насадки

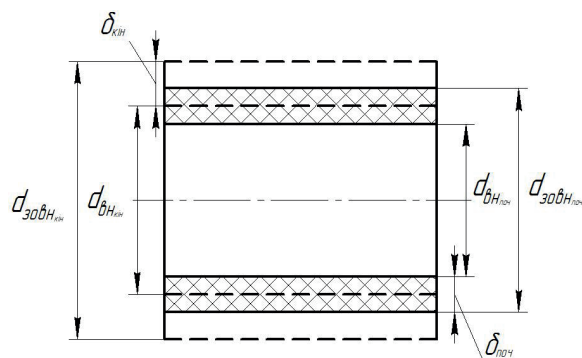


Рис. 3. Схема зміни розмірів адсорбенту до та після розбухання

3. Мета та задачі дослідження

Метою цього дослідження є розробка математичної моделі процесу сорбції органічної рідини полімерним мембранним елементом (адсорбентом), з врахуванням

розбухання елементу та умов однозначності процесу, а саме, розмірів мембранних елементів до та після розбухання, коефіцієнтів дифузії, рівноважної концентрації найбільш розповсюджених органічних розчинників.

Задачами дослідження є:

- 1) розрахунок коефіцієнтів переносу;
- 2) визначення розподілення концентрації розчинника в мембранному елементі.

4. Формулювання математичної моделі процесу

Для теоретичного дослідження адсорбції органічної рідини запропонована математична модель процесу.

Оскільки адсорбент має форму полої циліндричної трубки, математичну модель процесу доцільно записати в циліндричній системі координат. Вісь z співпадає з віссю симетрії трубки, початок координат розміщений в центральному перерізі рис. 4.

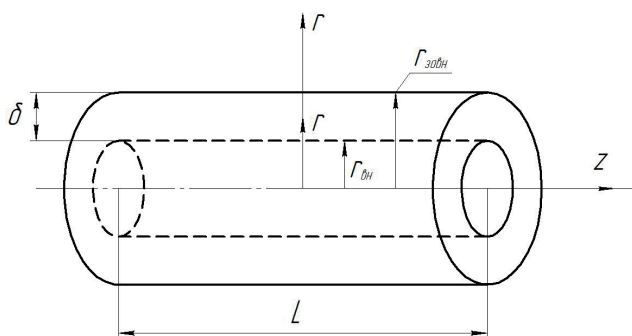


Рис. 4. Схема мембранної насадки

Процес адсорбції проходить за рахунок дифузії органічної рідини в матеріал адсорбенту [9]. Враховуючи, що $\frac{\delta}{L_{зовн}} \approx 8 \div 10$ відношення опору переносу маси в

напрямку осі z на порядок більше, ніж в напрямку осі r . Умови переносу органічної речовини на внутрішній і зовнішній поверхні адсорбенту однакові, крім того властивості матеріалу адсорбенту постійні по товщині δ і ширині L . Отже можна прийняти припущення

$$\frac{\partial C}{\partial \phi} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (2)$$

Тоді рівняння дифузії для адсорбенту має вигляд:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (3)$$

де D – коефіцієнт дифузії органічної речовини в адсорбенті.

Початкові умови:

$$\tau = 0; \quad C = C_{н}. \quad (4)$$

Граничні умови:

$$r = r_{вн}, \quad \beta_1 (C^* - C) = D \frac{\partial C}{\partial r}; \quad (5)$$

$$r = r_{зовн}, \quad \beta_2 (C^* - C) = D \frac{\partial C}{\partial r}, \quad (6)$$

де β_1 і β_2 – коефіцієнти масовіддачі на внутрішній і зовнішній поверхні відповідно; C^* – рівноважна концентрація.

Особливістю цього рівняння є те, що розміри адсорбенту змінюються в процесі адсорбції.

