
С.И. ЛАЗАРЕВ

**Расчет
электробаромембранных
аппаратов**

◆ Издательство ТГТУ ◆

УДК 66.081
ББК Л113.91-05
Л171

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой "Компьютерное и математическое моделирование"
ТГУ им. Г.Р. Державина
А.А. Арзамасцев

Доктор технических наук, профессор кафедры
"Теория машин, механизмов и детали машин" ТГТУ
Г.С. Баронин

Лазарев, С.И.

Л171 Расчет электробаромембранных аппаратов : монография /
С.И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 80 с. –
100 экз. – ISBN 978-5-8265-0631-8.

Приведены методы расчета баромембранных и электробаромембранных аппаратов.

Предназначена для специалистов, занимающихся исследованиями расчета и проектирования электробаромембранных аппаратов.

УДК 66.081
ББК Л113.91-05

ISBN 978-5-8265-0631-8

© ГОУ ВПО "Тамбовский государственный
технический университет" (ТГТУ), 2007

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет"

С.И. Лазарев

**Расчет
электробаромембранных
аппаратов**

Рекомендовано Научно-техническим советом ТГТУ
в качестве монографии



ТАМБОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ
2007

Научное издание

ЛАЗАРЕВ Сергей Иванович

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

Монография

Редактор З.Г. Чернова

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Корректор О.М. Ярцева

Подписано в печать 03.10.2007.

Формат 60 × 84/16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 615

Издательско-полиграфический центр

Тамбовского государственного технического университета

392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время требуется внедрение в процесс производства высокоэффективных методов очистки и концентрирования растворов, позволяющих свести затраты энергии к термодинамически минимальной. Такими методами являются также мембранные методы, которые обладают малой металлоемкостью, высокой компактностью оборудования, безреагентностью, экологичностью и простотой конструктивного оформления. Кроме того, мембранные методы позволяют высоко концентрировать растворы, получать особо чистые вещества из промышленных растворов и стоков и дифференцированно выделять вещества из многокомпонентных систем.

В данной работе разработаны математические модели для баромембранных и электробаромембранных процессов, позволяющие рассчитывать изменения концентрации растворенного вещества и объемные расходы растворителя по трактам пермеата и ретентата.

Однако применение электробаромембранных методов в процессах очистки, концентрирования, дифференцированного выделения ионов из многокомпонентных систем сталкивается с рядом существенных проблем:

- отсутствием надежной теоретической базы, позволяющей оценивать и прогнозировать механизм разделения и показатели количественного и качественного характера в широкой области изменения концентрации, температуры, давления, плотности тока, вида мембраны и растворенного вещества;
- нет надежных методов математического описания кинетики массопереноса с учетом важнейших экспериментальных кинетических параметров, позволяющих рассчитывать концентрации растворенного вещества и объем растворителя, в зависимости от времени;
- отсутствием инженерных методик расчета баромембранных и электробаромембранных аппаратов и установок, позволяющих определять основные размеры аппарата и установок, а также основные режимные параметры ведения мембранного процесса;
- нет промышленных электробаромембранных аппаратов и установок, а также технологических схем, позволяющих глубоко очищать и концентрировать промышленные растворы, дифференцированно выделять ионы из многокомпонентных систем и получать особо чистые вещества.

1. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

1.1. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Выделение и получение веществ в мембранных процессах является результатом различия в скорости переноса химических элементов и веществ через мембрану. Скорость переноса и, следовательно, величина потока поточно-диффузионного механизма, основанного на сорбционно-ситьевом эффекте [1 – 7], определяется движущей силой или энергией, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей компонентов смеси, которая также зависит от подвижности компонентов (молекул, ионов) и их концентрации на поверхности раздела фаз.

Основными движущими силами, которые вызывают поток растворителя и растворенного вещества в электромембранных и баромембранных процессах, являются градиент давления, разница электрического потенциала и концентрации. Разность давления между двумя фазами, разделенными мембраной, вызывает конвективный поток растворителя и растворенного вещества, который присущ микрофильтрации, ультрафильтрации, обратному осмосу, электромикрофильтрации, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации.

Разница концентраций, когда два раствора разной концентрации разделены полупроницаемой мембраной, вызывает диффузионный поток растворенного вещества и осмотический поток растворителя. Эти явления присущи электробаромембранным и баромембранным процессам.

Разница электрического потенциала, когда к системе мембрана-раствор подведено внешнее электрическое поле, вызывает миграционный поток растворенного вещества и электроосмотический поток растворителя. Эти процессы переноса присущи электромикрофильтрации, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации.

В электробаромембранных процессах побуждающие силы могут быть взаимозависимыми и тем самым обуславливать новые эффекты. Так, вследствие разной электропроводности раствора, подложки, электрода и мембраны возникает тепловой поток, вызванный градиентом потенциала (ΔE), который называют эффектом Дюфура. Тепловой поток может обуславливаться и градиентом давления. Поток, вызванный градиентом давления, называется термомеханическим эффектом. Часто мембранные процессы работают и в температурных режимах, т.е. возникает градиент температуры. Поток веществ, вызванный температурным градиентом, называется эффектом Соре.

В электробаромембранных и баромембранных процессах могут наблюдаться и другие потоки. Если к процессу, протекающему под действием разности потенциала приложить избыточное давление, то содержащаяся в порах жидкость будет принудительно проникать через мембрану. Поскольку эта жидкость несет электрический заряд, ее перемещение приводит к образованию разницы электрического потенциала, называемого потенциалом потока. Потенциал потока обуславливает два эффекта: во-первых, действует на жидкость, содержащуюся в порах, частично ослабляя эффект давления и ослабляя поток; во-вторых, ускоряет ионы того же знака и постоянные заряды мембраны и тормозит ионы противоположного направления таким образом, что и те, и другие, несмотря на их разницу концентрации, переносят эквивалентные количества электрического заряда.

В обобщенном виде молекулярные явления, наблюдаемые в электро-баромембранных и баромембранных процессах, можно представить циклом явлений переноса в мембранах (рис. 1.1).

