

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В. Л. Головашин, С. И. Лазарев, А. А. Лавренченко

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; geometry@mail.nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: динамическая мембрана; удельный поток растворителя; электроосмос, электроультрафильтрация.

Аннотация: Проведены исследования по влиянию рабочего давления на формирование динамических мембран при электроультрафильтрации водных растворов биохимических производств. Выявлено, что с повышением рабочего давления на поверхности ультрафильтрационных мембран формируются динамические мембраны, при этом увеличивается коэффициент задержания, удельный поток растворителя стремится к асимптотическому значению. При наложении электрического поля кинетические коэффициенты мембран изменяются сложным образом. Для расчета сопротивления динамической мембраны предложена расчетная формула, основанная на законе Дарси. Для описания удельного потока растворителя через мембраны в зависимости от рабочего давления, плотности тока и концентрации исходного раствора предложено аппроксимационное выражение, дающее достаточную для инженерных расчетов точность вычислений. Для описания коэффициента задержания мембран, в зависимости от рабочего давления, плотности тока и концентрации исходного раствора модифицировано известное выражение, полученное на основе решения одномерного уравнения конвективной диффузии.

Введение

Одним из перспективных направлений развития электробаромембранной технологии является создание и исследование динамических мембран. Динамические мембраны образуются при электробаромембранном разделении коллоидных растворов или суспензий на поверхности полимерных мембран или пористых подложек. Полупроницаемые свойства динамических мембран можно регулировать путем изменения технологических параметров процесса (рабочего давления, скорости течения раствора в межмембранном канале, температуры раствора), а также наложением внешних физических полей, например электрического поля. Сточные воды биохимических производств являются характерным коллоидным раствором [1], содержащим взвешенные частицы, которые при электроультрафильтрации образуют динамическую мембрану. В данной работе исследовалось влияние рабочего давления и плотности электрического тока на процесс формирования динамической мембраны, а также влияние толщины динамической мембраны на удельный поток растворителя.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на мембранной разделительной установке, представленной на рис. 1, оснащенной разделительным электробаромембранным модулем плоскорамного типа, с использованием ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных (УАМ-150П) и полисульфонамидных (УПМ-К) мембран.

Эксперименты проводились по следующей методике: из емкости исходного раствора 1, посредством нагнетательного насоса высокого давления 2, рабочий раствор поступал в электробаромембранный аппарат 3, на клеммы которого от источника постоянного тока 4 подавался постоянный электрический ток определенной величины. В электробаромембранном аппарате 3 раствор разделялся на прикатодный пермеат, собираемый в емкость 7, и прианодный ретентат, который по системе трубопроводов, через дроссель 6, возвращался в емкость исходного раствора 1. Давление раствора контролировалось манометром 5.

Перед проведением эксперимента мембраны обжимались в электробаромембранном аппарате при давлении 2,0 МПа до постоянных значений удельного потока растворителя. При проведении экспериментов образование динамической мембраны фиксировалось асимптотическими значениями удельного потока растворителя в зависимости от рабочего давления, значения которого составляли 1,0...3,6 МПа, плотность электрического тока – 0,8...2,56 А/м².

По результатам экспериментов рассчитывался удельный поток растворителя через мембраны, м/с,

$$J = \frac{V}{F\tau}, \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м³; F – рабочая площадь мембраны, м²; τ – время проведения эксперимента, с.

Затем по величине химического поглощения кислорода (ХПК) [4] определялись концентрации растворенных веществ в исходной жидкости и пермеате. Коэффициент задержания, %, определялся

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0}, \quad (2)$$

где C_p , C_0 – концентрации растворенного вещества в пермеате и исходном растворе соответственно, кг/м³.

Результаты и обсуждение

Можно выделить следующие составляющие массопереноса при электробаромембранных процессах разделения: перенос растворителя (конвективный, осмотический и электроосмотический) и перенос растворенного вещества (диффузионный, электродиффузионный и конвективный (с конвективным потоком растворителя)).