Введемо коефіцієнт співвідношення розмірів адсорбенту:

$$K = \frac{r_{зовн}(\tau)}{r_{вн}(\tau)}. \quad (7)$$

Введемо нову змінну:

$$\eta = \frac{r}{r_{вн}}, \quad (8)$$

значення змінної лежить в межах $1 \leq \eta \leq K$.

Перейдемо до нової змінної

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial r} = \frac{1}{r_{вн}} \frac{\partial C}{\partial \eta}; \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{1}{r_{вн}^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2}. \quad (10)$$

Тоді диференціальне рівняння приймає вигляд

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{1}{r_{вн}^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \frac{1}{\eta r_{вн}^2} \frac{\partial C}{\partial \eta} \right). \quad (11)$$

Початкові умови:

$$\tau = 0 \quad C = C_{н}; \quad (12)$$

$$\eta = 1 \quad \beta_1 (C^* - C) = - \frac{D}{r_{вн}} \frac{\partial C}{\partial \eta}; \quad (13)$$

$$\eta = K \quad \beta_2 (C^* - C) = \frac{D}{r_{вн}} \frac{\partial C}{\partial \eta}. \quad (14)$$

Необхідно визначити коефіцієнти дифузії в системах «рідина-тверде тіло». Аналіз літературних джерел та наші попередні дослідження показують, що для визначення наближених коефіцієнтів дифузії у полімерних мембранах найбільш доцільним є використання досвідно-експериментальної методики розглянутої в роботах [10].

Для визначення коефіцієнтів дифузії чистих розчинників були застосовані відповідні розрахункові формули наведені в роботі [4].

Енергія активації дифузії в полімері:

$$E_{D,u} = 7,8 \cdot 10^4 [1 - 0,475(1 - \chi)] (1 - 0,16u / u_{max \tau}), \quad (15)$$

де χ – кристалічність; $u_{max \tau}$ – максимальний сорбційний масовміст полімеру, твердої фази.

Ефективний коефіцієнт дифузії в полімери при $T \rightarrow \infty$:

$$D_{e,\infty} = \exp[-11(1-\chi) - 0,92u / u_{\max T}]. \tag{16}$$

Коригувальний множник:

$$a = \frac{d_{H_2O}^2}{d_{\text{диф.р}}^2}, \tag{17}$$

де $d_{H_2O}^2$ – еквівалентний діаметр молекули води; $d_{\text{диф.р}}^2$ – еквівалентний діаметр молекули дифундуючої речовини.

Ефективний коефіцієнт дифузії в матеріалі:

$$D_{e,u} = aD_{e,\infty} \exp(-E_{D,u} / RT), \tag{18}$$

де R – універсальна газова стала, $R = 8,314$ Дж / (моль · К); T – температура проходження процесу.

5. Результати розрахунку коефіцієнтів переносу та розподілення концентрації розчинника в мембранному елементі та обговорення результатів

На основі отриманих результатів розрахунку був побудований графік залежності коефіцієнтів дифузії від максимального сорбційного масовмісту полімеру рис. 5.

