

УДК 542.67:544.272

UDC 542.67:544.272

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ
ЖИДКИХ СИСТЕМ****MEMBRANE FILTRATION PROCESS
MODELING APPLYING TO LIQUID
SYSTEMS.**

Бабёнышев Сергей Петрович
д.т.н., профессор
*Ставропольский государственный аграрный
университет, Ставрополь, Россия*

Babenyshev Sergey Petrovich
Dr.Sci.Tech, professor
*Stavropol state agrarian university, Stavropol,
Russia*

Чернов Павел Сергеевич
старший преподаватель
*Пятигорский государственный
технологический университет, Пятигорск,
Россия*

Chernov Pavel Sergeevich
senior lecturer
*Pyatigorsk state technological university,
Pyatigorsk, Russia*

Мамай Дмитрий Сергеевич
аспирант
*Ставропольский государственный аграрный
университет, Ставрополь, Россия*

Mamay Dmitry Sergeevich
postgraduate students
*Stavropol state agrarian university, Stavropol,
Russia*

Показано, что использование осредненных характеристик в формулах, связывающих проницаемость фильтрационных перегородок с параметрами пористой структуры, допустимо лишь для некоторых модельных мембран

It is shown, that use of average characteristics in the formulas, which interconnect penetrability of filtration barriers with porous structure parameters, is relevant only for several kinds of membranes

Ключевые слова: СКОРОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ,
ПОВЕРХНОСТНОЕ ТРЕНИЕ, КАПИЛЛЯР

Keywords: FILTRATION VELOCITY,
SURFACE FRICTION, CAPILLARY

Относительно невысокая эффективность ультрафильтрационного разделения белковых растворов предопределила проведение теоретических исследований с целью разработки и обоснования методики интенсификации процесса. Повышение производительности мембранного оборудования может быть достигнуто путем увеличения поверхности фильтрования отдельных модулей и повышением скорости фильтрования путем нахождения оптимальных условий разделения жидких полидисперсных систем. В настоящее время в рулонных мембранных элементах может быть достигнута высокая плотность укладки мембран при организации ламинарного режима течения разделяемой системы над мембраной, что ограничивается гидродинамическими условиями потока над и под мембраной, физическими характеристиками полупроницаемых перегородок и дренирующих материалов. Основная причина, вызывающая снижение эффективности разделения, заключается в явлении

концентрационной поляризации и загрязнении мембраны. Поэтому неизменным условием эффективной работы мембранного оборудования является предварительная очистка исходной разделяемой системы с целью удаления из нее микро- и макровзвесей, которые затрудняют процесс разделения. Отсутствие полного представления о механизме мембранного разделения и особенно механизма ультрафильтрации белковых растворов затрудняет решение вопросов выбора направлений и методов интенсификации процесса. Это обусловлено тем, что до настоящего времени нет достаточно обоснованных представлений о молекулярном взаимодействии в системе: белковый раствор - мембранная перегородка. Возможно, что это связано с влиянием кулоновских сил и условий гидрофиллизации мембраны, не исключается и физическое взаимодействие молекул дисперсной фазы и мембраны, определяемым силами Ван-дер-Ваальса, электростатическим взаимодействием или вязкостным трением. В практике использования мембранных методов для повышения солеудержания мембраны иногда обрабатывают поверхностно-активными веществами. Модификация мембраны низкомолекулярным поверхностно-активным веществом приводит к частичной блокировке пор, при этом происходит уменьшение эффективного размера пор и повышение селективности разделения. При этом проницаемость мембран, обработанных поверхностно-активными веществами, стабилизируется во времени.

Интенсификация процесса достигается и при иммобилизации на мембране протеолитических ферментов. Протеазы, находящиеся в поверхностных слоях мембраны, взаимодействуя с белком, обуславливают его расщепление и тем самым препятствуют образованию гелевых надмембранных структур. Эффективным методом снижения концентрационной поляризации является увеличение скорости циркулирующего над мембраной потока. Турбулизацию потока можно