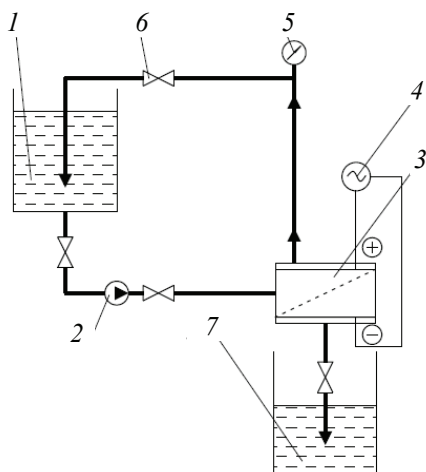


Рис. 1. Схема лабораторной установки

Внешние силы, осуществляющие массоперенос в электробаромембранных процессах разделения, представляют собой совокупность градиентов рабочего давления, концентрации растворенного вещества и электрического поля.

Преобладание тех или иных внешних сил определяет и лимитирует процесс массопереноса в каждом конкретном случае. Следует отметить, что действие внешних сил на процесс массопереноса является сопряженным и взаимосвязанным (например течение растворителя через мембрану вызывает разность потенциалов на ее сторонах, растворитель может переноситься в составе гидратированных молекул и т.п. [4 – 6]), поэтому предложенное выше разделение является довольно условным.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 2. Рассмотрим удельный поток растворителя через мембраны (см. рис. 2, а, б). При электроультрафильтрационном разделении водных растворов биохимических производств на ультрафильтрационных мембранах образуются динамические мембраны [5], состоящие из крахмала и слоя геля в примембранной области, который частично адсорбируется на поверхности активного слоя мембраны. В стационарном состоянии динамическая мембрана существует на поверхности ультрафильтрационной мембраны при значениях сдвигового напряжения динамической мембраны большего сдвигового напряжения, определяемого значением тангенциального и нормального потоков. Процесс формирования динамической мембраны на поверхности ультрафильтрационных мембран можно условно разделить на два периода, которые хорошо заметны на рис. 2, а, б. В первом периоде в области низких давлений (до 2 МПа) динамическая мембрана сформирована, но еще не уплотнена, удельный поток растворителя возрастает практически линейно. Во втором периоде, при увеличении давления свыше 2 МПа наблюдается некоторое снижение удельного потока растворителя, которое затем стремится к асимптотическому значению, что свидетельствует об уплотнении дисперсных частиц слоя динамической мембраны. При этом ее пористость (отношение объема водозаполненных областей к общему объему мембранной фазы) уменьшается, а сопротивление потоку жидкости увеличивается.

Это подтверждает взаимосвязь удельной производительности и сопротивления динамической мембраны от давления в выражении вида (закон Дарси)

$$R_S = (R_D + R_0) \frac{\Delta P}{J\mu}, \quad (3)$$

где R_S , R_D , R_0 – сопротивления динамической мембраны, ее сжимаемого селективного слоя и подложки (ультрафильтрационной мембраны) соответственно, м^{-1} ; ΔP – разность давлений, Па; μ – динамическая вязкость жидкости, Па·с.

Используя характеристики проницаемости мембран по дистиллированной воде и исследованным растворам получены значения сопротивления динамической мембраны в зависимости от рабочего давления (табл. 1).

Для описания изменения сопротивления динамической мембраны от давления предложена расчетная формула

$$R_D = \left(\frac{P^n}{J\mu} \right) \exp\left(\frac{A}{T} \right), \quad (4)$$

где T – температура раствора, К; A – эмпирический коэффициент.

