

УДК 519.95

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© С.В. Ковалев

*Ключевые слова:* мембрана; кинетический коэффициент; математическое описание; аппарат; разделение. Рассмотрена проблема математического описания процесса баромембранного разделения сульфатсодержащих растворов, основанная на уравнениях материального баланса. Представлены экспериментальные данные по коэффициенту задержания, концентрирования и удельному потоку, полученные при варьировании рабочими параметрами процесса.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения водной среды в настоящее время приобрела глобальное значение, которая требует отработанной технологии очистки стоков промышленных производств перспективными методами. Перспективной технологией в ряду традиционных методов разделения растворов, таких как фильтрование, коагуляция, флотация, ректификация и т. д., является очистка с применением мембран (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, нанофильтрация, электродиализ) [1–2]. Одним из наиболее интересных мембранных методов является обратноосмотический, который обладает следующими преимуществами перед остальными:

- простота и компактность конструктивного оформления установок, включающих два основных элемента (устройство для создания давления жидкости и разделительную ячейку с мембраной) [3];
- осуществление данного процесса при температуре окружающей среды, что имеет большое значение при разделении нетермостойких растворов [3];
- разделение и очистка данным методом осуществляется без фазовых переходов, и энергия (теоретическое значение) в процессе расходуется в основном на

создание давления исходной жидкости и ее продавливание через мембрану [3];

- осуществление процесса очистки или разделения растворов без применения дополнительных реагентов;
- большая задерживающая способность обратноосмотических мембран по растворенным веществам при обратном осмосе, позволяющая задерживать бактерии, вирусы, большую часть неорганических солей, органических веществ [3].

*Цель работы* – экспериментальное исследование кинетических коэффициентов и математическое описание процесса баромембранного разделения сульфатсодержащих растворов в зависимости от рабочего давления.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Прежде чем перейти к экспериментальным исследованиям кинетических коэффициентов для выбранной системы установка – аппарат – мембрана при варьировании рабочими параметрами процесса, приведем рабочие характеристики мембран, служащих полупроницаемыми перегородками, которые представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1

Рабочие характеристики мембран

Наименование параметра	Значение показателя	
	МГА-95	ESPA1
Тип мембраны	МГА-95	ESPA1
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0
Удельный поток при 295 К, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	1,11·10 <sup>-5</sup>	1,25·10 <sup>-5</sup>
Коэффициент задержания, по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	0,98
Рабочий диапазон, pH	3–8	3–10*
Максимальная температура, К	323	318
Фирма-производитель, страна	НТЦ «Владипор», РФ	«Hydranautics», США

*Примечание:* \* – возможно расширение диапазона применения (pH от 3–13).

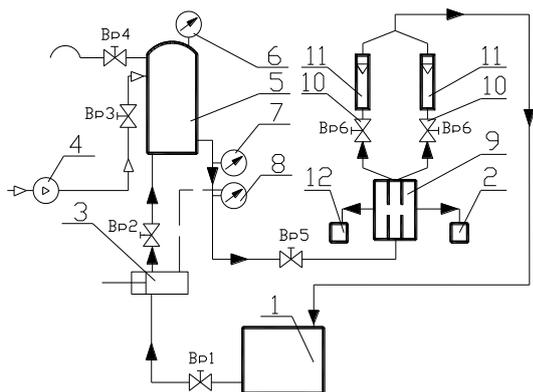


Рис. 1. Схема баромембранной установки

Структура мембраны МГА-95 представляет собой пористую полимерную пленку на основе ацетатов целлюлозы на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан), выпускаемую НТПЦ «Владипор», РФ. Структура мембраны ESPA на основе композитного полиамида является аналогом отечественных полиамидных композитных мембран [4].

Перед проведением экспериментальных исследований проводилась предварительная подготовка мембран, сущность которой состояла в следующем:

1) образцы мембран, предназначенные для исследований, подвергались визуальному осмотру с целью выявления внешних дефектов (уплотнений, утончений, смятий, порывов, трещин и неоднородности активного слоя);

2) после визуального осмотра и отсутствия дефектов каждый из образцов мембран помещался в дистиллированную воду на 24 часа для отмывания от примесей сорбционного характера, полученных при производстве и хранении в растворе глицерина;

3) образцы мембран перед проведением экспериментальных исследований по определению кинетических коэффициентов подвергались обжатию в разделительном модуле плоскокамерного типа.

Экспериментальные исследования кинетических коэффициентов баромембранного разделения растворов в зависимости от градиента рабочего давления и

концентрации растворенных веществ обязательно сопровождаются аппаратным оформлением процесса.