Для математического описания явлений переноса через мембрану принят феноменологический подход (теория), основанный на термодинамике необратимых (неравновесных) процессов. Феноменологическая теория – это теория, которая не достаточно полно рассматривает внутренние механизмы переноса. Зато она создает весьма эффективную теоретическую базу для рассмотрения факторов, участвующих в процессе переноса вещества через мембрану [8].

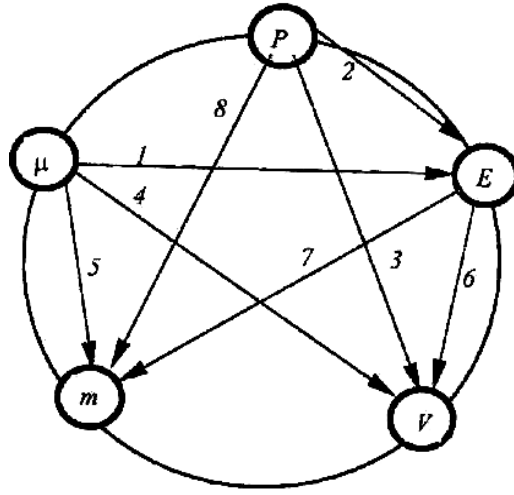


Рис. 1.1. Явления переноса в электробаромембранных процессах:
 1 – мембранный потенциал; 2 – потенциал потока; 3 – конвективный поток растворителя (водопроницаемость); 4 – осмос; 5 – диффузия; 6 – электроосмос; 7 – миграционный поток; 8 – конвективный поток растворенного вещества

Феноменологическая теория описывается феноменологическим уравнением, пропорционально связывающим поток с сопряженной силой. Общее феноменологическое уравнение имеет вид

$$J_i = L_{i1} X_1 + L_{i2} X_2 + \dots + L_{in} X_n = \sum_i^k L_{ik} X_k, \quad (1.1)$$

где выполняется теорема Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (1.2)$$

Закон возникновения энтропии требует, чтобы

$$\sum_i^n L_{ik} X_k > 0. \quad (1.3)$$

Феноменологические отношения между различными явлениями, наблюдаемыми в электробаромембранных процессах, пропорционально связаны с сопряженными силами. Это отношение можно представить в виде табл. 1.1.

Математическое моделирование в электробаромембранных и баромембранных процессах, необходимое для выбора оптимальных размеров конструкций мембранных аппаратов [9 – 25], затруднено наличием нескольких видов переноса, большим числом камер разделения в мембранных аппаратах и нестационарностью проведения процесса разделения.

В ранее предложенных моделях [24, 26 – 30] рассматривались, в основном, узкоспециализированные и частные задачи для стационарных режимов [24, 28 – 45]. Для описания явлений массопереноса в каждой из фаз используются различные физические теории и соответствующие базовые уравнения Нерста–Планка, Навье–Стокса, неразрывности потока, уравнения, вытекающие из модели растворения, – диффузии термодинамики необратимых процессов и др. При этом используются граничные условия 1-го и 2-го рода, а для описания переноса в мембранах используются концепции гомогенного и гетерогенного их строения. На основе этих уравнений получают математические модели, устанавливающие взаимосвязь между отдельными параметрами переноса в элементарных мембранных ячейках.

Более целесообразным представляется разрабатывать модели массопереноса для многокамерных аппаратов и установок, состоящие из балансных соотношений для каждой камеры аппарата и кинетических характеристик процессов. По этому принципу предполагается разработать математические модели массопереноса для многокамерных электробаромембранных аппаратов.

1.1. Феноменологические отношения между потоками и сопряженными силами

Феноменологическое отношение	Поток вещества	Движущая сила	Кинетический коэффициент
1	2	3	4
$m_{\text{диф}} = \frac{m_d}{\delta} (C_{\text{пен}} - C_{\text{пер}})$	$m_{\text{диф}}$	ΔC	P_d
$m_{\text{кон}} = K_k V_k C_k$	$m_{\text{кон}}$	ΔP	K_k
$m_{\text{тигр}} = \frac{i\eta}{F}$	$m_{\text{тигр}}$	i	t
$m_{\text{эл. кин}} = k_{\text{эл. кин}} v_{\text{эл. кин}} C_{\text{эл. кин}}$	$m_{\text{эл. кин}}$	ξ	$K_{\text{эл. кин}}$

$V_{\text{кон}} = \alpha \Delta P$	$V_{\text{кон}}$	ΔP	α
$V_{\text{ос}} = \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (C_{\text{пен}} - C_{\text{пер}})$	$V_{\text{ос}}$	ΔC	$P_{\text{ос}}$
$V_{\text{э}} = P_{\text{эос}} i \eta$	$V_{\text{эос}}$	$m_{\text{тигр}}$	$P_{\text{эос}}$
$V_{\text{эл. кин}} = \frac{\xi \varepsilon i}{4 \Pi \eta \chi}$	$V_{\text{эл. кин}}$	ξ	ε

При разработке математических моделей массопереноса массоперенос по растворенному веществу складывается из следующих потоков [8]: диффузионного $m_{i \text{ диф}}$, конвективного $m_{i \text{ конв}}$, миграционного $m_{i \text{ мигр}}$ и электрокинетического $m_{i \text{ эл. кин}}$, а по растворителю – из конвективного $v_{\text{конв}}$, осмотического $v_{\text{ос}}$, электрокинетического $v_{i \text{ эл. кин}}$ и электроосмотического $v_{\text{эос}}$ потоков (микротоки учитываются в модели через коэффициент задерживания и водопроницаемость):

$$\Sigma M_i = m_{i \text{ диф}} + m_{i \text{ конв}} + m_{i \text{ мигр}} + m_{i \text{ эл. кин}}, \quad (1.4)$$

$$\Sigma V = V_{\text{конв}} + V_{\text{ос}} + V_{\text{эос}} + V_{i \text{ эл. кин}}. \quad (1.5)$$

Целесообразным предполагается рассмотреть взаимосвязь между кинетикой массопереноса в ЭБМС через кинетические характеристики. Рассмотренные взаимосвязи явлений массопереноса на уровне сопряженных уравнений электроосмоса, приведенные в работах [46, 47], из-за громоздкости и их сложности являются достаточно проблематичными. Представляется целесообразным разделить эти уравнения и рассматривать кинетику массопереноса, а затем ее корректировать с учетом изменения кинетических характеристик в зависимости от концентрации и температуры разделяемого раствора. На рис. 1.2 представлена взаимосвязь математической модели массопереноса с кинетическими характеристиками.