При наложении электрического поля возникает электроосмотический поток, который для прианодной мембраны увеличивает удельный поток растворителя, а для прикатодной – уменьшает (табл. 2). Регулируя рабочее давление и плотность

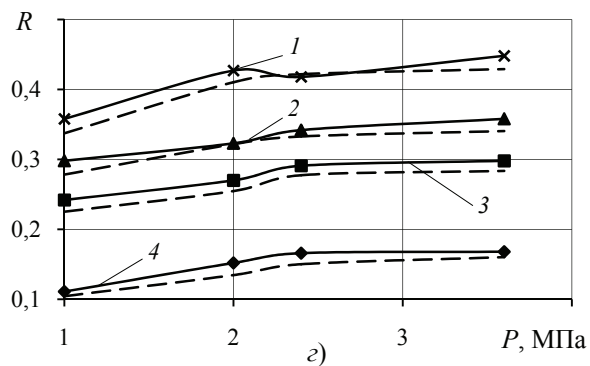
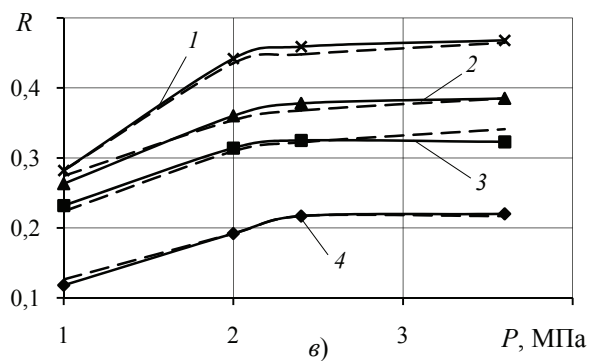
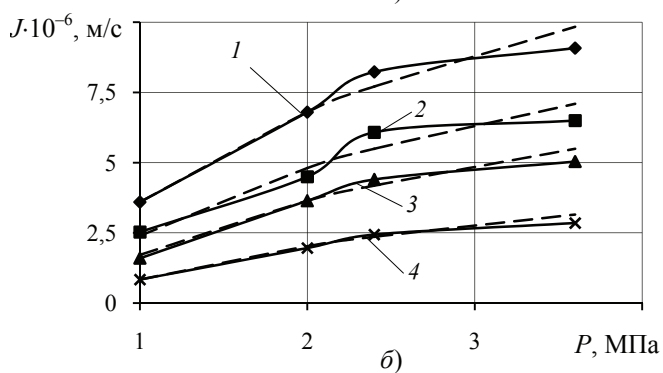
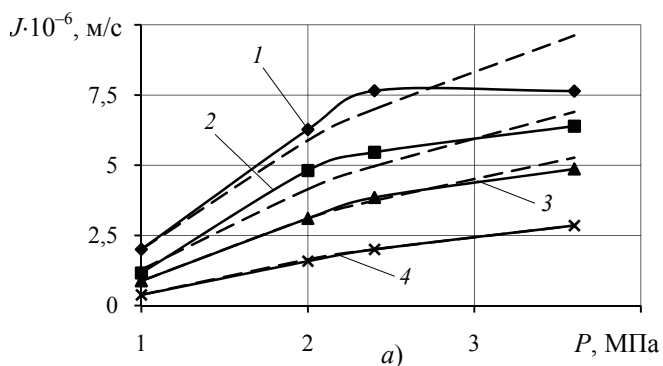


Рис. 2. Зависимость удельного потока растворителя (а, б) и коэффициента задержания (в, г) динамических мембран УАМ-150П (а, в) и УПМ-К (б, г) от рабочего давления P и концентрации исходного раствора C_0 , кг O_2/m^3 :
 1 – 4,27; 2 – 5,32; 3 – 6,24; 4 – 8,4

**Значения сопротивления динамической мембраны
в зависимости от рабочего давления**

P, МПа	$R \cdot 10^{-14}, \text{м}^{-1}$	
	УАМ-150П	УПМ-К
0,8	2,53	1,07
1,4	4,04	1,51
2,4	4,86	3,18

электрического тока [7], возможно найти оптимальные соотношения рабочих параметров процесса и удельного потока растворителя через мембраны. Для описания удельного потока растворителя через мембраны в зависимости от рабочего давления, плотности тока и концентрации исходного раствора предложено выражение

$$J = k_0 \left(P^n - k_1 C_0^m \pm k_2 i^b \right) \exp \left(k_3 C_0^d \right) \exp \left(\frac{A}{T} \right). \quad (5)$$

Знак «+» относится к прианодным мембранам, знак «-» – к катодным. Численные значения коэффициентов уравнения (5) приведены в табл. 3.

