

УДК 519.6:681.3

РЯБЦЕВ Г. Л., к.т.н., доц.; КУКОБА С. В., магістр.  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ КОНЦЕНТРУВАННЯ СТІЧНИХ ВОД ГАЗОЗБІРНИКІВ КОНТАКТНОЮ МЕМБРАННОЮ ДИСТИЛЯЦІЄЮ

*Розглянуто історію розвитку процесу мембранної дистиляції, проаналізовано літературу, що їй присвячена, розглянуто й проаналізовано типи мембранної дистиляції, проаналізовано математичний опис тепломасообміну всередині мембрани в процесі контактної мембранної дистиляції. Сформульовано висновки щодо перспектив застосування даного процесу в майбутньому.*

**Ключові слова:** гідрофобна мембрана, мембранна дистиляція, мембранний модуль, пори, пермеат

**Постановка проблеми.** В Україні існує значна кількість підприємств, відходи яких, зокрема високомінералізовані стічні води, скидають у водойми чи на ґрунт без очищення, що погіршує і без того незадовільний стан навколишнього середовища. З огляду на це, постають задачі очищення стічної води для її багаторазового використання в технологічному процесі та виділення з неї цінних хімічних продуктів. Запропоновано різні способи досягнення згаданих цілей: випарювання, виморожування, адсорбція, дистиляція тощо. Але їхнє застосування потребує великих енергетичних затрат та/чи додаткових реагентів, що після використання потребують регенерації чи захоронення. Цих недоліків дозволяє уникнути застосування контактної мембранної дистиляції, що завдяки високій термічній ефективності процесу й простоті робочих операцій надає можливість за невисоких затрат забезпечити високий ступінь вилучення цінних продуктів зі стічних вод (табл. 1). Проте недостатня вивченість цього процесу не дозволяє проектувати апарати для його реалізації, застосовуючи аналітичні підходи.

Таблиця 1 – Порівняння процесів концентрування

Процес	Переваги	Недоліки
Виморожування (кріогенне концентрування)	найповніше збереження початкових властивостей сухих речовин	високі капітальні і виробничі затрати; значні втрати цільового продукту
Вакуумне випарювання	отримання концентратів із високим вмістом сухих речовин	висока собівартість продукту внаслідок використання дорогих теплоносіїв; теплові ушкодження концентрату та втрата ним фізичних властивостей
Зворотний осмос	відбувається за температури не вище 30 °С	невисокий ступінь концентрування; високі тиски; великі розміри установок; забруднення мембран завислими частинками
Мембранна дистиляція	концентрування розчинів майже до межі розчинності речовин; реалізація за тиску, близького до атмосферного і невисокої температури; концентрування рідин з високим осмотичним тиском; низький температурний рівень	можливість руйнування пароповітряного проміжку в порах; необхідність ретельного добору матеріалу мембран

**Аналіз попередніх досліджень.** Мембранна дистиляція є чи не наймолодшим процесом хімічної технології. Її почали вивчати (переважно емпіричним шляхом) у 1950-1960-х, коли було помічено, що за наявності різниці температур в нерухомому газовому чи рідкому середовищі виникає градієнт концентрацій, спрямований в напрямку найбільшого зростання температури (ефект Сора). Проте на початку 1980-х доведено, що за наявності в системі пористої гідрофобної мембрани має місце не ефект Сора, а процес випаровування-дифузії-конденсації під дією капілярних сил – мембранна дистиляція (МД) [1].

Рушійною силою МД є різниця хімічних потенціалів з обох боків мембрани, спричинена градієнтом температури і, відповідно, градієнтом тиску парів. Під дією градієнта тиску пароподібний розчинник рухається в порах, переходячи від з «гарячого» боку мембрани на «холодний». Вирішальну роль грає гідрофобність мембрани, яка перешкоджає потраплянню рідини в пори, заповнені парогазовою сумішшю.

Перший огляд, в якому було викладено загальну термінологію, концепцію та опис нового процесу, потрібні властивості мембран і можливі конструкції мембранних модулів, було опубліковано в 1997 р. Із того часу з'явилася велика кількість публікацій про конкретні застосування МД для розділення рідких сумішей, знесолення розчинів та очищення води [2-6].