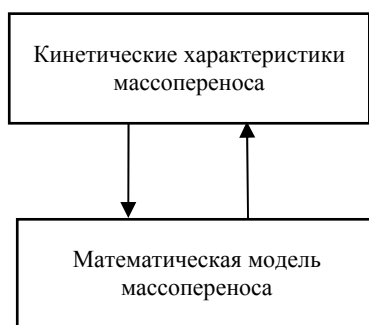


Рис. 1.2. Взаимосвязь математических моделей массопереноса с кинетическими характеристиками в баромембранных и электробаромембранных процессах

Численную реализацию разрабатываемых математических моделей массопереноса в электробаромембранных и баромембранных процессах осуществляют при наличии кинетических характеристик и их зависимости от режимных параметров процесса, полученных в ранее проведенных экспериментальных исследованиях [48 – 52].

1.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫХ ПРОЦЕССАХ

Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что на кинетику массопереноса большое влияние оказывают рабочие параметры процесса ультрафильтрации, электроультрафильтрации, обратного осмоса и электроосмофильтрации и сопутствующие им явления. К числу рабочих параметров ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессов относят давление, напряжения электрического поля, температуру раствора, гидродинамические условия и состав разделяемого раствора.

Давление

Давление, являясь движущей силой процесса ультрафильтрации, электроультрафильтрации, обратного осмоса и электроосмофильтрации, воздействует на их кинетические параметры, которые в конечном итоге определяют качество и производительность разделения.

Давление изменяет водопроницаемость. В работах ряда авторов [26, 27, 53, 54] отмечается, что при разделении водных растворов неорганических веществ методом обратного осмоса водопроницаемость с ростом давления увеличивается. В процессе электроосмофильтрации [28] повышение давления также способствует возрастанию водопроницаемости. Другим параметром, определяющим эффективность разделения, является коэффициент задерживания. В работе [28] говорится, что при электроосмофильтрационном разделении растворов неорганических веществ коэффициент задерживания на прикатодной мембране возрастает с повышением давления. Уменьшение и постоянство коэффициента задерживания с возрастанием давления наблюдалось при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ [26].

Исходя из разнообразия форм зависимости коэффициента задерживания от давления [26 – 28], следует отметить, что для более надежных результатов коэффициент задерживания определяют экспериментально в зависимости от давления.

Напряжения электрического поля

Напряжения электрического поля в электродных процессах характеризуются плотностью тока. В работах по электроосмофилтрации [26, 28, 29] отмечается, что при разделении растворов неорганических веществ коэффициент задерживания с повышением плотности тока изменяется, она либо уменьшается или возрастает по сложной зависимости, либо остается без изменения.

Водопроницаемость (удельная производительность) в зависимости от плотности тока при электроосмофилтрации изменяется различно [24, 28]. При исследовании плотности тока на удельную производительность в процессе электроосмофилтрации дистиллированной воды [24] обнаружено снижение удельной производительности как на прикатодных мембранах, так и на прианодных. Иной характер носит зависимость удельной производительности от плотности тока при электроосмофилтрационном разделении водных растворов солей CaCl, NaCl [28], где удельная производительность в диапазоне плотностей тока 0...50 А/м² не изменяется.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные по электроосмофилтрации водных растворов органических соединений. Поэтому исследования влияния величины плотности тока на процесс электроосмофилтрационного разделения водных растворов органических веществ представляют интерес как в практическом, так и в теоретическом плане.

Температурные условия процесса также влияют на явления переноса. Так, в монографии [55] отмечается повышение водопроницаемости в процессе обратного осмоса и ультрафилтрации на 2,8 % с ростом температуры на 1 °С.

Всесторонне рассмотрены вопросы влияния температуры на характеристики ацетилцеллюлозных мембран в монографии [26], где отмечается, что водопроницаемость мембран, в зависимости от температуры, изменяется по экспоненциальному уравнению (аналогичному уравнению Аррениуса)

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.6)$$

где G_0 – водопроницаемость по воде; E – энергия активации протекания жидкости через мембрану; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора.

Отмечено также, что температура, при которой мембрана имеет максимальную водопроницаемость, зависит от концентрации электролита в растворе.

Повышение водопроницаемости на ацетилцеллюлозной мембране в процессе обратного осмоса при увеличении температуры до 50 °С наблюдалось и в работах [18, 26, 27, 53, 54]. В работах [26, 27, 53], в зависимости от природы растворенного вещества, прослеживается различный характер зависимости коэффициента задерживания от температуры в процессе обратного осмоса. Ввиду отсутствия обобщенных уравнений, описывающих зависимости кинетических характеристик массопереноса в обратноосмотических и электроосмофилтрационных процессах от температуры, приходится эти зависимости выявлять для конкретных условий экспериментально. Кинетика массопереноса в процессе обратного осмоса и электроосмофилтрации во многом определяется и гидродинамическими условиями в аппарате.

Влияние скорости течения раствора в мембранном канале на коэффициент задерживания в процессе обратного осмоса рассматривалось многими исследователями (например, в работах [56 – 60]). Так, в работе [56] отмечается, что с понижением скорости течения раствора в мембранном канале развивается концентрационная поляризация на границе мембрана-раствор.

Скорость течения раствора влияет на концентрационную поляризацию и в электромембранных процессах [55, 61]. В работе [55] отмечено, что быстрое течение раствора вдоль поверхности мембраны приводит к хорошему перемешиванию его.

Рассмотренное влияние скорости течения раствора в работах [26, 55 – 57] на водопроницаемость и коэффициент задерживания отражает картину с растворами неорганического характера для процесса обратного осмоса и электродиализа. Что же касается влияния скорости течения на кинетические параметры при разделении водных растворов органических веществ, то работ, посвященных этим вопросам, крайне мало, в то время как знание этих зависимостей крайне необходимо для выбора оптимальных режимов работы баромембранных аппаратов, а также для разработки математических моделей и инженерных методов расчета.