Рассмотрим влияние рабочего давления на коэффициент задержания мембран (см. рис. 2, в, з): при увеличении рабочего давления коэффициент задержания возрастает. Увеличение коэффициента задержания связано с уплотнением динамических мембран, уменьшением радиуса пор мембраны из-за адсорбционного взаимодействия растворенных веществ и материала подложки (ультрафильтрационных мембран), что накладывает дополнительные стерические ограничения на массоперенос растворенных веществ.

При наложении электрического поля коэффициент задержания мембран изменяется сложным, нелинейным образом: с увеличением плотности тока коэффициент задержания для прикатодной мембраны возрастает, для прианодной – уменьшается (см. табл. 2). Данный эффект связан как с наличием электродиффузионного переноса растворенных веществ (перенос заряженных частиц в направлении соответствующих электродов), так и с переносом гидратированных молекул электроосмотическим потоком (также в направлении соответствующих электродов).

Для описания коэффициента задержания мембран, в зависимости от рабочего давления, плотности тока и концентрации исходного раствора предложено выражение (5)

$$R = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 C_0^n} - 1 \right) \left[1 - \exp(-Jk_2) \right] \exp \left(-\frac{Jk_3}{C_0^m} \right)}. \quad (6)$$

Численные значения коэффициентов уравнения (6) приведены в табл. 4.

Расхождение экспериментальных и рассчитанных по формулам (5) и (6) значений не превышает 10 %, что является приемлемым для инженерных расчетов удельного потока растворителя и коэффициента задержания.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные по разделению растворов

Вид мембраны	Плотность тока i , А/м ²	Концентрация исходного раствора C_0 , кг О ₂ /м ³	Удельный поток растворителя $J \cdot 10^6$, м/с		Коэффициент задержания R	
			экспериментальный	расчетный	экспериментальный	расчетный
УАМ-150П (прианодная)	0	4,27	7,65	7,65	0,217	0,217
	0,8	5,32	7,77	7,77	0,217	0,219
	1,54	6,24	8,09	8,09	0,233	0,225
	2,56	8,4	8,22	8,22	0,244	0,228
	0	4,27	5,46	5,46	0,325	0,322
	0,8	5,32	5,75	5,75	0,325	0,328
	1,54	6,24	5,77	5,77	0,340	0,329
	2,56	8,4	6,20	6,20	0,342	0,337
	0	4,27	3,85	3,85	0,378	0,368
	0,8	5,32	4,03	4,03	0,378	0,371
	1,54	6,24	4,29	4,29	0,378	0,376
	2,56	8,4	4,33	4,33	0,378	0,377
	0	4,27	2,00	2,00	0,459	0,448
	0,8	5,32	2,30	2,30	0,459	0,455
	1,54	6,22	2,37	2,37	0,471	0,456
2,56	8,4	2,46	2,46	0,471	0,458	
УПМ-К (прикатодная)	0	4,27	8,23	7,71	0,166	0,150
	0,8	5,32	7,36	7,02	0,154	0,141
	1,54	6,24	7,28	6,87	0,146	0,140
	2,56	8,4	7,00	6,73	0,149	0,137
	0	4,27	6,08	5,49	0,291	0,277
	0,8	5,32	5,17	4,97	0,261	0,264
	1,54	6,24	5,21	4,86	0,264	0,265
	2,56	8,4	4,90	4,76	0,261	0,260
	0	4,27	4,40	4,19	0,342	0,333
	0,8	5,32	4,00	3,77	0,328	0,327
	1,54	6,24	3,50	3,68	0,319	0,320
	2,56	8,4	3,41	3,60	0,311	0,318
	0	4,27	2,44	2,36	0,418	0,422
	0,8	5,32	2,22	2,11	0,418	0,417
	1,54	6,22	1,84	2,05	0,411	0,407
2,56	8,4	1,92	2,00	0,405	0,409	

Примечание. $T = 293$ К, $P = 2,4$ МПа.