У них, зокрема, запропоновано такі технологічні варіанти мембранної дистиляції:

- контактна – за якого рідина контактує з обома боками мембрани;
- крізь газовий (паровий) прошарок – за якого пара, що дифундувала крізь пори мембрани, конденсується на розташованій на певній відстані охолодній поверхні, тобто за відсутності безпосереднього контакту пермеату з мембраною;
- вакуумна – за якого між мембраною з боку пермеату та корпусом мембранного елемента створюється розрідження, і пара, що дифундувала крізь пори мембрани, конденсується за межами мембранного модуля;
- із продуванням інертним газом – за якого пара, що дифундувала крізь пори мембрани, виноситься для подальшого конденсування за межами мембранного модуля потоком інертного газу, що подається між мембраною з боку пермеату та корпусом мембранного елемента;
- осмотична – за якої пермеат у вигляді пари проникає крізь мембрану із розчину з низьким осмотичним тиском розчинника в розчин із високим осмотичним тиском.

Наведені варіанти реалізації МД у ряді випадків можуть забезпечити велику продуктивність процесу, проте конструкція мембранних модулів, експлуатація мембранних установок, контроль і регулювання технологічних параметрів значно спрощуються при використанні контактної МД, коли гідрофобна пориста мембрана безпосередньо контактує з гарячим і холодним розчином.

**Метою цієї статті** є фізико-математичне моделювання концентрування високомінералізованих стічних вод контактною мембранною дистиляцією, що дозволить проектувати апарати для його реалізації, застосовуючи аналітичні підходи.

**Виклад основного матеріалу.** На перший погляд, опис масоперенесення під час КМД є тривіальною задачею, і потік пари має бути пропорційним різниці тисків пари з обох боків мембрани  $J = K\Delta p$ , де  $K$  – коефіцієнт проникності мембрани. Але цей коефіцієнт у загальному випадку залежить від температури, тиску, складу парогазової суміші в мембрані та структури мембрани. Градієнт тиску пари також залежить від температури і складу розчину біля поверхні та в ядрі потоку. Тому потік можна визначити, лише розв'язавши систему диференціальних рівнянь, що описує тепломасоперенесення крізь мембрану.

Натепер відомі два підходи до розрахунків апаратів КМД. Перший, емпіричний, базується на визначенні продуктивності й селективності мембран шляхом узагальнення експериментальних даних. Недоліками цього підходу є вузька область застосування одержаних емпіричних виразів та їх недостатнє теоретичне обґрунтування. Другий, феноменологічний, базується на наближених аналітичних розв'язках рівнянь тепломасопереносу, одержаних за деяких припущень, що суттєво спрощують розрахунки. Але іноді ці припущення призводять до значних помилок і не дозволяють пояснити фізику процесу.

У цій статті для опису масоперенесення в мембрані використано модель «запиленого газу» (МЗГ) [7], що є однією з найбільш повних теорій течії газових (парових) сумішей крізь пористі матеріали.

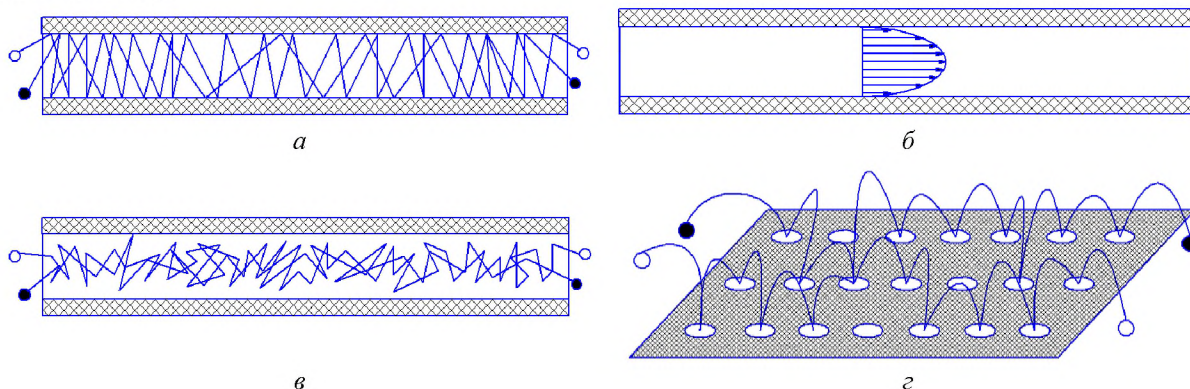
У рамках МЗГ мембрану вважають сукупністю певним чином розподілених у просторі нерухомих частинок, що є таким же компонентом системи, як і інші, зі своєю концентрацією, молекулярною масою, парціальним тиском тощо. Газову суміш разом із таким пустотілим компонентом називають псевдогазовою, вважаючи, що її поведінку можна описати молекулярно-кінетичними законами з певними обмеженнями.