Состав раствора

Компонентный состав раствора оказывает влияние на кинетические параметры разделения и зависит от природы растворенного вещества, растворителя и вида добавки, находящейся в растворе. К примеру, в работах [26, 27] отмечается, что одна и та же ацетилцеллюлозная мембрана имеет коэффициент задерживания по сахарозе – 100 %, по хлористому натрию – 95 %, по глицерину – 80 %, по изопропанолу – 40 %, по фенолу – нулевую или отрицательную.

Своеобразное влияние оказывают на процесс массопереноса при разделении ультрафилтрацией, электроультрафилтрацией, обратным осмосом и электроосмофилтрацией растворов – добавки. К особому виду добавок относится и вынужденное изменение pH раствора, который влияет на многие параметры и особенно на водопроницаемость и коэффициент задерживания.

При проектировании как отдельных электромембранных и баромембранных аппаратов, так и систем в целом, необходимо учитывать влияние этих факторов на процесс разделения.

Сопутствующие явления

Из сопутствующих явлений, присущих обратноосмотическому и электроосмофилтрационному разделению растворов, следует выделить концентрационную поляризацию, гелеобразование, осадкообразование и изменение структуры мембраны, тепловыделение, газообразование и реакции на электродах.

Концентрационная поляризация в ультрафилтрационном, электроультрафилтрационном, обратноосмотическом и электроосмофилтрационном разделении оценивается величиной, называемой уровнем концентрационной поляризации:

$$\Gamma = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (1.7)$$

где \bar{C} – концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны; C – концентрация растворенного вещества в растворе.

В работах [26, 27, 53, 56, 61, 62, 64 – 68] отмечается, что в процессе обратного осмоса величина концентрационной поляризации всегда больше единицы и является отрицательным фактором, поскольку она вызывает повышение концентрации растворенных веществ около поверхности мембраны. Это обстоятельство обуславливает рост концентрации растворенного вещества в пермеате и создает возможность образования осадков на поверхности мембраны. Также следует отметить, что концентрационная поляризация повышает осмотическое давление и снижает движущую силу процесса, а это ведет к уменьшению производительности разделения [11].

В ряде работ [17, 69, 70] констатируются факты, согласно которым при разделении растворов концентрационная поляризация вызывает набухание полимера, изменение структуры, а это вызывает уменьшение водопроницаемости.

Несмотря на многочисленные оценки влияния концентрационной поляризации на тот или иной процесс, следует заметить, что при разработке конкретного процесса обратного осмоса или электроосмофльтрации необходима экспериментальная проверка этих оценок.

Осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны в процессе эксплуатации оказывают существенное влияние на изменение кинетики и технологических параметров ультрафильтрационного, электроультрафильтрационного, обратноосмотического и электроосмофльтрационного разделения растворов.

Влияние осадкообразования в ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофльтрационных процессах на кинетические и технологические параметры проявляется через ряд явлений [11, 56]. Любые отложения на поверхности мембраны увеличивают ее гидравлическое сопротивление, что, соответственно, уменьшает водопроницаемость мембраны. При осадкообразовании на поверхности мембраны в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, что вызывает снижение водопроницаемости и коэффициента задерживания.

Как известно, все полимерные материалы подвержены старению, т.е. постепенно в их структуре образуются необратимые изменения. То же самое происходит и с полимерными мембранами. Изменения структурных свойств в ацетилцеллюлозных мембранах связаны с уменьшением количества ацетильных групп в полимере [56]. Мембраны из ароматического полиамида значительно более стойкие к агрессивным средам. Изменяют свойства полиамидных мембран: хлор, озон и диметилформальдегид.

Следует отметить, что и осадкообразование в некоторых случаях вызывает структурные изменения мембран – набухаемость [56, 71], пластификацию и гидрофобизацию [69].

В противовес этим сведениям следует отметить, что осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны не всегда являются отрицательным явлением, а иногда специально вызывают эти явления [45, 71 – 74], чтобы повысить эффективность процесса. Поэтому вопросы осадкообразования и изменения структурных свойств мембраны сводятся к определению таких условий, при которых мембрана эффективно работала бы продолжительное время.

Тепловыделение – это сопутствующее явление, присущее мембранным процессам, протекающим под действием или при содействии электрического поля [47, 75 – 80].

В процессе электроультрафльтрации, электроосмофльтрации часть электрической энергии расходуется на нагрев мембраны, подложки и раствора и на токи утечки. Из-за разной электропроводности мембраны, подложки и раствора они могут нагреваться до различных температур, т.е. в процессе электроультрафльтрации, электроосмофльтрации кроме массопереноса будет еще наблюдаться и теплоперенос. Соответственно, теплоперенос может оказывать существенное влияние и на массоперенос. Тепловыделения мембраны и раствора могут быть существенными и привести к значительному разогреву мембраны, что повлечет за собой выход мембраны из строя.

Однако в отечественной и зарубежной практике исследований по вопросам теплопереноса в электроультрафильтрационных, электроосмофльтрационных процессах нет. Нет и инженерной методики расчета массопереноса в электробаромембранных процессах с учетом теплопереноса.

Газообразование и реакции на электродах в электромембранных процессах являются следствием протекания электрического тока [24, 45, 55, 78]. В процессе электроосмофльтрации, как отмечается в работе [81], газообразование влияет на проницаемость мембран. Снижение проницаемости происходит за счет разложения воды, в результате чего образуются ионы гидроксония и ионы гидроксила. Они проходят через поры мембраны и разряжаются, при этом происходит образование газа в поре мембраны [78] и на поверхности электрода (мембрана лежит на электроде).

Реакции на электродах носят восстановительный и окислительный характер. Так, реакция выделения водорода на катоде протекает без изменения структуры электрода [55]. Реакция окисления на железном аноде приводит к разрушению его структуры.

На электродах в процессе электроультрафльтрации и электроосмофльтрации могут протекать реакции и иного характера, приводящие к подщелачиванию и подкислению раствора, что влечет за собой осадкообразование на мембранах [26].