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения (5)

Мембрана	n	k_1	m	k_2	b	k_3	d	A
УАМ-150П	0,196	0,862	0,049	0,020	0,870	-0,542	0,768	151,3
УПМ-К	0,177	0,748	0,091	0,03	0,03	-0,952	0,561	893,3

Таблица 4

Значения коэффициентов уравнения (6)

Мембрана	k_1	$k_2 \cdot 10^{-6}$	k_3	n	m
УАМ-150П	2,300	1,939	0,945	-0,6509	-0,440
УПМ-К		1,600	0,945	-0,6300	-0,330

Выводы

1. При очистке водных растворов биохимических производств от растворенных веществ на ультрафильтрационной мембране формируются динамические мембраны из содержащихся в растворе веществ, в частности крахмала.

2. В результате формирования динамических мембран удельный поток растворителя изменяется нелинейно и при давлениях более 2 МПа стремится к асимптотическим значениям.

3. Наложение электрического поля изменяет удельный поток растворителя через мембраны за счет возникновения электроосмотического потока. Для описания зависимостей удельного потока растворителя от параметров процесса и сопротивления динамической мембраны от рабочего давления предложены аппроксимационные формулы.

4. Коэффициент задержания динамических мембран сложным образом зависит от концентрации исходного раствора, рабочего давления и наложения внешнего электрического поля. Для описания зависимости коэффициента задержания от параметров процесса предложена аппроксимационная формула.

Список литературы

1. Артюхов, В. Г. Переработка мелассы на спирт и другие продукты по безотходной технологии / В. Г. Артюхов, В. Г. Горбатенко, Я. С. Гайворонский. – М. : Агропромиздат, 1985. – 287 с.

2. Кинетика электробаромембранного разделения водных сульфатсодержащих растворов / С. И. Лазарев [и др.] // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, №1. – С. 29 – 34.

3. Лурье, Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1973. – 376 с.

4. Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.

5. Дытнерский, Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 378 с.

6. Лазарев, С. И. Электробаромембранная очистка промывных вод производства 2,2'-дибензотиазолдисульфид / С. И. Лазарев, С. В. Ковалев., В. Г. Казаков // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 614 – 619.

7. Богомолов, В. Ю. Вопросы теплопереноса в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного типа / В. Ю. Богомолов, С. И. Лазарев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 805 – 813.

Investigation of the Kinetic Coefficients of Electroultrafiltration Separation of Industrial Solutions for Biochemical Production

V. L. Golovashin, S. I. Lazarev, A. A. Lavrenchenko

Department “Applied Geometry and Computer Graphics”, TSTU;
geometry@mail.nnn.tstu.ru

Key words and phrases: dynamic membrane; electroosmosis; electroultrafiltration; flux solvent.

Abstract: The paper describes the outcomes of the study on the influence of operating pressure on the formation of dynamic membranes under electroultrafiltration of aqueous solutions of biochemical industries. It was revealed that with the increase of the working pressure dynamic membranes are formed on the surface of ultrafiltration membranes, thus increasing the coefficient of detention and the specific solvent flow tends to the asymptotic value. Under electric field kinetic coefficients membranes vary in a complex manner. To calculate the resistance of dynamic membrane calculation formula based on Darcy's law was proposed. To describe the flux of solvent through the membrane depending on the operating pressure, the current density and the concentration of the starting solution we proposed approximation expression that provides sufficient accuracy for engineering calculations. To describe the coefficient of detention of membranes, depending on the operating pressure, the current density and the concentration of the starting solution we modified the well-known expression obtained by solving the one-dimensional equation of convective diffusion.

