

УДК 628.168

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ПРИ НАНЕСЕНИИ ДИНАМИЧЕСКОГО СЛОЯ

НЕЧИТАЙЛО Н.П.¹, к.т.н, доц.

¹ кафедра водоснабжения, водоотведения и гидравлики, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-02-79 e-mail np@mail.ru

Аннотация. Цель. Теоритическое обоснование и моделирование процессов образования модифицирующего слоя на поверхности мембраны. **Методика.** Процессы модификации мембран представляют собой довольно сложный комплекс физико-химических процессов связанных с массопереносом. **Результат.** В работе представлено математическое моделирование процессов массопереноса при образовании модифицирующего динамического слоя на поверхности мембраны, приведена приближенная оценка формирования динамического слоя при помощи введения мембранообразующих добавок и дано теоретическое описание процесса. **Научная новизна.** Определены основные зависимости и показаны управляющие факторы для формирования динамического модифицированного слоя на поверхности мембраны. **Практическая значимость.** Понимание механизма образования динамического слоя позволяет управлять процессом изменения свойств мембраны для придания ей необходимых характеристик по проницаемости.

Ключевые слова: мембрана, динамический слой, массоперенос.

ТЕОРЕТИЧНЕ ОПИС МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ МЕМБРАН ПРИ НАНЕСЕННІ ДИНАМІЧНОГО ШАРУ

НЕЧИТАЙЛО М.П.¹, к.т.н, доц.

¹ кафедра водопостачання, водовідведення та гідраліки, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна. тел. +38 (0562) 47-02-79 e-mail np@mail.ru

Анотація. Мета. Теоретичне обґрунтування і моделювання процесів утворення модифікуючого шару на поверхні мембрани. **Методика.** Процеси модифікації мембран є досить складний комплекс фізико-хімічних процесів пов'язаних з масопереносом. **Результат.** У роботі представлено математичне моделювання процесів масопереносу при утворенні модифікуючого динамічного шару на поверхні мембрани, приведена приближена оцінка формування динамічного шару за допомогою введення мембраноутворюючих добавок і дано теоретичне опис процесу. **Наукова новизна.** Визначено основні залежності і показані керуючі фактори для формування динамічного модифікованого шару на поверхні мембрани. **Практична значимість.** Розуміння механізму утворення динамічного шару дозволяє управляти процесом зміни властивостей мембрани для додання їй необхідних характеристик по проникності.

Ключові слова: мембрана, динамічний шар, масоперенос.

THEORETICAL DESCRIPTION OF MODIFICATION MEMBRANE SURFACE WHEN APPLYING THE VELOCITY LAYER

NECHITAYLO N.P.1 Ph. D., Assos.prof.

¹Department of water-supply, water- diversion and hydraulics, State higher educational establishment the "Pridneprovskaya state academy of building and architecture", street of Chernyshevskogo, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-02-79 e-mail np@mail.ru

Annotation.Goal. Theoretically study and modeling of the formation of the modifying layer on the membrane surface. **Methods.** Membrane modification process is a fairly complex set of physical and chemical processes associated with mass transfer. **Result.** The paper presents mathematical modeling of mass transfer processes in the formation of modifying the dynamic layer on the membrane surface, shows an approximate estimate of the formation of a dynamic layer by introducing a membrane-forming additives

and a theoretical description of the process. *Scientific novelty*. The main dependence and shows controlling factors for generating modified dynamic layer on the membrane surface. *Practical significance*. Understanding the mechanism of dynamic layer allows you to manage the process of change in the properties of the membrane to give it the necessary characteristics of permeability.

Keywords: membrane, dynamic layer, mass transfer.

Введение

Для создания динамического слоя предлагается использовать так называемую фильтрацию в тангенциальном режиме. Тангенциальная фильтрация — это процесс разделения действующей силой, которого является разность давлений, в котором поток пермеата разделяется перпендикулярно потоку подачи и концентрата. Разделение в тангенциальной фильтрации обычно достигается с помощью полупроницаемых перегородок, которая позволяет делить потоки на концентрат и пермеат. Процессы тангенциальной фильтрации традиционно применяют в обратном осмосе (гиперфильтрации), ультрафильтрации, микрофильтрации, в зависимости от размеров пор мембраны и условий эксплуатации [1]. Тангенциальная фильтрация имеет несколько преимуществ по сравнению ступичковой, что и позволило ей получить более широкое распространение при выделении коллоидных и взвешенных из растворов. В случае нанесения мембранообразующей добавки наиболее целесообразно концентрат запускать в рециркуляционный контур без его сброса, что позволяет вернуть весь объем на вход в мембрану без потери ценных компонентов.