Экспериментальное исследование кинетических коэффициентов (коэффициента задержания, концентрации, удельного потока) мембран МГА-95 и ESPA проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1, при комнатной температуре  $t = 295$  К, постоянной площади мембран  $F_m = 0,0078$  м<sup>2</sup> (МГА-95 и ESPA), расходе исходного раствора  $G_{исх} = 14,1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/с, концентрации растворенного вещества в исходном растворе  $c_{исх} = 0,5$  кг/м<sup>3</sup>, времени проведения эксперимента отдельно для каждого опыта  $\tau = 1800$  с.

Установка рис. 1 работает следующим образом: исходный раствор (водный раствор сульфата олова с концентрацией 0,5 кг/м<sup>3</sup>) из исходной емкости 1 последовательно через систему вентилях высокого давления нагнетался в ресивер 5, затем в разделительный модуль с плоскими каналами 9 плунжерным насосом 3 марки НД 100/63. Пройдя разделительный модуль с плоскими каналами 9, дроссель 10 и поплавок ротаметры 11, регенерационный раствор возвращался обратно в исходную емкость 1. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе был установлен ресивер 5, который представляет собой цилиндрический сосуд ( $V = 3,5$  л) с манометром 6, предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30–40 % от рабочего, компрессором высокого давления 4. Давление в установке контролировалось образцовым манометром 7. Для регулирования давления в установке используется электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос 3 с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса 3. Раствор, прошедший в процессе разделения через мембрану МГА-95 левой камеры разделительного модуля с плоскими каналами 9, собирался в емкость 12, а раствор, проникший при разделении через мембрану ESPA 1 правой камеры, собирался в емкость 2. Регулировка давления в системе осуществлялась дросселями 10.

Основным элементом баромембранной установки являлась разделительная ячейка с плоскими каналами. Конструкция разделительной ячейки с плоскими каналами представлена на рис. 2.

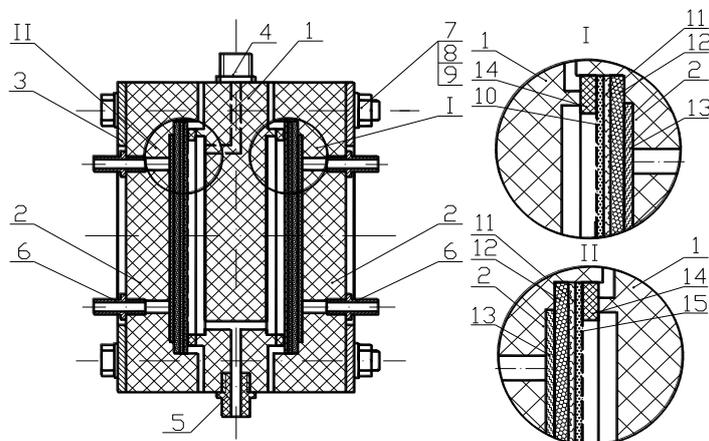
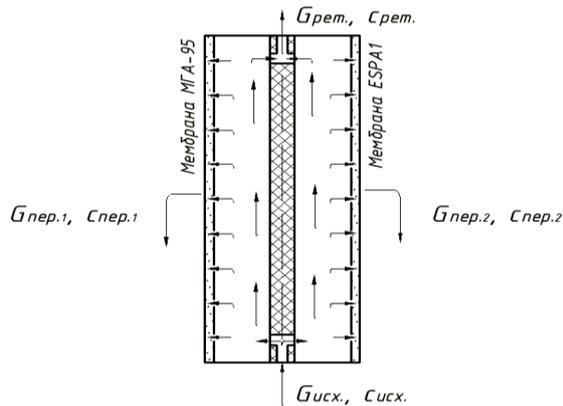


Рис. 2. Разделительная ячейка с плоскими каналами



**Рис. 3.** Схема разделения в плоских каналах баромембранного аппарата. Обозначения:  $G_{исх.}$ ,  $G_{рет.}$  – расход исходного раствора и ретената,  $m^3/c$ ;  $G_{пер.1}$ ,  $G_{пер.2}$  – расход пермеата для 1 и 2 камеры разделения через мембраны МГА-95 и ESPA,  $m^3/c$ ;  $C_{исх.}$ ,  $C_{рет.}$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и ретенате,  $кг/м^3$ ;  $C_{пер.1}$ ,  $C_{пер.2}$  – концентрация растворенного вещества в пермеате после разделения на 1 и 2 мембран МГА-95 и ESPA,  $кг/м^3$

Разделительная ячейка с плоскими каналами рис. 2 состоит из двух камер с плоскими каналами, образованными фланцами 2 и средней частью разделительной ячейки 1. Для придания жесткости конструкции разделительная ячейка снабжена пластинами 3, которые стягиваются шестью болтами 7 с гайками 8 и шайбами 9. На нижней и верхней средней части разделительной ячейки 1 имеются штуцер 5 для ввода исходного раствора (дистиллированной воды) и штуцера 4 вывода раствора. Также на внешней поверхности фланца 2 смонтированы на резьбе два штуцера 6. Фланцы, средняя часть разделительной ячейки, штуцера были изготовлены из капролона.