References

1. Artyukhov V.G., Gorbatenko V.G., Gaivoronskii Ya.S. *Pererabotka melassy na spirt i drugie produkty po bezotkhodnoi tekhnologii* (Processing of molasses into alcohol and other products using waste technology), M.: Agropromizdat, 1985. 287 p.

2. Lazarev S.I., Gorbachev A.S., Kormil'tsin G.S., Abonosimov O.A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2008, vol. 10, no. 1, pp. 29-34.

3. Lur'e Yu.Yu. *Unifitsirovannye metody analiza vod* (Standardized methods for analyzing water), M.: Khimiya, 1973, 376 p.

4. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. *Ul'trafil'tratsiya* (Ultrafiltration), Kiev: Naukova dumka, 1989, 288 p.

5. Dytner'skii Yu.I. *Baromembrannye protsessy. Teoriya i raschet* (Baromembrane processes. Theory and calculation), M.: Khimiya, 1986, 378 p.

6. Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kazakov V.G. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol.19, no. 3, pp. 614-619.

7. Bogomolov V.Yu., Lazarev S.I. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 4, pp. 805-813.

Forschung der kinetischen Koeffizienten der Elektroultrafiltrationsteilungen der industriellen Lösungen der biochemischen Produktionen

Zusammenfassung: Es sind die Forschungen nach dem Einfluss des Arbeitsdrucks auf die Bildung der dynamischen Membranen bei der Elektroultrafiltration der Wasserlösungen der biochemischen Produktionen durchgeführt. Es ist enthüllt, dass sich mit der Erhöhung des Arbeitsdrucks auf der Oberfläche der Ultrafiltermembranen die dynamischen Membranen entwickeln, es nimmt der Koeffizient der Festnahme dabei zu, der spezifische Strom des Lösungsmittels strebt zu der asymptotischen Bedeutung. Beim Auferlegen des elektrischen Feldes ändern sich die kinetischen Koeffizienten der Membranen in der komplizierten Weise. Für die Berechnung des Widerstands der dynamischen Membran ist die Rechenformel angeboten, die auf dem Gesetz Darsi gegründet ist. Für die Beschreibung des spezifischen Stroms des Lösungsmittels durch die Membranen je nach dem Arbeitsdruck, der Dichte des Stromes und der Konzentration der Ausgangslösung von uns wird es der aproxiomatischen Ausdruck vorgeschlagen, der ausreichende für die ingenieurmässigen Berechnungen die Genauigkeit der Berechnungen gibt. Für die Beschreibung des Koeffizienten der Festnahme der Membranen, je nach dem Arbeitsdruck, der Dichte des Stromes und der Konzentration der Ausgangslösung von uns ist der bekannte Ausdruck abgeändert, der aufgrund der Lösung der eindimensionalen Angleichung den Konvektivdiffusionen bekommen ist.

Etude des coefficients cinétiques de la séparation d'électroultrafiltration des solutions d'eau des productions biochimiques

Résumé: Sont citées des études sur l'influence de la pression de travail sur la formation des membranes dynamiques lors de l'électroultrafiltration des solutions des productions biochimiques. Est montré qu'avec l'augmentation de la pression de travail sur la surface des membranes d'ultrafiltration sont formées des membranes dynamiques et augmente le coefficient de retard, le flux spécifique tend à la valeur asymptotique. Lors de l'apposition du champ électrique les coefficients des membranes changent de la façon complexe. Pour le calcul de la résistance de la membrane dynamique est proposée une formule de calcul. Pour la description du flux spécifique est proposée une expression approximative présentant une précision pour les calculs d'ingénieur. Pour la description du coefficient de retard des membranes compte tenu de la pression de travail, de la densité du courant et de la concentration de la solution initiale est modifiée l'expression connue obtenue à la base de la résolution de l'équation unidimensionnelle de la diffusion de convention.

Авторы: *Головашин Владислав Львович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лавренченко Анатолий Александрович* – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Поликарпов Валерий Михайлович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Физика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».