Карман-Козени предложили уравнение, которое описывает процессы фильтрации в зависимости от приложенного давления :

$$J = \frac{|\Delta p|}{\mu R_m} \quad (1)$$

где Δp - разность давлений с каждой стороны мембраны;

μ - вязкость фильтруемого растворителя;

R_m - сопротивление мембраны.

Если данное уравнение подвергнуть аппроксимации для процесса создания динамического слоя на основе мембраны ультрафильтрации в присутствии мембранообразующей добавки мы получим следующее:

$$J = \frac{|\Delta p| - |\Delta \pi|}{\mu(R_m + R_s)} \quad (2)$$

где $\Delta \pi$ – это дифференциал осмотического давления через мембрану, которым можно пренебречь для процесса ультрафильтрации, как имеющего низкую зависимость от осмотического переноса;

R_s – сопротивление, возникшее в результате образования динамического слоя на поверхности и внутри мембраны

В соответствии с определением динамической мембраны R_s – обуславливается гелевым и поляризационным слоем, образовавшимся на

поверхности и в порах мембраны путем нанесения модифицирующей добавки см. рис 1.

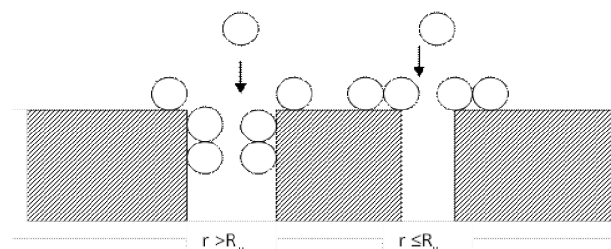


Рис. 1 Образование поляризационного слоя / The formation of the polarization layer

Задерживающая способность мембраны определяется соотношением R_c/r , где R_c – размер частицы, r – размер поры, т.е. механизм разделения – обычное просеивание (сито). Если происходит адсорбция растворенного вещества на поверхности и в порах мембраны, это приводит к сужению больших неселективных пор и переводу их в селективные (т.е. к увеличению задерживающей способности), а также к блокированию (мостичному перекрытию) селективных пор (т.е. к снижению проницаемости мембраны).

Стоит отметить, что наиболее предпочтительный случай — это адсорбция внутри неэффективных поры мембраны и превращение ее в селективную. Перекрытие же по мостичному принципу сужает канал и повышает гидродинамическое сопротивление вдоль канала, что соответственно повышает сопротивление, локально снижает скорость в канале и приводит к закупорке.

Соответственно необходимо создать такие условия для формирования динамического слоя при которых частицы добавки будут адсорбироваться внутри неэффективных пор, и перекрывать по мостичному принципу эффективные поры, что даст возможность при прямой промывке мембраны удалить с ее поверхности частицы, обуславливающие мостичное перекрытие под действием гидродинамических сил.

Для модификации поверхностного слоя мембраны могут быть произведены следующие действия [2]:

- использование механизма экстракции при внесении в обрабатываемую воду нерастворимые органические соединения, которые взаимодействуют с загрязнениями. При этом взаимодействии образуются эмульсии разделяемые мембраной. Однако данный способ не приводит к постоянным свойствам модификации поверхности мембраны. Ввиду того, что слой является рыхлым и легко удаляется с поверхности мембраны и закупоренных пор:

- внесение в обрабатываемую воду ПАВ, который способен к мицеллообразованию. Мицеллообразование

происходит по механизму адсорбции загрязнителя на ПАВ. Однако и ПАВ в общем случае являются загрязнителями для природных и сточных вод, в практике водоснабжения не применяются, а также довольно сложно определяются с точки зрения аналитического контроля;

- адсорбция на поверхности золя выделяемого загрязнителя из воды. Золи участвуют в броуновском движении и не образуют плотную пространственную структуру, что может приводить только к мостичному механизму модификации или не приводит к таковой;

- введение в объем обрабатываемой воды флокулянтов. Механизм разделения на мембране происходит по законам фильтрации высокомолекулярных соединений. Также необходимо выделить то, что флокулянты можно разделить на три группы анионные, катионные и антионкогенные. Вследствие своих свойств взаимодействие флокулянта происходит одновременно с поверхностью мембраны и загрязнениями в воде. С точки зрения взаимодействия флокулянта с загрязнениями и поверхностью мембран, можно сказать, что флокулянт работает по принципу адсорбции, как на поверхности мембраны, так и с загрязнениями воды, формируя прочный динамический слой.