усилить путем введения в поток дополнительных дисперсных частиц (пузырьки газа, твердые и коллоидные частицы и т.п.). При этом снижение концентрационной поляризации происходит в зависимости от плотности и размера дисперсных частиц. Увеличение проницаемости с ростом турбулизации объясняется уменьшением толщины пограничного слоя и снижения в нем концентрации раствора. Недостаточная турбулизация раствора может приводить к образованию пограничных слоев толщиной 100-300 Мкм. Этот широко применяемый метод турбулизации разделяемого раствора путем увеличения скорости циркулирующего потока приводит к чрезмерному нагреванию раствора и обуславливает необходимость использования дополнительной охлаждающей аппаратуры. Увеличение удельной производительности мембранного аппарата может достигаться с помощью кратковременной подачи обратного тока жидкости в ходе рабочего режима процесса фильтрации. Эффект объясняется «знакопеременным» давлением в рабочей камере аппарата, обеспечивающим освобождение заблокированных входных отверстий пор от некоторой доли забивших их частиц. Использование таких пульсационных режимов позволяет достичь эффекта разрушения порязационного слоя, при этом проницаемость мембран и эффективность разделения повышается с ростом частоты пульсаций. При проведении тупиковой ультрафильтрации воды для регенерации мембраны предложено использовать обратную промывку, осуществляемую в процессе ультрафильтрации подачей в рабочую зону пермеата. При этом стабилизируется работа активного цикла ультрафильтрации. Возможно снижение концентрационной поляризации путем использования концентрирующего действия межмембранного потока, обеспечивающего седиментационный обратный перенос частиц от поверхности мембраны. Перспективным направлением повышения эффективности разделения при использовании ядерных фильтров

считается применение ядерных мембранных перегородок с анизотропной структурой. Большое внимание при решении вопросов интенсификации процесса обращается на использование внешних полей, которые в известной степени определяют взаимодействие компонентов раствора с мембраной. Находят применение методы с использованием ультразвука, однако сложность генерирования звуковых волн в промышленных мембранных аппаратах сдерживает внедрение этих методов. Интенсификация процесса достигается наложением электрического поля и магнитной обработкой разделяемого раствора, что приводит к уменьшению толщины образующейся на мембране гелевой пленки и снижению сопротивления фильтрации. Большое внимание при промышленном использовании ультрафильтрации в пищевых отраслях уделяется процессам регенерации и мойки загрязненных мембран. При ультрафильтрации белковых растворов мойку обычно осуществляют с применением растворов поверхностно-активных веществ и детергенов. В силу специфики пищевых производств и с учетом того, что разделяемые растворы являются хорошей питательной средой для различных микроорганизмов, мойку мембран совмещают с санитарной обработкой мембранного оборудования, которая проводится обычно один раз в смену в соответствии с технологической инструкцией. Таким образом, санитарная обработка преследует две цели: восстановить производительность путем удаления отложений и обеспечить удаление остатков продукта и микробиологическую чистоту рабочей зоны аппарата. Эффективность регенерации мембран в этом случае определяется правильным выбором моющего средства и режимов его применения. Существует большое разнообразие составов растворов, способов регенерации и мойки мембранных аппаратов. Обычно для промышленной эксплуатации мембранного оборудования требуется моечная станция, стоимость которой составляет до 20-25% от общей стоимости установки.

К этому следует прибавить, что моющие системы, особенно ферментной природы, в значительной степени удорожают процесс регенерации. Надо учитывать также, что химическая и биохимическая мойка - довольно продолжительные процессы. Состав моющего средства, режим обработки зависят от вида разделяемых растворов, типа мембранной перегородки и степени загрязненности мембраны. Организация процесса мойки, независимо от характера разделяемого продукта и типа мембраны, осуществляется путем подачи моющего раствора в рабочую зону аппарата и обеспечения его циркуляции под некоторым (меньше рабочего) давлением. Пермеатная зона обрабатывается прошедшим через мембрану под действием перепада давления раствором. Существующие методики и моющие средства, рекомендуемые для санитарной обработки мембранной техники, используемой для разделения молочных продуктов, предусматривают в зависимости от степени восстанавливаемости проницаемости установки после мойки проводят дополнительную обработку рабочей зоны кислотным составом после щелочной мойки. Следует отметить, что практика эксплуатации ультрафильтрационного оборудования свидетельствует, что мойка с использованием поверхностно-активных веществ и детергентов обеспечивает удовлетворительное восстановление проницаемости при ежесменном цикле работы и только через несколько десятков циклов появляются признаки неполного восстановления производительности, что свидетельствует о наличии неудаленных отложений, по-видимому, в поровом пространстве.

Несмотря на то, что в настоящее время накоплен достаточно большой объем эмпирического материала, анализ которого позволяет в большинстве случаев прогнозировать кинетические параметры процесса разделения жидких полидисперсных систем, при технологическом расчете ультрафильтрационного оборудования возникают два основных вопроса:

как быстро снижается поток пермеата в течение одного цикла разделения и как изменяется проницаемость мембран в течение длительного времени. Обычно для их решения применяется тот или иной способ моделирования процессов, происходящих при баромембранном разделении жидких систем. В основе методик разработки теоретического описания процесса обычно находятся модифицированные зависимости из теории фильтрации.

