

Гулієнко Сергій Валерійович

кандидат технічних наук, старший викладач кафедри машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Гулиенко Сергей Валериевич

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры машин и аппаратов химических и нефтеперерабатывающих производств Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

Hulienko Serhii

Candidate of Engineering Science (PhD of Engineering), Senior Lecturer of Department of Machines and Apparatus of Chemical and Petroleum Industries National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

ОЦІНКА ОПОРІВ ПЕРЕНЕСЕННЮ МАСИ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕСІ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

ОЦЕНКА СОПРОТИВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСУ МАССЫ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТНОГО ОСМОСА

THE ESTIMATION OF IMPACT OF MASS TRANSFER THROUGH THE MEMBRANE DURING REVERSE OSMOSIS PROCESS

Анотація. Проведено аналіз основних моделей перенесення речовини через мембрану, які враховують явище концентраційної поляризації, та оцінено межі їх ефективного використання. Розглянуто опори перенесенню речовини через мембрану та відмічена відсутність надійних залежностей для врахування опору концентраційної поляризації.

Ключові слова: мембранне розділення; концентраційна поляризація, опір, перенесення маси, осади.

Аннотация. Проведен анализ основных моделей переноса вещества через мембрану, которые учитывают явление концентрационной поляризации, и оценены границы их использования. Рассмотрены сопротивления переносу вещества через мембрану и отмечено отсутствие надежных зависимостей для учета сопротивления концентрационной поляризации.

Ключевые слова: мембранное разделение, концентрационная поляризация, сопротивление, массообмен, загрязнение.

Summary. The analysis of main model of mass transfer through the membrane which takes into account concentration polarisation phenomenon was carried out and limits of its effective application was estimated. The resistances of mass transfer through membrane were reviewed and absence of reliable relationships for taking into account of concentration polarization resistance was pointed out.

Key words: membrane separation, concertation polarization, resistance, mass transfer, fouling.

Вступ. Мембранні процеси, особливо зворотній, осмос широко використовуються в системах водопідготовки та водоочищення. Для ефективного проектування мембранних установок необхідні математичні моделі, які точно описують процес

мембранного розділення і враховують всі ключові фактори, що впливають на протікання процесу [1]. При цьому слід мати на увазі, що основні перешкоди ефективній роботі мембранних апаратів пов'язані з явищами концентраційної поляризації

та утворенням на поверхні мембран осадів органічного, неорганічного та біологічного походження [2, 3]. Внаслідок цих явищ не лише знижуються техніко-економічні показники, але й ускладнюють моделювання процесів. Зокрема, як відмічено в [2], незважаючи на екстенсивні дослідження, фундаментальні механізми і процеси, що визначають утворення шару концентраційної поляризації та осаду на поверхні мембрани залишаються до кінця не з'ясованими.

В останні роки були розвинені методи визначення опору шару осаду [4], тоді як надійних методів визначення опору шару концентраційної поляризації в джерелах не було виявлено. Більшість теоретичних робіт присвячених явищу концентраційної поляризації розглядають закономірності зміни концентрації в та перенесення маси в пограничному шарі [5, 6].

Метою роботи є аналіз опорів перенесення речовини через мембрану в процесах нанофільтрації та зворотного осмосу, а також методів їх визначення, та встановлення ефективності існуючих методів та визначення перспективних напрямків досліджень в цій галузі.

Основні положення роботи доповідалися на VI Міжнародній науково-практичній конференції «Інноваційні енерготехнології» [7].

Теоретичний аналіз. Для аналізу явища концентраційної поляризації було запропоновано ряд моделей [1, 2], найбільш поширеними при розгляді баромембранних процесів є плівкова модель, модель гелевого шару, модель Шпіглера-Кедема та модель осмотичного тиску.

Згідно плівкової моделі концентрація в пограничному шарі може бути визначена зі співвідношення [1]:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R + (1 - R) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)}, \quad (1)$$

де c_m — концентрація розчинених речовин біля поверхні мембрани, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_b — концентрація розчинених речовин в ядрі потоку, $\text{кг}/\text{м}^3$; J — потік речовини через мембрану, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k — коефіцієнт масовіддачі, $\text{м}/\text{с}$; R — коефіцієнт розділення.