- добавление в раствор химических реагентов, таких как коагулянты, которые переводят загрязнения воды в нерастворимые соединения с образованием осадка. Данный способ широко применяется при обработке воды и стоков. При этом можно контролировать скорость реакции в зависимости от дозы и времени контакта, что позволяет максимально приблизиться к условиям закупорки неэффективных пор и снизить влияние механизма мостичного перекрытия.

Их вышеизложенного можно сделать вывод, что наиболее предпочтительно использовать стандартные реагенты, применяемые для процессов подготовки питьевой, технической и сточной воды. К которым в частности относятся коагулянты и флокулянты.

Важными критериями при выборе мембранообразующей добавки является:

- сохранение транспортных свойств мембраны;
- придание таких свойств мембране, которые позволили предохранить от разрушения, при помощи динамического слоя, как биологическими так и химическими воздействия;
- нанесенная добавка должна быть стабильна в процессе эксплуатации, т.е. не разрушаться или легко восстанавливаться;
- добавка должна легко удаляться для восстановления первоначальных фильтрующих свойств;
- добавка должна быть безопасна с точки зрения экологии и не отдаваться в очищенную воду.

Для описания процесса образования динамического слоя необходимо рассмотреть

явление концентрационной поляризации и гелеобразования на поверхности мембраны.

Разделение растворенного вещества и растворителя происходит на мембранной поверхности, где растворитель проходит через мембрану, а растворенное вещество отсекается и вызывает местную концентрацию, что создает эффект, который, получил название концентрационная поляризации.

К поверхностным явлениям относится не только концентрационная, но и гелевая поляризация, а также осадкообразование на поверхности. Процессы поляризации и гелевой концентрации явления относятся к факторам, снижающим проницаемость мембран, а соответственно сокращающих ее производительность. Таким образом, профиль концентрации устанавливается в пограничном разделяющем слое, соответствующий определенным гидродинамическим условиям.

Мембранное разделение состоит из нескольких этапов:

- транспорт потока веществ к поверхности мембраны;
- внедрение разделяемых веществ в мембрану;
- перенос через мембрану растворителя и концентрирование растворенного вещества на поверхности мембраны.

Цель

Таким образом, необходимо рассмотреть лежащие в основе мембранного разделения процессы проницания и диффузии, осложненные поверхностными явлениями.

Баланс масс при нанесении мембранообразующей добавки

На поверхности мембраны образуется слой с высокой концентрацией разделяемого вещества. Повышение концентрации в примембранной области происходит до тех пор, пока концентрация не достигнет критической, когда за счет молекулярной или конвективной диффузии вещество не будет возвращаться в объем раствора – это явление связано с законом Фика.

Объемный поток сквозь мембрану можно записать в виде следующего дифференциального уравнения [3,4]:

$$Jc = D \frac{dc}{dy} + Jc_p \quad (3)$$

где J – теоритическая удельная проницаемость мембраны;

D – диффузионный коэффициент растворенного вещества в растворителе, обусловленный осмотической силой;

c – концентрация растворенного вещества в примембранной зоне;

c_p – концентрация растворенного вещества, прошедшего сквозь мембрану

Для формирования динамического слоя принимаем, что концентрация растворенных веществ в поступающем потоке постоянная $c_1 = \text{const}$

Концентрация растворенного вещества в приемлемой зоне $c = \text{const}$

Распределение фильтрующих отверстий равномерно по длине фильтрующего канала и формирование эффективных фильтрующих отверстий происходит по механизму закупорки пор [1,5,6]

Изменение давления по длине канала $\frac{\partial P}{\partial y}$ и изменение концентрации растворенного вещества $\frac{\partial c}{\partial y}$ позволяет предположить, что $D \frac{\partial c}{\partial y} = \text{const}$.