Реакции на электродах могут носить не только отрицательный характер. Так, в работе по мембранному электролизу [45] отмечается применение его для различных целей (получение каустической соды, гидроксида калия и т.д.).

В целом, следует заметить, что влияние газообразования и электродных реакций на кинетику переноса при электроультрафильтрационном и электроосмофльтрационном разделении растворов органических веществ требует также исследований.

1.3. МЕТОДЫ СТАБИЛИЗАЦИИ РАБОТЫ МЕМБРАН И ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ УСТАНОВОК

Предварительная очистка исходных растворов

Проблемы, возникающие из-за загрязнения мембран, стали осознаваться сравнительно недавно, после накопления практических результатов по эксплуатации мембранных установок [26, 27, 53, 56, 62, 82]. Вполне ясно, что срок службы мембран, в первую очередь, определяется тем, насколько эффективно проведена предварительная обработка исходного раствора перед подачей его в мембранный аппарат. При работе на неочищенных растворах мембранный аппарат может выйти из строя в течение нескольких дней и даже часов.

Среди загрязнителей большой вклад в загрязнение мембран вносят частицы размером порядка десятка долей микрометра и меньше, более крупные выносятся обычно из аппарата с потоком концентрируемого раствора, а в некоторых случаях накапливаются в канале и оказывают влияние на разделительные характеристики мембран. Загрязнение мембран является итогом действия множества причин: концентрации частиц и их размера, наличия у них заряда, значений коэффициентов диффузии в растворе, содержания в растворе растворенных веществ как органических, так и неорганических, величины pH, удельной производительности мембраны, величины и знака заряда мембраны, условий проведения процесса разделения – давления, температуры, скорости течения раствора в межмембранном канале. Для того чтобы количественно описать или оценить влияние каждого из указанных факторов, необходимы экспериментальные исследования.

Продолжительная работа мембранных установок при разделении водных растворов требует регенерации мембран. Методы регенерации полупроницаемых мембран можно разделить на четыре группы: механические, гидромеханические, химические и физические способы.

Механическая очистка заключается в воздействии на поверхность мембраны с помощью мыльной швабры, губки и т.п. Способ этот весьма эффективен, но применим обычно в аппаратах с трубчатыми мембранными элементами.

Гидромеханическая очистка заключается в воздействии на мембрану пульсирующим потоком, промывку напорного канала газо-жидкостной эмульсией, обратную продувку мембраны сжатым воздухом или обратную промывку пермеатом. К гидродинамическим методам относится и метод, заключающийся в резком сбрасывании давления в мембранном аппарате.

Химическая очистка включает в себя промывку аппарата различными реактивами, состав которых определяется природой веществ, образующих осадок на поверхности мембраны. Этот метод сравнительно дорог, сопряжен с расходом химических реагентов и загрязнением промышленных стоков. Его использование в некоторых случаях сокращает срок службы мембран.

Физическая очистка происходит при воздействии на мембрану полей различной природы (электрических, электромагнитных, магнитных и ультразвуковых). Физическую очистку можно проводить в процессе эксплуатации мембранного аппарата без его остановки, которая необходима при химической, механической и, в большинстве случаев, при гидромеханической очистке. Этот метод содержит весьма интересное и перспективное научное направление.

Для стабилизации работы мембранных установок большой интерес представляют и нетривиальные способы очистки поверхности мембраны: периодические сбрасывания давления, обращения потока, замыкания потока по тракту ретентата. Периодическое сбрасывание давления вызывает осмотический поток со стороны пермеата, благодаря которому загрязнения отслаиваются от поверхности мембраны. При периодическом обращении потока разделяемый раствор попеременно вводится то с одной стороны аппарата, то с другой. Это обеспечивает дополнительную турбулентность, а кроме того, зона с высокими концентрациями растворенных веществ перемещается по длине аппарата. Замыкания потока по тракту ретентата приводят к разрушению гелеобразования и концентрационной поляризации.

Стабилизации работы мембран и мембранных установок направлены на поиск таких условий проведения электробаромембранных процессов, которые сводили бы к минимуму образование осадков на мембранах. Здесь интересными являются следующие направления: изучение влияния режимных параметров (скорости течения раствора, давления и температуры); воздействие на мембрану различных полей, например электрического поля; модификация поверхности мембран; разработка оптимальных конструкций аппарата.

Снижение концентрационной поляризации и гелеобразования в электробаромембранных процессах

Концентрационная поляризация и гелеобразование способствуют загрязнению мембран и выходу мембранных установок из строя [11, 26, 27, 47, 53, 62, 83]. Увеличение концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны при концентрационной поляризации снижает коэффициент задерживания и удельную производительность мембран. При гелеобразовании на поверхности мембраны образуется слой геля, что влечет за собой изменение селективных и проницаемых свойств мембраны.

Анализ литературных данных позволил разделить методы снижения концентрационной поляризации на две группы. Первая группа связана с интенсификацией массоотдачи от поверхности мембраны в ядро потока разделяемого раствора, что позволяет эффективно снизить концентрацию растворенных веществ у поверхности мембраны. Вторая группа предполагает использование мембран с низкой проницаемостью, при которой концентрационная поляризация и гелеобразование не достигают значительных величин.

Способами интенсивного воздействия на концентрационную поляризацию являются перемешивание раствора, повышение температуры, изменение конфигурации межмембранных каналов и воздействие на мембрану физическими полями различной природы. В первом случае наиболее простым является увеличение скорости разделяемого раствора в межмембранном канале. При повышении температуры разделяемого раствора разрушаются примембранные пограничные слои, возрастает подвижность ионов, что ведет к снижению явления концентрационной поляризации.

Также возможны методы воздействия на концентрационную поляризацию, связанные с применением электрических, магнитных и акустических полей. Так, например, известно, что при электродиализе в скрещенных электрическом и магнит-

ном полях возникает движение электролита, снижающее концентрационную поляризацию [84]. Однако ввиду их недостаточной изученности применительно к баромембранным процессам они пока не нашли широкого применения.

Большой интерес представляют также нетрадиционные способы снижения концентрационной поляризации: вибрация мембраны, пульсация разделяемого раствора, обращение потока и т.д. Эти методы обеспечивают дополнительную турбулентность и перемешивание разделяемого раствора.