МЗГ дозволяє врахувати такі механізми масопереносу (рис. 1):

- кнудсенівську течію, коли можна знехтувати частотою зіткнень між молекулами пари порівняно з частотою їх зіткнення зі стінками пор мембрани;
- в'язку течію (конвективний перенос), за якого пара рухається під дією градієнта тиску як суцільне середовище, і міжмолекулярні зіткнення переважають над зіткненнями молекул зі стінками пор;
- дифузію в режимі суцільного середовища, коли окремі компоненти суміші рухаються відносно один одного під дією градієнта концентрації (звичайна дифузія), градієнта температури (термодифузія) і

зовнішніх сил (силова дифузія) При цьому міжмолекулярні зіткнення відбуваються частіше, аніж зіткнення молекул зі стінками пор мембрани;

– поверхневу дифузію, за якої молекули пари рухаються вздовж пор мембрани, не залишаючи адсорбованого шару.



1 – вільно-молекулярна течія; 2 – в'язка течія; 3 – дифузія в режимі суцільного середовища;  
4 – поверхнева дифузія

Рис. 1 – Механізми переносу пари в мембрані

Основна задача моделі – це встановлення уніфікованого способу опису течії за наявності всіх механізмів шляхом використання математичного апарату, що існує для опису кожного з них.

Трьом механізмам переносу (вільно-молекулярна течія, в'язка течія, дифузія в режимі суцільного середовища) відповідають три параметри – кнудсенівської течії  $K_0 = r\varepsilon/(2q)$ , в'язкої течії  $B_0 = r^2\varepsilon/(8q)$  і пористості-хвилястості  $\varepsilon/q$ , де  $r$  – радіус пори;  $\varepsilon$  – пористість;  $q$  – хвилястість.

Якщо система складається з водяної пари (1), повітря (2) і мембрани (d), потоки газових компонентів крізь неї:

$$J_1 = \frac{n_1 \left\{ \frac{J_2}{n E_{12}} - \nabla \ln \frac{n_1}{n} - \nabla \ln P - \frac{1}{n'} [n_2 (\alpha'_{12})_{tr} + n_d \theta_{1d}] \nabla \ln T \right\}}{\frac{n_2}{n E_{12}} + \frac{1}{E_{1k}}}; \quad (1)$$

$$J_2 = \frac{n_2 \left\{ \frac{J_1}{n E_{21}} - \nabla \ln \frac{n_2}{n} - \nabla \ln P - \frac{1}{n'} [n_1 (\alpha'_{21})_{tr} + n_d \theta_{2d}] \nabla \ln T \right\}}{\frac{n_1}{n E_{21}} + \frac{1}{E_{2k}}}.$$

За відсутності повітря:

$$J_1 = n_1 E_{1k} \left\{ -\nabla \ln P - \frac{n_d}{n'} \theta_{1d} \nabla \ln T \right\},$$

$$E_{1k} = D_{1k} \left( 1 + \frac{p B_0}{\eta} \left[ \frac{x_1}{D_{1k}} + \frac{x_2}{D_{2k}} \right] \right), \quad E_{2k} = D_{2k} \left( 1 + \frac{p B_0}{\eta} \left[ \frac{x_1}{D_{1k}} + \frac{x_2}{D_{2k}} \right] \right);$$

$$\frac{1}{E_{12}} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{p B_0}{\eta E_{1k} D_{2k}}; \quad \frac{1}{E_{21}} = \frac{1}{D_{21}} + \frac{p B_0}{\eta E_{2k} D_{1k}};$$

$$\theta_{1d} = (\alpha'_{1d})_{tr} - \frac{p B_0}{\eta E_{1k}} (x_1 (\alpha'_{1d})_{tr} + x_2 (\alpha'_{2d})_{tr}); \quad \theta_{2d} = (\alpha'_{2d})_{tr} - \frac{p B_0}{\eta E_{2k}} (x_1 (\alpha'_{1d})_{tr} + x_2 (\alpha'_{2d})_{tr}),$$

де  $E_{ij}$ ,  $\theta_{id}$  – узагальнені кінетичні коефіцієнти;  $p$ ,  $n$ ,  $\eta$  – тиск, густина і в'язкість газової суміші;  $n'$  – густина псевдогазової суміші;  $x_1$ ,  $x_2$  – мольні частки компонентів в суміші;  $D_{ij}$ ,  $D_{ik}$  – коефіцієнти звичайної і кнудсенівської дифузії;  $\alpha_{id}$  – узагальнене термодифузійне відношення;  $D_{ij}$ ,  $D_{ik}$ ,  $\alpha_{id}$ ,  $\eta$  і  $\lambda$  розраховують за молекулярно-кінетичною теорією газів.