В соответствии с основными положениями Стокса скорость фильтрации жидкостей Q через слой пористого материала толщиной h при малых значениях Re под действием перепада давления ΔP достаточно точно описывается уравнением Дарси:

$$Q = \frac{K \cdot \Delta P}{h \cdot L}$$

(1)

где η - динамическая вязкость жидкости, K - коэффициент проницаемости среды, который должен учитывать все особенности течения, обусловленные свойствами пористой среды.

Все последующие исследования закономерностей фильтрации в рамках применимости закона Дарси, как правило, сводятся к рассмотрению взаимосвязи проницаемости и характеристиками фильтровальной среды или свойствами текущих через них жидкостей, например уравнение Козени-Кармана:

$$K = \frac{e^3}{C \cdot S^2} \quad (2)$$

или зависимость:

$$K = \frac{e \cdot r^2}{8 \cdot \chi} \quad (3)$$

где ε – пористость среды; C – константа формы пор, S – удельная поверхность среды; χ – извилистость. Выражения (2) и (3) идентичны, если средний радиус пор r описывается уравнением:

$$r = \frac{2 \cdot e}{S}$$

Если вместо r в (3) подставить его интегральное значение:

$$r^2 = \frac{1}{e} \int_0^{r_{\max}} r^2 f(r) dr$$

где $f(r)$ - функция распределения объемов пор по радиусам, то выражение для проницаемости примет вид:

$$K = \frac{1}{8 \cdot t} \int_0^{r_{\max}} r^2 f(r) dr \quad (4)$$

Следует отметить, что помимо полученного уравнения (4) не включающего в явном виде множитель ε , большое распространение имеют другие частные формулы, выражающие K через параметры пористой структуры, полученные как экспериментальным путем, так и на основе всевозможных описывающих её моделей. Но при этом всё многообразие подходов [1-3,7,9] объединяется решениями уравнений движения жидкостей при условии, что для малых скоростей течения инерционными членами можно пренебречь. В случае одиночного прямолинейного капилляра такое решение, известное как уравнение Хагена-Пуазейля, можно получить [5] из баланса сил, действующих на жидкость, поскольку при стационарном течении жидкости перепад давления жидкости на входе и выходе из капилляра целиком расходуется на преодоление вязких сил внутреннего трения, определяемых интегрированием по радиусу капилляра уравнения вида:

$$F_t = h \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad (5)$$

где F_t – тангенциальная составляющая силы внутреннего трения, отнесенная к площади соприкосновения частиц; V – локальная скорость жидкости, x - координата, перпендикулярная к направлению скорости движения жидкости

В капилляре при этом реализуется так называемый пуазейлевский параболический профиль скорости течения, отвечающий уравнению (применительно к цилиндрической модели) [6]:

$$V = -\frac{\nabla P}{4h}(r^2 - x^2) \quad (6)$$

Существующая парадигма течения жидкости через пористые среды основана на трех основных допущениях:

1. Сопротивлением течению жидкости из-за изменения сечения пор в сравнении с вязким трением можно пренебречь.

2. Проницаемость пористой среды является только её геометрической характеристикой, независимой от свойств жидкости и поверхности пор.

3. По всему сечению пор распространяется только пуазейлевский профиль течения жидкости.

Это дает основание предполагать, что для течения жидкости при малых числах Рейнольдса потенциал её переноса расходуется только на преодоление сил поверхностного трения в порах. При этом среднее значение скорости течения в порах V_{cp} должно быть в $x \cdot e^{-1}$ раз больше рассчитанного по уравнению (1):

$$V_{cp} = Q \cdot x \cdot e^{-1}$$

(7)

С учетом вышеуказанных допущений и уравнений (4), (5), (6) и (7) полная сила трения F_{mp} на поверхности пор может быть представлена в следующем виде:

$$F_{mp} = \frac{2 \cdot S^2 \cdot F \cdot L \cdot h \cdot x \cdot Q}{e^2}$$

где F – площадь поверхности пористой среды, отнесенная к её объему

Приравнивая F_{mp} к перепаду давления жидкости на границах пористого слоя толщиной L , умноженному на долю от габаритной поверхности, приходящуюся на поры $\Delta P \cdot e \cdot F$ получаем, что

$$Q = \frac{e^3 \cdot \Delta P}{2 \cdot h \cdot x \cdot S^2 \cdot L}$$

т.е. закон Дарси (1), где K находится в соответствии с выражением (2).

Оценивая возможность практического использования этих формул для предварительного расчета проницаемости промышленных мембран, примем во внимание, что при прочих равных условиях величина скорости фильтрации определяется параметрами полупроницаемой мембраны и физико-химическими свойствами разделяемой жидкой системы.