Рівняння (1) дозволяє визначити профіль концентрації в пограничному шарі, однак для цього необхідно знати параметри мембрани (питому проникність) та масообміну в напірному каналі мембранного модуля (коефіцієнт масовіддачі). Подальший розвиток така модель набула в роботах [5, 6] в тому числі розширенням до розгляду процесу у двовимірному просторі. Однак, плівкова модель, так само як і модель Шпіглера-Кедема не дозволяє прогнозувати потік речовини через мембрану, тому в таких випадках доцільно використати моделі, що враховують опір перенесенню [1, 2]: для ультрафільтрації модель гелевого шару, для зворотного осмосу

та нанофільтрації — модель осмотичного тиску. Згідно останньої потік через мембрану може бути представлений [2]:

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\mu \cdot R_T}, \quad (2)$$

де Δp — трансмембранний тиск, Па; $\Delta \pi$ — трансмембранна різниця осмотичних тисків, Па; μ — коефіцієнт динамічної в'язкості, Па·с; R_T — загальний опір перенесенню речовини через мембрану, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Загальний опір перенесенню визначається як сума таких складових [2, 3]:

$$R_T = R_m + R_{cp} + R_c + R_p, \quad (3)$$

де R_m — опір мембрани, $\text{м}^2/\text{м}^3$; R_{cp} — опір шару концентраційної поляризації, $\text{м}^2/\text{м}^3$; R_c — опір шару осаду, $\text{м}^2/\text{м}^3$; R_p — опір заблокованих пор, $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Опір мембрани може визначається властивостями самої мембрани та мембранного матеріалу і, як правило, в ході розділення його зміна нехтовно мала. Його значення може бути визначене експериментально [3] або, залежно від властивостей мембран з використанням рівнянь Хагена-Пуазейля або Козені-Карамана [2].

Опір шару осаду залежить від товщини шару осаду і може бути представлений у вигляді [3]:

$$R_c = \alpha \cdot \delta, \quad (4)$$

де δ — товщина шару осаду, м; α — питомий опір шару осаду, $\text{м}^2/\text{м}^4$.

Для нестисливих осадів, питомий опір може бути визначений на основі рівняння Кармана [3]:

$$\alpha = \frac{180(1 - \varepsilon)}{\rho \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^2}, \quad (5)$$

де ε — порозність шару осаду; ρ — густина матеріалу шару осаду, $\text{кг}/\text{м}^3$; d_p — діаметр частинок шару осаду, м.

У випадку стисливих осадів визначити опір шару осаду дещо складніше, однак роботі [4] були розглянуті методи врахування цього явища. Зокрема відмічається, що зміна питомого опору шару осаду, може бути врахована, наприклад, за допомогою залежності [4]:

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{\Delta p_c}{p_0} \right), \quad (6)$$

де α_0 — питомий опір шару осаду, $\text{м}^2/\text{м}^4$; p_0 — початковий тиск, Па; Δp_c — перепад тиску через шар осаду, Па.

Крім того, в роботі [3] отримані кореляційні залежності для визначення величин, що входять до складу рівняння (5) як функції потоку речовини через мембрану.

Отже, опір шару мембрани та опір шару осаду може бути відносно легко визначеним за існуючими методами. Враховуючи, блокування пор для процесів

нанофільтрації та зворотного осмосу не характерний, тому за умов наявності методик визначення опору шару концентраційної поляризації рівняння (2) стає ефективним та зручним засобом прогнозування потоку речовини через мембрану. Однак надійних залежностей для визначення опору шару концентрації на разі відсутні, крім того, виникає додаткова складність, пов'язана з тим, що опір шару осаду і опір шару концентраційної поляризації не є незалежними один від одного [4].

В роботі [9] відмічається, що відсутні відомі методи для визначення опору шару концентраційної поляризації, однак відомо, що його величина залежить від кількості відділених частинок в шарі концентраційної поляризації, що в свою чергу є функцією потоку пермеату. Отже опір шару концентраційної поляризації зв'язаний з потоком пермеату. Більш того, в [9] вказується, що на відміну від опору шару концентраційної поляризації, перепад тиску через цей шар визначити відносно просто. Зокрема показано, що перепад тиску через шар концентраційної поляризації (названий критичним тиском) є постійним (названий критичним тиском), коли на поверхні мембрани наявний шар концентраційної поляризації. Критичний тиск не залежить від прикладеного тиску та потоку пермеату і визначається виключно термодинамічними властивостями розділюваної системи. Для монодисперсної системи критичний тиск може бути визначений за рівнянням [9]:

$$\Delta p_c = \frac{3 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot a_p^3} N_{Fc}, \quad (7)$$

де k — стала Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютна температура; a_p — радіус частинки, м; N_{Fc} — критичне число фільтрації, яке визначається залежно від форми частинок та їх концентрації.