У загальному випадку пори мембрани заповнені парогазовою сумішшю. Потік пари крізь мембрану описується рівнянням виду (1), яким враховується рух пари за неізотермічних умов за дифузійним і в'язким механізмом. Певний внесок можуть вносити ковзання (в'язке, теплове і дифузійне), що також враховуються цим рівнянням.

Щоб врахувати вплив поверхневої дифузії, коефіцієнт кнудсеновської дифузії достатньо замінити ефективним коефіцієнтом кнудсеновської дифузії  $D_{1e} = D_{1k} + \beta D_s$ , де  $\beta$  – параметр ізотерми адсорбції (градієнт концентрації адсорбованого шару);  $D_s$  – коефіцієнт поверхневої дифузії, що враховує особливості поверхні і адсорбційної рівноваги.

Теплоперенос крізь мембрану здійснюється двома шляхами: теплопровідністю крізь щільну матрицю мембрани  $Q_1$  і крізь пароповітряну суміш у порах  $Q_2$ ; потоком маси крізь мембрану:

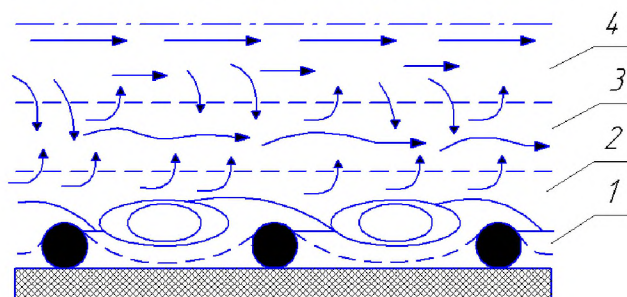
$$Q_{\Sigma} = Q_1 + Q_2 = \frac{\lambda_m}{\delta_m} (T_{1m} - T_{2m}) + J c_p (T_{1m} - T_{2m}); \lambda_m = \varepsilon \lambda' + (1 - \varepsilon) \lambda''$$

де  $c_p$  – середня теплоємність парогазової суміші;  $\lambda_m$ ,  $\lambda'$  і  $\lambda''$  – коефіцієнти теплопровідності мембрани, парогазової суміші в порі та матеріалу мембрани;  $\varepsilon$  і  $\delta_m$  – пористість і товщина мембрани;  $J$  – потік пари.

Щоб вести розрахунки за наведеними рівняннями, слід задатися моделлю мембрани та межовими умовами на її поверхнях, що визначатимуться інтенсивністю зовнішнього тепломасопереносу.

Швидкість зовнішнього тепломасоперенесення залежить від інженерного оформлення процесу (розташування мембран, гідродинамічної обстановки, способу організації потоків тощо) [8-9]. Найбільш доцільним способом його інтенсифікації під час КМД є турбулізація вихідного розчину і пермеату, спрямована на «виправлення» профілів концентрації й температури в напірних і дренажних каналах мембранних модулів за допомогою сіток-турбулізаторів.

За їх наявності область потоку від осі мембранного каналу до поверхні турбулізатора можна поділити на чотири характерні зони (рис. 2). Їх наявність передбачає окремий розгляд із наступним «зшиванням» одержаних розв'язків, але, оскільки під час КМД зовнішнє тепломасоперенесення відбувається значно швидше, аніж перенесення крізь мембрану, достатньо розглянути найповільнішу зону 1.