Принцип действия разделительной ячейки с плоскими каналами заключался в следующем: исходный раствор подавался в штуцер 5 и равномерно распределялся по разделительным камерам корпуса, образованным мембраной МГА-95 левой камеры и ESPA 1 правой камеры и поверхностью средней части 1, и выходил по штуцерам 4.

Часть раствора при этом под действием избыточного давления проникала через мембраны 15, 10, затем через ватман 11, служащий прокладкой под мембранами, через пористые подложки 12 и металлические сетки 13, выполненные из нержавеющей стали, и по каналам во фланцах отводилась через штуцера 6 в емкости пермеата. Для уплотнения фланцев 2 со средней частью модуля 1 использовались прокладки 14 из паронита толщиной  $(0,3 \pm 2) \cdot 10^{-3}$  м.

Методика сводилась к следующему: после окончания рабочего опыта собранный в емкость для пермеата объем раствора со стороны правой разделительной камеры подвергался измерению на мерном цилиндре отдельно для каждого опыта. Далее проводилась процедура анализа сульфатсодержащего растворенного вещества в пробе [5]. Подобные мероприятия проводи-

лись и для собранного в емкость для пермеата объема раствора со стороны правой разделительной камеры.

Экспериментальные значения удельного потока (удельная производительность) для мембран МГА-95 и ESPA 1, рассчитывались по следующей зависимости [6]:

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

где  $V$  – объем собранного пермеата,  $m^3$ ;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с;  $F_M$  – рабочая площадь мембраны,  $m$ ;  $P$  – рабочее давление, МПа.

Экспериментальное значение коэффициента задержания (удержания) для мембран МГА-95 и ESPA определялось по формуле [6]:

$$R_{1,2} = 1 - \frac{C_{пер.1,2}}{C_{исх.}}, \quad (2)$$

где  $C_{исх.}$ ,  $C_{пер.}$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате,  $кг/м^3$ .

Экспериментальное значение коэффициента концентрирования определялось по формуле [7]:

$$R_{конц.} = \frac{C_{рет.}}{C_{исх.}}, \quad (3)$$

где  $C_{рет.}$  – концентрация растворенного вещества в ретенате,  $кг/м^3$ .

Так как материальный баланс по растворителю [7]:

$$G_{исх.} = G_{пер.} + G_{рет.}, \quad (4)$$

уравнение материального баланса по растворенному веществу выглядит следующим образом [7]:

$$G_{исх.} \cdot C_{исх.} = G_{пер.} \cdot C_{пер.} + G_{рет.} \cdot C_{рет.}. \quad (5)$$

Таким образом, для нахождения неизвестных  $C_{рет.}$  и  $G_{рет.}$  используем уравнения (4) и (5), преобразовывая их к виду:

$$G_{рет.} = G_{исх.} + G_{пер.}; \quad (6)$$

$$G_{рет.} \cdot C_{рет.} = G_{исх.} \cdot C_{исх.} + G_{пер.} \cdot C_{пер.}. \quad (7)$$

Представим схему разделения раствора в плоских каналах баромембранного аппарата (рис. 3).

На основании того, что схема разделения в плоских каналах баромембранного аппарата выглядит следующим образом (рис. 3), перепишем уравнение (6) и (7) с учетом уточняющих слагаемых:

$$G_{рет.} = G_{исх.} - G_{пер.1} - G_{пер.2}; \quad (8)$$

$$G_{рет.} \cdot C_{рет.} = G_{исх.} \cdot C_{исх.} - G_{пер.1} \cdot C_{пер.1} - G_{пер.2} \cdot C_{пер.2}. \quad (9)$$

Значения кинетических коэффициентов и параметров процесса при баромембранном разделении сульфатсодержащих растворов

$P$ , МПа	$c_{пер.1}$ , кг/м <sup>3</sup>	$c_{пер.2}$ , кг/м <sup>3</sup>	$G_{пер.1} \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup> /с	$G_{пер.2} \cdot 10^8$ , м <sup>3</sup> /с	$c_{рет.}$ , кг/м <sup>3</sup>	$G_{рет.} \cdot 10^9$ , м <sup>3</sup> /с	$R_{конц.}$	$R_1$	$R_2$	$J_{V1} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	$J_{V2} \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с
1,5	0,007	0,0055	1,89	2,67	0,5016	1,405	1,003	0,986	0,989	2,42	3,42
2,0	0,006	0,0052	2,44	3,22	0,5020	1,404	1,004	0,988	0,990	3,13	4,13
3,0	0,0052	0,0045	3,88	5,00	0,5030	1,401	1,006	0,990	0,991	4,99	6,41
4,0	0,0048	0,0042	5,55	7,11	0,5045	1,397	1,009	0,990	0,992	7,12	9,12