В такому разі рівняння (2) може бути модифіковане і потік через мембрану з урахуванням опору концентраційної поляризації може бути представлений у вигляді (без врахування опору заблокованих пор) [9]:

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi - \Delta p_c}{\mu (R_m + R_c)}. \quad (8)$$

Рівняння (7) виявляється ефективним лише для випадків мікрофільтрації суспензій, оскільки такий процес наближений до традиційної фільтрації, а величина критичного тиску достатньо точно може бути визначена для лише для випадку монодиспер-

сних суспензій. В той же час, при нанофільтрації та зворотному осмосі розділяється розчини низькомолекулярних частинок. Крім того, в цьому рівнянні не враховуються гідродинамічні параметри, які визначають інтенсивність масообміну в напірному модулі, що, згідно рівняння (2) визначає профіль концентрації в пограничному шарі. Також не враховується взаємний вплив шару осаду і шару концентраційної поляризації. Тому для розглядуваного випадку така методика є ненадійною.

Висновки та напрямки подальших досліджень. Модель осмотичного тиску є може бути ефективним засобом прогнозування продуктивності мембранних установок для процесів зворотного осмосу і нанофільтрації, з урахуванням усіх можливих опорів перенесенню речовини через мембрану. Основною складністю використання цієї моделі є відсутність надійних залежностей для розрахунку опору шару концентраційної поляризації. Тому важливим напрямком подальших досліджень є визначення величини цього опору, зокрема з урахуванням параметрів масообміну та гідродинамічних умов в модулі. Зокрема доцільно експериментально перевірити можливість представлення цієї величини для визначення цієї величини методами теорії подібності та аналізу розмірності.

Попередній аналіз дозволяє встановити таке. Концентрація розчинених речовин біля поверхні мембрани, зростання якої обумовлює опір перенесенню, згідно рівняння (2) є функцією від коефіцієнта масовіддачі, який в свою чергу залежить від гідродинамічних умов в модулі. Тому логічним є припущення, що величина опору шару концентраційної поляризації може бути функцією критерію Рейнольда та критерію Шмідта. Крім того, на величину концентрації в пограничному шарі впливає величина потоку, яка може бути врахована за допомогою модифікованого критерію Пекле [10].

Висунути в результаті переднього аналізу, дозволяють розробити методіку експериментальних досліджень та перевірки висунутих гіпотез.

Визначення закономірностей зміни опору шару концентрації в різних умовах проведення процесу та встановлення надійних залежностей для визначення опору шару концентраційної поляризації дозволить більш ефективно використовувати модель осмотичного тиску для прогнозування продуктивності мембранних установок.

Література

1. Soltanieh M., Gill W. Review of reverse osmosis membranes and transport models / *Chemical Engineering Communications*. — 1981. — Vol. 12. — pp. 279–363.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. — М.: Мир, 1999. — 513 с. ил.
3. Shirazi S., Lin C.-J., Chen D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review / *Desalination*. — 2010. — Vol. 250. — p. 236–248.
4. Sioutolopoulos D., Karabelas A. The effect of permeation flux on specific resistance of polysaccharide fouling layers developing during dead-end ultrafiltration / *Journal of Membrane Science*. — 2015 Vol. 473. — P. 292–301.
5. Amokranea M., Sadaoui D., Koutsou C.P., Karabelas A.J., Dudeck M. A study of flow field and concentration polarization evolution in membrane channels with two-dimensional spacers during water desalination / *Journal of Membrane Science*. — 2015 — Vol. 477. — P. 139–150.
6. Nekhamkina O., Sheintuch M. Approximate models of concentration-polarization in Pd-membrane separators. Fast numerical analysis / *Journal of Membrane Science*. — 2017 — Vol. 500. — P. 136–150.
7. Гулієнко С. В. Аналіз опорів перенесення речовини через мембрану при нанофільтрації та зворотному осмосі / Збірник праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційні енерготехнології» (м. Одеса, 4–8 вересня 2017 р.). — с. 364–367.
8. Song L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration mechanism and modeling of membrane fouling / *Journal of Membrane Science*. — 1998 — Vol. 139. — P. 183–200.
9. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы: теория и расчет. — М. Химия, 1986.