1 – пристінний ламінарний шар; 2 – зона вихроутворень;  
3 – зона змішування і взаємодії пульсацій тиску; 4 – турбулентне ядро потоку

Рис. 2 – Фізична модель течії потоку

Тоді, розв'язавши систему диференціальних рівнянь нерозривності, руху, енергії й переносу маси:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} &= 0 \\ v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} &= \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \\ v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} &= \frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \\ v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} &= D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \end{aligned} \right\}$$

за межових умов: коли  $x \leq 0$  або  $y = \infty$ ,  $v_x = v_\infty$ ;  $T = T_\infty$ ;  $c_A = c_\infty$ ; коли  $y = 0$ ,  $v_x = 0$ ;  $T = T_0$ ;  $c_A = c_{A0}$ , можна одержати такий вираз для визначення коефіцієнта зовнішньої тепломасопередачі:



$$k = \left( \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_t} \right)^{-1},$$

де  $k_m = \frac{1}{Sc} \left( \frac{c_{A0} - c_{A\infty}}{1 - c_{A0}} \right) \Pi'_{AB}(0)$  і  $k_t = \frac{1}{Pr} \left( \frac{T_{A\infty} - T_0}{T_0 - T_m} \right) \Pi'_t(0)$  – безрозмірний масовий потік до стінки мембрани і безрозмірний коефіцієнт тепло переносу;  $\Pi_{AB} = \frac{c_A - c_{A0}}{c_{A\infty} - c_{A0}}$  і  $\Pi_t = \frac{T - T_0}{T_\infty - T_0}$  – безрозмірні профілі концентрації й температури біля стінки;  $\Pi'_{AB}(0)$  і  $\Pi'_t(0)$  – безрозмірні градієнти концентрації й температури біля стінки;  $T_m$  – середня температура мембрани;  $Pr$  – число Прандтля;  $Sc$  – число Шмідта.

**Висновки та перспективи подальших досліджень.** Застосування запропонованої фізико-математичної моделі може дозволити проектувати апарати для його реалізації, застосовуючи аналітичні підходи, та відмовитися від феноменологічних моделей, використання яких призводить до значних помилок і не пояснює процеси, що відбуваються під час перенесення.

Оскільки мембранна дистиляція залишається маловивченим процесом, у майбутньому слід чекати підвищеного інтересу до неї та її широкого практичного застосування. Разом із цим, очевидними є наукові проблеми, що потребують розгляду. Серед них – урахування в моделях масо- і тепло переносу реальної структури і властивостей матеріалів мембран, впливу гідрофобних властивостей поверхні на структуру води у поверхневих шарах і характер взаємодії компонентів розчину з поверхнею мембрани.

#### Список використаної літератури

1. Брык М. Т. Мембранная дистилляция / М. Т. Брык, Р. Р. Нигматуллин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 12. – С. 1114–1129.
2. Kimura S. Transport phenomena in membrane distillation / S. Kimura, S.-I. Nakao, S.-I. Shimatani // J. Memb. Sci. – 1987. – Vol. 33. – P. 285–298.
3. Sheng J. Mass and heat transfer mechanism in the osmotic distillation process / J. Sheng, R. A. Johnson, M. S. Lefebvre // Desalination. – 1991. – Vol. 80. – P. 113–121.
4. Bandini S. Vacuum membrane distillation: experiment and modeling / S. Bandini, A. Saavedra, G. C. Sarti // AIChE. – 1997. – Vol. 43, № 2. – P. 398–408.
5. Schneider K. Membranes and modules for transmembrane distillation / K. Schneider, Ws. Holz, R. Wollbeck // J. Membr. Sci. – 1988. – Vol. 39, № 1. – P. 25–42.
6. Jonsson A.-S. Membrane Distillation – A Theoretical Study of Evaporation Through Microporous Membranes / A.-S. Jonsson, R. Wimmerstedt, A.-C. Harrysson // Desalination. – 1985. – V. 56. – P. 237–249.
7. Мэйсон Э. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа / Э. Мэйсон, А. М. Малинаускас ; пер. с англ. – М. : Мир, 1986.
8. Дытнерский Ю. И. Применение мембранной дистилляции для концентрирования и обессоливания водных растворов электролитов / Ю. И. Дытнерский, А. А. Аюбян // Хим. пром. – 1990. – № 8. – С. 465–471.
9. Дытнерский Ю. И. К расчету аппаратов мембранной дистилляции / Ю. И. Дытнерский, С. А. Соловьев, А. М. Поляков // Хим. пром. – 1999. – № 10. – С. 44–55.

Надійшла до редакції 01.04.2012.