Подставляем выражение (8) в (9) и получаем:

$$(G_{исх.} - G_{пер.1} - G_{пер.2}) \cdot c_{рет.} = G_{исх.} \cdot c_{исх.} - G_{пер.1} \cdot c_{пер.1} - G_{пер.2} \cdot c_{пер.2}. \quad (10)$$

Выражая из (10) концентрацию в ретентате  $c_{рет.}$  получаем:

$$c_{рет.} = \frac{G_{исх.} \cdot c_{исх.} - G_{пер.1} \cdot c_{пер.1} - G_{пер.2} \cdot c_{пер.2}}{(G_{исх.} - G_{пер.1} - G_{пер.2})}. \quad (11)$$

Полученные по формуле (11) значения  $c_{рет.}$  отдельно для каждого эксперимента подставляем в формулу (3) и определяем экспериментальное значение коэффициента концентрирования.

Экспериментальные и расчетные значения кинетических коэффициентов, полученных в результате проведения исследований, представлены в табл. 2.

Анализируя представленные в табл. 2 экспериментальные и расчетные данные по баромембранному разделению сульфатсодержащих растворов в зависимости от градиента давления, заметим, что коэффициент концентрирования с ростом давления возрастает. Так как при концентрировании за счет оттока преимущественно растворителя сквозь поры мембраны в пермеат и задерживании большего количества вещества в ретентате соответственно увеличивается концентрация растворенного вещества в ретентате. То есть с ростом рабочего давления возрастает коэффициент концентрирования для исследованных типов мембран МГА-95 и ESPA1.

Коэффициент задержания зависит и от вида мембран. У мембраны ESPA1 табл. 2 значения коэффициента задержания несколько выше по раствору сульфата олова, чем для мембраны МГА-95 при возрастании давления. Это связано с различным видом взаимодействия растворенного вещества с активным слоем и распределением растворенного вещества в пористой структуре [8–9].

При оценке значений данных по коэффициенту задержания от градиента давления для определения характеристик обратноосмотической системы следует учитывать изменения обрабатываемой жидкости в результате выделения воды [3]. Большая часть экспериментальных данных по коэффициенту задержания растворенных веществ получена в условиях, когда выделялась лишь незначительная доля воды.

Градиент давления (разность приложенного и осмотического) является движущей силой процесса об-

ратного осмоса. Он оказывает воздействие на удельный поток растворителя и определяет производительность мембранного разделения растворов, таким образом, удельный поток возрастает с ростом движущей силы процесса [3].

## ВЫВОДЫ

В работе проведены экспериментальные исследования кинетических коэффициентов баромембранного разделения сульфатсодержащих растворов в зависимости от градиента давления.

Представлено математическое описание процесса обратноосмотического разделения сульфатсодержащих растворов, позволяющее определять концентрацию растворенного вещества в ретентате, а затем рассчитывать коэффициент концентрирования. В дальнейшем математическое описание будет дополнено и расширено.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тертугов Г.В. Очистка сточных вод технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 96 с.
2. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
3. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
4. Мембраны, фильтрующие элементы, мембранные технологии: каталог. Владимир: ЗАО НТЦ «Владипор», 2004. 22 с.
5. Крейков А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970. 472 с.
6. Яроуцк А.Э., Мещерякова Е.В. Влияние распределения пор в мембране по размерам на обратный осмос // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 1. С. 8–12.
7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. М.: Мир, 1999. 513 с.
8. Борисов Г.С., Брыков В.П., Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию. 2-е изд. / под ред. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. 496 с.
9. Богданов А.П., Чураев Н.В., Эман М.И. Физико-химические характеристики обратноосмотических мембран с тонким делящим слоем // Коллоидный журнал. 1988. Т. 50. № 6. С. 1058–1061.

Поступила в редакцию 23 ноября 2012 г.

## Kovalev S.V. EXPERIMENTAL STUDIES AND MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SULFATE-BAROMEMBRANES SEPARATION SOLUTIONS

The problem of the mathematical description of the process of separation baromembrane sulfate solutions based on equations of material balance is considered. Experimental data on the coefficient of detention, concentration and flux received by varying the operating parameters of the process are presented.

*Key words:* membrane; kinetic coefficient; mathematical description; apparatus; division.