Итак, при концентрационной поляризации и гелеобразовании необходимо учитывать реальную обстановку в мембранном аппарате и искать такие условия проведения электромембранных и баромембранных процессов, которые сводили бы к минимуму отрицательное действие этих явлений [83 – 95].

Разработка электробаромембранных аппаратов

Определяющей проблемой при реализации электромембранных и баромембранных процессов является разработка гибких конструкций мембранных аппаратов, в максимальной степени отвечающая задачам и условиям проведения процесса разделения.

Наиболее перспективными конструкциями баромембранных аппаратов являются конструкции аппаратов с плоскими и трубчатыми разделительными элементами. Аппараты с плоскими мембранными элементами выпускают в различных модификациях: корпусные и бескорпусные, с центральным и периферийным выводами, с общим отводом и с раздельным, т.е. отдельно от каждого элемента. Для элементов данного типа положительной особенностью является простота конструктивных решений. Устройство аппаратов с трубчатыми мембранными элементами определяется конструкцией комплектующих их мембранных элементов. Трубчатый мембранный элемент состоит из мембраны и дренажного каркаса. Каркас изготавливают из трубки, являющейся опорой для мембранного элемента и обеспечивающей отвод пермеата, и микропористой подложки, исключающей вдавливание мембраны в дренажные каналы трубки под воздействием давления разделяемой смеси. Различают трубчатые мембранные элементы с мембраной внутри, снаружи трубки и с комбинированным ее расположением. Предпочтение отдают элементам с мембраной внутри трубки. Преимуществами трубчатых разделительных элементов являются простота и малая материалоемкость.

Общим существенным недостатком конструкций мембранных аппаратов с плоскими и трубчатыми элементами является отсутствие возможности наложения на систему мембрана-раствор физических полей различной природы, например электрического постоянного поля. В результате этого невозможно отделение неэлектролита от электролита, выделение веществ из промышленных и сточных вод, дифференцированного выделения ионов и получения особо чистых веществ. Так, в процессах, работающих под давлением в многокомпонентных системах ионы, проходят через мембрану практически в эквимолекулярных соотношениях. К сожалению, невозможно на промышленном уровне решить эти проблемы из-за отсутствия электробаромембранных аппаратов промышленного типа [82].

Из вышеизложенного предполагается разработать многокамерные электробаромембранные аппараты промышленного образца. Разрабатываемые электробаромембранные аппараты целесообразнее из технологических и конструктивных целей представлять в виде последовательно соединенных камер разделения. Камеры разделения должны образовываться из торцевых и биполярных электродов. Биполярный электрод предполагается представить в виде нескольких элементов – средней части для отвода пермеата и двух пористых электродов (анода и катода). В качестве анода и катода целесообразнее использовать микропористую нержавеющую сталь марки X18N15-ПМ, X18N15-МП, ППТМ-ПМ, ПНПИТ, Н-МП, ЛПН-ПМ с порозностью 20...45 %, а также микропористый никель и титан. На средней части с одной стороны располагают анод, а с другой – катод и соединяют между собой коррозионно-стойкой шпилькой. В средней части предполагаются переточное отверстие для перетекания раствора из одной камеры разделения в другую и отверстия для отвода прикатодного и прианодного пермеата.

Утилизация ретентата и пермеата электробаромембранных установок

Наряду с вопросом предварительной очистки сточных вод перед баромембранной обработкой стоит задача утилизации ретентата мембранных установок. Наиболее распространенным методом утилизации ретентата мембранного разделения водных растворов, содержащих неорганические вещества, является выпаривание. Так, в работе [82] сообщается, что в Норвегии с 1976 г. работает установка производительностью 14 м³/кг, предназначенная для концентрирования отработанного сульфитного щелока. В процессе обратноосмотического разделения одна половина ретентата с концентрацией растворенных веществ до 12...50 % направляется на доупаривание, а другая возвращается на рециркуляцию.

В работе [82] приводятся и другие методы утилизации ретентата обратноосмотических установок – это кристаллизация и электролиз. Так, из шахтных вод с содержанием до 5 кг/м³ извлекается до 95 % пресной воды и получают пригодные для использования продукты. В ретентате растворяют дополнительно хлорид натрия, а затем в кристаллизаторе при охлаждении выделяют сульфат натрия. Маточный раствор от сульфатов очищается в диализаторах. Часть раствора поступает в гранулятор для получения кристаллического NaCl. Из другой части рассола электролитически получают раствор едкого натра, а также газообразный хлор и водород, из которых затем синтезом получают соляную кислоту.

В работе [82] рассмотрен способ использования обратного осмоса и кристаллизации для извлечения сульфата и карбоната кальция в виде твердой фазы из растворов. Сточная вода, проходя нагреватель, при определенной температуре подается в обратноосмотический аппарат. Из ретентата, поступившего в кристаллизатор, при снижении температуры растворенные вещества выпадают в осадок. Этот способ прошел испытания, которые показали, что можно получать пермеат, практически свободный от растворенного вещества, а растворенные вещества – в виде твердого продукта.

При использовании мембранных процессов в работе [82] описана замкнутая схема очистки сточных вод, установки нанесения алюминиевых покрытий. В этом методе ретентат обратноосмотической установки возвращается в электролитическую ванну. Эксплуатация технологического оборудования по этому методу в течение пяти тысяч часов не выявила изменений параметров процесса. Применение обратного осмоса при создании безотходной технологии в гальваническом производстве достаточно распространено. По этому методу ретентат мембранных методов возвращается в электролитическую ванну.

Эта технология реализована на ряде предприятий, в гальванических процессах хромирования, никель-кобальтового осаждения и цианистого серебрения.

Приведенные примеры не являются единичными [56, 62, 82], однако рассмотренные примеры приведены при разделении водных растворов, содержащих неорганические вещества, что касается их перенесения на водные растворы органических веществ, здесь имеются свои трудности. Так, часто сточные воды содержат органические вещества, сильно различающиеся по физико-химическим свойствам, по размеру, по заряду или по той и другой характеристике одновременно.