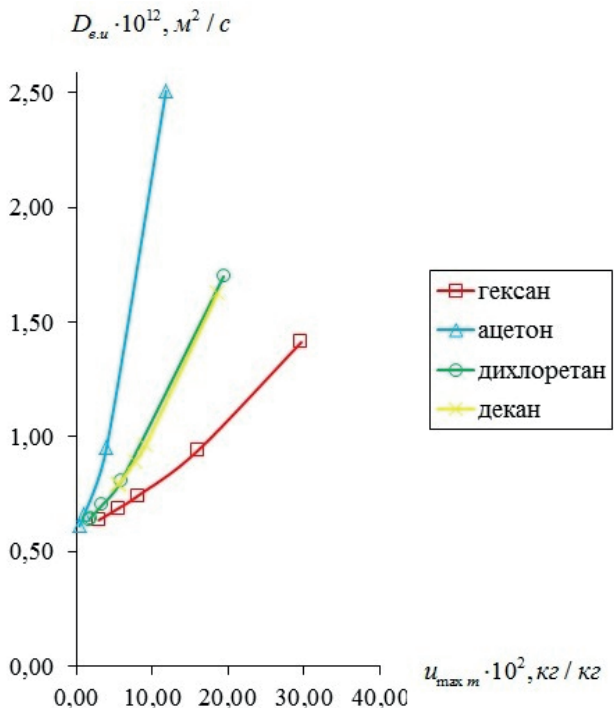


Рис. 5. Графік залежності коефіцієнтів дифузії від максимального сорбційного масовмісту полімеру

Для вирішення рівнянь математичної моделі використовуватимемо програмне забезпечення MathCad 14. Вихідні дані для розрахунку представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні дані до розрахунку математичної моделі

Розчинник	$\bar{D} \cdot 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	$C^*, \text{кг}/\text{м}^3$	$\beta \cdot 10^5, \text{кг}/\text{м} \cdot \text{с}$	$\tau, \text{с}$
Гексан	0,885	1402,8	5,86	1500
Ацетон	1,18	339,6	3,567	1200
Дихлоретан	0,898	617,8	5,162	1500
Декан	1,014	1117,4	5,84	1500

Результати розрахунку представлені на рис. 6.

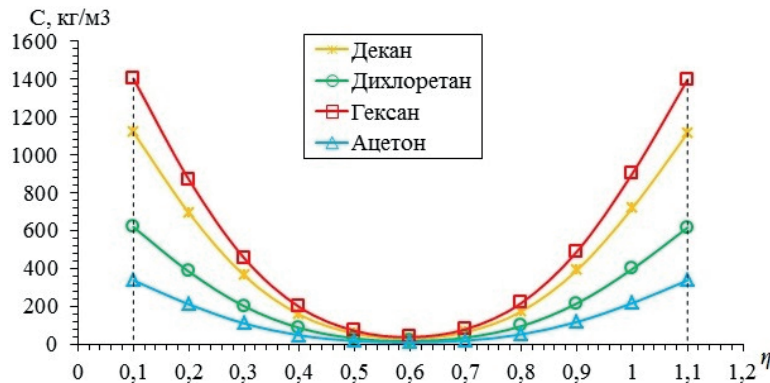


Рис. 6. Розподіл концентрації розчинників в тілі мембранного елемента

Аналізуючи рис. 6, можна спостерігати розподіл розчинників по товщині мембранного елемента протязі 25 хвилин. Насичення відбувається на поверхні мембрани і з часом проходить в центр. Оскільки коефіцієнти дифузії дуже низькі то проникнення розчинника в середину мембрани відбувається досить довгий проміжок часу. Із збільшення часу насичення концентрація вирівнюється по товщині, але тоді потребується значно довгий проміжок часу на десорбцію розчинника з середини мембранного елемента. Для таких розчинників як декан цей час складає – 6,5 годин, а для гексана – 2,5 години.

Результати розрахунку підтверджують, що неполярні розчинники добре розчиняються в неполярних полімерах, наприклад низькомолекулярний гексан (крива відмічена квадратами). Але більш високомолекулярний декан гірше проникає в середовище мембранного елемента, оскільки механізм поглинання пов'язаний з аномальною дифузією [9], і це ілюструється результатами розрахунку за математичною моделлю.

Результати розрахунку показують, що на проміжку 25 хвилин для використаних розчинників найбільша концентрація цих розчинників спостерігається у поверхневих шарах. Для вирівнювання поля концентрації потрібно збільшувати час адсорбції.

Оскільки при очищенні води від органічних розчинників наступним за процесом мембранної адсорбції йде процес десорбції, то можна припустити що при цьому швидкість дифузії з середини

до поверхневих шарів буде зменшуватися разом зі зменшенням градієнта концентрації, тож перебіг процесу буде визначатися коефіцієнтом дифузії та розподіленням концентрації по товщині мембранного елемента.