**Riabtsev G. L., Kukoba S. V.**

**PHYSICAL AND MATHEMATICAL MODEL OF THE CONCENTRATION OF WASTE WATER OF GAS COLLECTORS BY THE CONTACT MEMBRANE DISTILLATION**

*Much attention to the problems of steady development of economy lately spared. The decision of this question is related to active introduction in industry of molecular and nanotechnology. They must replace outdated powerful and ecologically dangerous productions developed in Ukraine in soviet time, and provide our country a main place in the world division of labor. Membrane distillation belongs to such breach technologies.*

Membrane distillation is a process of membrane separation of the liquid systems on molecular level, which consists in evaporation of volatile component solution through the pores of polymeric membrane and condensation of it on the opposite side of this membrane. The term 'contact membrane distillation' is applied to processes which have the following characteristics: the membrane must be porous and not moistened; there must be no capillary condensation within the membrane pores; only vapour should be transferred through the membrane pores; both sides of membrane must be in direct contact with the liquid; for each component the driving force of the mass transfer is the partial pressure gradient in the vapour phase.

The paper proposes a physical and mathematical model of heat and mass transfer at the contact membrane distillation. Conclusions about the prospects for the application of this process in the future are formulated.

**Keywords:** membrane separation, contact membrane distillation, mathematical modeling, heat and mass transfer through the hydrophobic membrane.

#### References

1. Bryk M. T. Membrane distillation / M. T. Bryk, R. R. Nigmatullin // Russian Chemical Reviews. – 1994. – V. 63, # 12. – S. 1114–1129.
2. Kimura S. Transport phenomena in membrane distillation / S. Kimura, S.-I. Nakao, S.-I. Shimatani // J. Memb. Sci. – 1987. – Vol. 33. – P. 285-298.
3. Sheng J. Mass and heat transfer mechanism in the osmotic distillation process / J. Sheng, R. A. Johnson, M. S. Lefebvre // Desalination. – 1991. – Vol. 80. – P. 113–121.
4. Bandini S. Vacuum membrane distillation: experiment and modeling / S. Bandini, A. Saavedra, G. C. Sarti // AIChE. – 1997. – Vol. 43, # 2. – P. 398–408.
5. Schneider K. Membranes and modules for transmembrane distillation / K. Schneider, Ws. Holz, R. Wollbeck // J. Membr. Sci. – 1988. – Vol. 39, # 1. – P. 25–42.
6. Jonsson A.-S. Membrane Distillation - A Theoretical Study of Evaporation Through Microporous Membranes / A.-S. Jonsson, R. Wimmerstedt, A.-C. Harrysson // Desalination. – 1985. – V. 56. – P. 237-249.
7. Me'json E'. Perenos v poristyx sredax: model' zapylennogo gaza [The transfer in porous medium: the dusty gas model] / E'. Me'json, A. M. Malinauskas. – M. : Mir, 1986.
8. Dytnerskij Yu. I. Primenenie membranoj distillyacii dlya koncentrirovaniya i obessolivaniya vodnyx rastvorov e'lektrolitov [The use of membrane distillation for concentrating and desalting of aqueous solutions of electrolytes] / Yu. I. Dytnerskij, A. A. Akobyan // Xim. prom. – 1990. – # 8. – S. 465-471.
9. Dytnerskij Yu. I. K raschetu apparatov membranoj distillyacii [Calculation of membrane distillation apparatus] / Yu. I. Dytnerskij, S. A. Solov'ev, A. M. Polyakov // Xim. prom. – 1999. – # 10. – S. 44-55.

---

УДК 502.37:66.094.941:661.16

РАНСЬКИЙ А. П., д.х.н., проф.; ПЕТРУК Р. В., асп.; ТУРЧИК П. М., асп.  
Вінницький національний технічний університет

## РОЗРАХУНОК ЕКОЛОГІЧНОГО РИЗИКУ ПІД ЧАС УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

У роботі представлено розрахунок екологічного ризику при переробці фосфоровмісних пестицидних препаратів (ПП) на прикладі ПП Золон та ПП Диметоат. Розраховано ризик екологічної токсичності (екотокс) для пестицидних композицій та кінцевих продуктів переробки методом лужного гідролізу. Встановлено, що кінцеві сполуки мають значення екотоксу на 97 % менше за вихідні. Метод лужного гідролізу доцільно використовувати для зменшення екологічної небезпеки фосфоровмісних пестицидних препаратів.

**Ключові слова:** фосфоровмісні пестицидні препарати, екотокс, лужний гідроліз, зменшення екологічної небезпеки.

**Постановка проблеми.** Пестицидні препарати чинять негативний вплив на довкілля та здоров'я людей через продукти харчування, водні системи та атмосферу. Метою утилізації пестицидних препаратів є