Для дальнейшего концентрирования ретентата мембранных установок целесообразнее применять процессы, основанные на различных температурах кипения, – это ректификационные колонны, роторно-пленочные испарители и выпарные аппараты. Эти аппараты, совмещенные с баромембранными процессами, обладают рядом преимуществ:

1. Позволяют концентрировать растворы с более низкой концентрацией органических веществ в ретентате, что дает возможность увеличить поток обрабатываемого раствора через баромембранную установку.

2. Концентрирование ретентата до невысоких концентраций органических веществ позволяет увеличить качество мембранного разделения, так как уменьшается концентрационная поляризация и увеличивается период работоспособности мембраны.

Наиболее перспективным направлением при обработке промышленных растворов, содержащих органические вещества, является совмещение биологической обработки с баромембранными методами – биобаромембранная технология, которая обладает следующими положительными моментами:

1. Не задерживаемые органические вещества баромембранной очисткой усваиваются биологической системой.
2. Медленно усваиваемые организмами биологической системы вещества задерживаются мембраной, что увеличивает время контакта без повышения объема жидкости в оборудовании.
3. Малая скорость обработки в биосистеме не имеет большого значения в биобаромембранной технологии.

В качестве дополнительной обработки пермеата мембранных установок используют активированный уголь. При этом нужно учитывать следующие соображения:

1. Малые молекулы, различающиеся по липофильности в баромем-бранных процессах, разделяются с высокой скоростью и низким рабочим давлением.

2. При использовании этой технологии поток пермеата можно разделить на несколько молекул с одинаковой липофильностью, но с различной степенью их к ионизации.

3. Для эффективного использования активированного угля можно организовать поточный процесс с последовательным включением устройств.

4. При специальной организации процесса с активированным углем можно получать пермеат, практически не содержащий бактерий и вирусов, пригодный для питья.

2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

2.1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Анализ различных по сложности и точности математических моделей расчета баромембранных процессов [24, 26 – 30, 55] показывает, что для расчета установок с замкнутой циркуляцией растворов по тракту ретентата, в которых используются многокамерные баромембранные аппараты с последовательным соединением камер, эти модели малоприменимы. Этот тип аппаратов используется для получения высококонцентрированных растворов.

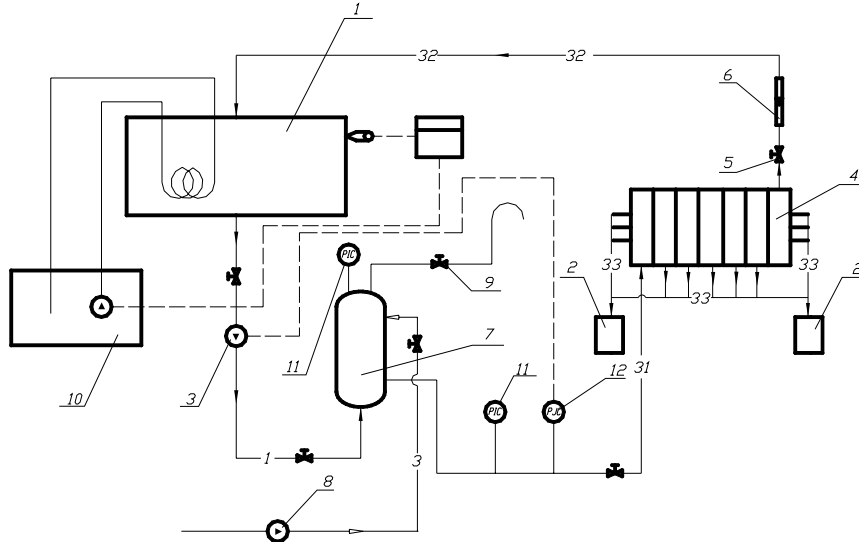


Рис. 2.1. Технологическая схема баромембранной установки с замкнутой циркуляцией раствора:

1 – расходная емкость; 2 – мерная емкость; 3 – насос плунжерный;
4 – плоскокамерный баромембранный аппарат; 5 – дроссель; 6 – поплавковый ротаметр; 7 – ресивер; 8 – компрессор высокого давления; 9 – игольчатый вентиль; 10 – термостат; 11 – образцовый манометр; 12 – электроконтактный манометр

Рассмотрим многокамерную баромембранную установку с замкнутой циркуляцией раствора по тракту ретентата с плоскокамерным разделительным модулем (рис. 2.1) и сделаем ряд допущений:

1. Насос обеспечивает постоянную и равномерную подачу раствора.
2. В промежуточной емкости осуществляется режим идеального смешивания раствора.
3. Гидродинамическая обстановка такова, что концентрационную поляризацию в камерах аппарата не учитываем.
4. Толщину активного слоя мембраны принимаем во всех камерах разделения одинаковой.
5. Вещество равномерно распределяется по всей площади мембран.

Для описания массопереноса в баромембранных процессах рассматривали модель неравновесной термодинамики. Эта модель позволяет продемонстрировать пропорциональную зависимость между потоками и движущими силами процесса.

Диссипативная функция S выражается суммой всех необратимых процессов, каждый из которых может быть описан как произведение сопряженных потоков J и сил x :

$$S = T \frac{dS}{dt} = \sum I_i x_i . \quad (2.1)$$

Каждая движущая сила линейно связана с потоками или каждый поток связан с силами.

$$x_i = \sum L_{ij} I_j , \quad (2.2)$$

или

$$I = \sum L_{ij} x_j . \quad (2.3)$$

Для баромембранных процессов следует учитывать основные действующие движущие силы на потоки: x_1 – разность давления (ΔP); x_2 – разность концентраций (ΔC).

Массоперенос в процессе баромембранного разделения растворов включает потоки, показанные на рис. 2.2.