Дана математична модель дозволяє виконувати розрахунки, на основі яких можна буде визначити повний час насичення, розподілення концентрації, градієнти концентрацій, що, на наш погляд, може бути корисним при проектуванні апаратів мембранної адсорбції і вибору режимів роботи цих апаратів.

6. Висновки

Запропонована математична модель процесу сорбції органічної рідини полімерним адсорбентом, який представляє собою полімерні гнучкі, непористі, симе-

тричні, неполярні мембрани з синтетичного кремній-органічного каучуку товщиною 1500 мкм, які можуть використовуватися для різних сорбційних установок очистки стічних вод. Крім того, ця модель може бути застосована також при моделюванні процесів розділення азеотропних сумішей.

Побудована математична модель описує ма-сообмінну обстановку в апараті під час розділення водно-органічних сумішей. Модель враховує розбухання адсорбенту в процесі сорбції органічної рідини.

За розрахованими коефіцієнтами дифузії визначили розподілення концентрації розчинника в мембранному елементі, оскільки отримані коефіцієнти дифузії дуже низькі то насичення мембрани органічним розчинником відбувається повільно. Спочатку насичуються поверхневі шари мембрани, а зі збільшенням часу насичення концентрація вирівнюється по товщині елемента.

Література

1. Яковлев, С. В. Очистка сточных вод предприятий фармацевтической промышленности [Текст] / С. В. Яковлев, Т. А. Карюхин, С. А. Рыбаков. – М.: Стройиздат, 1984. – с. 250.
2. Белоконев, Е. Н. Водоотведение и водоснабжение [Текст] / Е. Н. Белоконев, Т. Е. Попова, Г. Н. Пурас. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. – 384 с.
3. Буртная, И. А. Полимерные мембраны для первапорационных процессов очистки сточных вод [Текст] / И. А. Буртная, Д. В. Литвиненко // Publishing house Education and Science s.r.o. – 2011. – Т.10. – с. 96-98. – Режим доступа: http://www.rusnauka.com/26_OINXXI_2009/Ecologia/52600.doc.htm
4. Hansen, C. M. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of c 60 fullerene in organic solvents and in polymers [Text] / C. M. Hansen, A. L. Smith // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Issue 8-9. – P. 1591–1597. doi: 10.1016/j.carbon.2004.02.011
5. Marion, K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. Marion Buckley-Smith. – The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand, 2006. – P. 18–56.
6. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов [Текст] / С. А. Рейтлингер – М.: Химия, 1974 – 272 с.
7. Буртная, И. А. Математическая модель процесса первапорации для бинарных смесей [Текст] / И. А. Буртная, Д. В. Литвиненко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 2, № 4 (50). – С. 8–11. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1766/1662>
8. Шишацкий, Ю. И. Определение коэффициента диффузии экстрактивных веществ в сырье растительного происхождения при экстрагировании диоксидам углерода [Текст] / Ю. И. Шишацкий, С. Ю. Плюха // Университет им. В. И. Вернадского – 2011. – Т. 4, № 35. – С. 95–101. – Режим доступа: <http://vernadsky.tstu.ru/pdf/2011/04/13.pdf>
9. Буртная, И. А. Диффузия полярных и неполярных молекул в полимерных мембранах [Текст] / И. А. Буртная, О. О. Гаччиладзе, Л. И. Ружинская, М. М. Мурашко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2014. – Т.1, № 6 (67). – С. 17–22. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/20162/19498>
10. Рудобашта, С. П. Расчет эффективного коэффициента диффузии по структурным характеристикам полимеров [Текст] / С. П. Рудобашта, А. М. Климов, Ю. А. Тепляков, В. М. Нечаев // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 880–881. – Режим доступа: http://vestnik.tstu.ru/rus/t_18/pdf/18_4_012.pdf