Идеальным случаем является тот при котором мембранообразующая добавка закупоривает неэффективные поры и не проходит сквозь мембрану $c_p = 0$, то есть отсекается на 100 %.

Соответственно, баланс масс можно будет записать в следующем виде

$$c_p J = D \frac{\partial c}{\partial y} \quad (4)$$

При этом $c_p = c_0$ т.е. концентрации мембранообразующей добавки в исходном растворе.

$$c_p J - D \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

Проницаемость мембраны можно определить, используя уравнение Пуазейля:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \quad (6)$$

где Δl – толщина эффективного слоя мембраны;
 ε – пористость мембраны.

Если произвести дифференциальное преобразование по функции времени, что позволит определять производительность системы в момент времени:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \right) \quad (7)$$

Дальнейшие преобразования будут иметь следующий вид:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \frac{d(r^2)}{dt} \quad (8)$$

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \cdot 2 \cdot r \cdot \frac{dr}{dt} \quad (9)$$

При поровом механизме осадкообразования происходит уменьшение радиуса поры, а, следовательно:

$$r = r_0 - \delta \cdot t \quad (10)$$

где δ – скорость осадкообразования в поре;

Подставив данное выражение в формулу (9), получаем:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \cdot 2 \cdot (r_0 - \delta \cdot t) \cdot \frac{d(r_0 - \delta \cdot t)}{dt} \quad (11)$$

а, следовательно:

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P}{8 \cdot \mu \cdot \Delta l} \cdot 2 \cdot (r_0 - \delta \cdot t) \cdot (-\delta) \quad (12)$$

Дальнейшие преобразования позволяют получить следующий вид:

$$dJ = \frac{\varepsilon \cdot \Delta P}{4 \cdot \mu \cdot \Delta l} \cdot (r_0 - \delta \cdot t) \cdot (-\delta) dt \quad (13)$$

При нанесении мембранообразующей добавки принимаем следующие условия: градиент давления $\Delta P = \text{const}$ во время всего процесса; толщина эффективного порового слоя постоянна; пористость не изменяется, т.е. не происходит полная закупорка эффективных пор ввиду того, что механизм процесса выбран поровый, вязкость в приемлемой зоне и подаваемой жидкости также постоянна, другие физические условия неизменны.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мулдер М., Введение в мембранную технологию: Пер. с англ., М.: Мир, 1999. 513 с., ил.
2. Свитцов А.А., Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛиПринт, 2007. 208 с.
3. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г., Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991. 344 с.
4. Дытнерский Ю.И., Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
5. Запольский А.К., Мишкова-Клименко Н.А., Астрелин И.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.И., Князьков Т.В. Фізико-хімічні основи очищення стічних вод: Підручник / Підред. А.К. Запольського. – К., Лібра, 2000. – 552 с.
6. Кочаров Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007, - 143

REFERENCES

1. Mulder M., Vvedeniye v membrannuiu tekhnologiyu [Introduction to membrane technology]: Per. s anhl., M.: Myr, 1999. 513 s., yl.
2. Svyttsov A.A., Vvedeniye v membrannyye tekhnologyy. [Introduction to membrane technology]: M.: DeLyprynt, 2007. 208 s.
3. Dytnerskiy Yu.Y., Brykov V.P., Kahramanov N.H., Membranoe razdeleniye hazov.[Membrane separation of gases] M.: Khymiya, 1991. 344 s.
4. Dytnerskiy Yu.Y., Baromembrannyye protsessy. Teoriya y raschet. [Baromembrane processes . Teoriyai payment]M.: Khymiya, 1986. 272 s.
5. Zapolskiy A.K., Mishkova-Klymenko N.A., Astrelin I.M., Bryk M.T., Hvozdiak P.I., Kniazkovi T.V. Fyzyko-khimichni osnovy ochyshchennia stichnyk hvod: Pidruchnyk .[Junction of two physical - himichni based on purified water stichnih :]/ Pid red. A.K. Zapolskoho. – K., Libra, 2000. – 552 s.
6. Kocharov R. H. Teoreticheskiye osnovy obratnoho osmosa. Uchebnoe posobyie .[Theoretical basis of reverse osmosis] – M: RKhTUym. D. Y. Mendeleeva, 2007, - 143 s

Статья рекомендована к публикации в журнале «Д-ром техн. наук, В.И. Большаковым и д-ром техн. наук, Д.В. Лаухиным (Украина)