Принято считать, что самой полной характеристикой пористой среды является кривая распределения размеров пор по радиусам [4]. Интегрируя эти кривые в соответствии с (4), можно получать зависимость значений K от радиуса пор, что дало бы возможность количественно оценивать влияние пор с различными размерами на кинетические параметры фильтрации. Однако сравнение проницаемостей, рассчитанных на основе (2) и (4) показывает, что результаты практически всегда имеют значительное расхождение даже для однородных пористых структур. Следовательно определение значений коэффициент проницаемости среды K по уравнениям (2) и (4) для обычных промышленных образцов полимерных и неорганических мембран производить не вполне корректно, эти формулы применимы только для модельных пористых сред.

Из всего многообразия жидких систем наиболее изучены те, у которых дисперсионной средой является вода. При этом есть данные [8,10], доказывающие влияние явлений, происходящих непосредственно у поверхности пор на скорость течения в них воды, обусловленного перепадом давления. Её уменьшение, в сравнении со скоростью пуазейлевского течения, можно объяснить увеличением вязкости,

вызванное ориентированием молекул воды вблизи границы раздела фаз. Это косвенно подтверждается эффектом нарушения структуры воды при температуре выше 65°C , когда её вязкость в капиллярах становится одинаковой со значениями в объеме [8]. Увеличение скорости течения в порах гидрофобной среды обычно связывают со снижением вязкости пристенного слоя воды и граничное условие, при котором скорость жидкости на поверхности равна нулю, заменяют условием течения со скольжением, вводя в уравнение Хагена-Пуазейля соответствующую поправку в виде коэффициента скольжения. Вместе с этим в работе [5] отмечается существование особых плоскостей скольжения, характеризующихся резким изменением вязкости в объеме жидкости на значительном расстоянии от поверхности. Сложность физико-химического состава и соответственно свойств реально используемых, например, в молочной промышленности, жидких систем ставит под сомнение возможность учесть этот фактор введением в уравнение Хагена-Пуазейля или Дарси некоторого среднего значения вязкости [3]. Для случая обратноосмотического баромембранного разделения, например, натуральной молочной сыворотки, вполне возможно наличие в порах мембраны связанной воды. Она по своим физическим свойствам отличается от обычной, то есть свободной. Она может характеризоваться как вязко-пластичная жидкость, обладающая соответствующей сдвиговой прочностью. При возникновении градиента давления, незначительно превышающего некое начальное значение, определяемое этой сдвиговой прочностью, в нанопористых средах вполне может протекать процесс фильтрации, описываемый линейным законом Дарси. С такой точки зрения это можно считать нижней границей применимости линейного закона фильтрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабеньшев С.П. Определение давления в канале баромембранного аппарата [Текст] / С.П. Бабеньшев, Г.А. Витанов, А.Г. Скороходов // Механизация и электрификация сельского хозяйства: сб. науч. тр. № 7 - Ставрополь: СтГАУ 2007. – С. 9-10.
2. Бабеньшев С.П. Расчет радиальной скорости частицы дисперсной фазы в канале баромембранного аппарата со спиралевидным турбулизатором потока [Текст] / С.П. Бабеньшев, Г.А. Витанов, А.Г. Скороходов // Механизация и электрификация сельского хозяйства: сб. науч. тр. № 7 - Ставрополь: СтГАУ 2007. – С. 11-12.
3. Бабеньшев С.П. Особенности формализации описания потока пермеата молочной сыворотки через нанопористую среду [Текст] / С.П. Бабеньшев, И.А. Евдокимов // Хранение и переработка сельхозсырья: сб. науч. тр. № 7 - Ставрополь: СевКавГТУ 2008. – С. 37-39.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг. М.: Мир, 1970 - 120с.
5. Девиен М. Течения и теплообмен разреженных газов [Текст] / М. Девиен. М.: Изд. иностр. лит., 1962 - 346с.
6. Слезкин Н.А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости [Текст] / Н.А. Слезкин. М.: Гостехиздат, 1955 - 530с.
7. Хаппель Дж., Бренер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса [Текст] / Дж. Хаппель, Г. Бренер. М.: Мир, 1976 - 380с.
8. Чураев Н.В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах [Текст] / Н.В. Чураев. М.: Химия, 1990 - 452с.
9. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды [Текст] / А.Э. Шейдеггер. М.: ГНТИНЛ, 1960 - 348с..
10. Churaev N.V., Sobolev V.D., Zorin Z.M. Measurement of viscosity of liquids in quartz capillaries // Spec. Discuss. Faraday Soc. N.Y.-L.: Acad. press, 1971. P. 213.