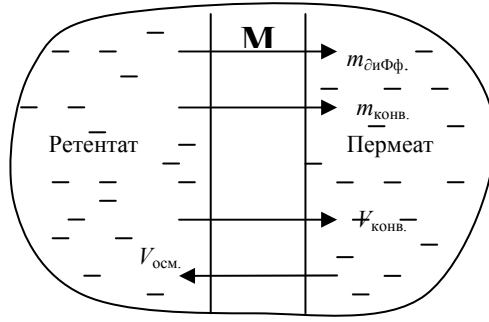


Рис. 2.2. Схема потоков в процессе баромембранного разделения растворов

Рассмотрим потоки растворителя и растворенного вещества для однокомпонентного раствора:

$$\begin{cases} I_w = L_{11}x_{11} + L_{12}x_{12} + L_{13}x_{13}; & (2.4) \\ I_s = L_{21}x_{21} + L_{22}x_{22} + L_{23}x_{23}. & (2.5) \end{cases}$$

Для баромембранных процессов разделения одно слагаемое суммы как по массовому потоку растворителя, так и по растворенному веществу, приравниваем к нулю ($L_{13} = 0$; $L_{23} = 0$), так как движущая сила $x_3 = 0$ (разность электрических потенциалов ΔE равна нулю). Поэтому система уравнений (2.4) и (2.5) запишется в несколько упрощенном виде:

$$\begin{cases} I_w = L_{11}x_{11} + L_{12}x_{12}; & (2.6) \\ I_s = L_{21}x_{21} + L_{22}x_{22}. & (2.7) \end{cases}$$

Коэффициенты и движущие силы процесса разделения по потокам растворителя и растворенного вещества:

$$\begin{cases} L_{11} = \alpha = G_{\text{дист. воды}} / \Delta P; & (2.8) \\ x_{11} = \Delta P; & (2.9) \\ L_{12} = P_{\text{осм}}; & (2.10) \\ x_{12} = \Delta C = (C_{\text{рет}} - C_{\text{пер}}); & (2.11) \\ L_{21} = K_{\text{конв}}; & (2.12) \\ x_{21} = \Delta P; & (2.13) \\ L_{22} = P_{\text{диф}}; & (2.14) \\ x_{22} = \Delta C = (C_{\text{рет}} - C_{\text{пер}}). & (2.15) \end{cases}$$

Массоперенос в процессе ультрафильтрационного и обратноосмотического разделения включает следующие составляющие:

1. Диффузионный перенос вещества

$$m_{\text{диф}} = \frac{P_{\text{диф}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (2.16)$$

2. Конвективный перенос растворенного вещества (с потоком растворителя)

$$m_{\text{конв}} = k_{\text{конв}} v_{\text{конв}} \tilde{C}_{\text{конв}}. \quad (2.17)$$

3. Конвективный перенос растворителя (воды)

$$v_{\text{конв}} = \alpha \Delta P. \quad (2.18)$$

4. Осмотический перенос растворителя

$$v_{\text{осм}} = \frac{P_{\text{осм}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (2.19)$$

В формулах (2.16) – (2.19) обозначено: $P_{\text{диф}}$ – диффузионная проницаемость мембраны по растворенному веществу, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $P_{\text{осм}}$ – осмотическая проницаемость мембраны по растворителю, $\text{м}^5 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг-экв.}^{-1}$; α – коэффициент водопроницаемости растворителя, $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$; δ – толщина мембраны, м; $\tilde{C}_{\text{рет}}$, $\tilde{C}_{\text{пер}}$ – средняя концентрация растворенного вещества в пермеате и в ретентате, соответственно, $\text{кг-экв.} \cdot \text{м}^{-3}$; $\Delta P = P_1 - P_2$ – разность (градиент) давления по обе стороны мембраны, Па; $k_{\text{к}}$ – коэффициент конвективной проницаемости растворенного вещества из ретентата в пермеат.

Для вывода уравнений, характеризующих изменение концентраций и объемных расходов пермеата и ретентата по камерам аппарата, выделим произвольные две соседние камеры и рассмотрим массовые потоки (рис. 2.2).

Суммируя поток массы, можно записать через коэффициент задерживания мембраны

$$m_{\text{диф}} + m_{\text{кон}} = \frac{P}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + k_{\text{кон}} \nu_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}} = (1 - K_k) \tilde{C}_{\text{рет}} \nu_{\text{кон}}. \quad (2.20)$$

Прежде чем записать суммарные потоки массы (Σ_m) и растворителя (Σ_v) из j -й камеры, примем, что:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{\text{рет}} &= 0,5(C'_j + C''_j); \quad \tilde{C}_{\text{пер}} = C_{\text{пер}}; \\ \tilde{C}_{\text{рет}} &\approx C_{\text{исх}}; \quad C''_{j-1} = C''_j; \quad V'_{j-1} = V'_j. \end{aligned}$$

Учитывая уравнения (2.16) – (2.19), выражения суммарных потоков для j -й камеры примут следующий вид:

а) по растворенному веществу

$$\sum M_j = 0,5(C'_j + C''_j)2\alpha_j(1 - K_{kj})\Delta P_j S; \quad (2.21)$$

б) по растворителю

$$\sum N_j = 2\alpha_j \Delta P_j S + 2 \frac{P_{\text{осм}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S. \quad (2.22)$$

В данных расчетах осмотический поток растворителя, по сравнению с конвективным, очень мал и им без ущерба для точности расчета можно пренебречь. Тогда уравнение (2.22) можно записать в ином виде:

$$\sum v_j = 2\alpha_j \Delta P_j S. \quad (2.23)$$

Запишем уравнение материального баланса для j -й камеры:

а) по растворенному веществу

$$V'_j C'_j d\tau - \sum m_j d\tau - V''_j C''_j d\tau = d(V'_j \tilde{C}_j); \quad (2.24)$$

б) по растворителю

$$V'_j - \sum v_j = V''_j. \quad (2.25)$$

Если принять $C'_j = 0,5(\tilde{C}'_j + \tilde{C}''_j)$ и $V'_j = \text{const}$, то можно записать:

$$0,5V'_j \left(\frac{dC'_j}{d\tau} + \frac{dC''_j}{d\tau} \right) = V'_j C'_j - V''_j C''_j - 0,5(C'_j + C''_j)2\alpha_j(1 - K_{kj})\Delta P_j S. \quad (2.26)$$

Обозначим

$$N_j = \sum v_j = 2\alpha_j \Delta P_j S. \quad (2.27)$$

Тогда уравнение (2.27) запишем в виде

$$V''_j = V'_j - \sum_{l=1}^j N_l. \quad (2.28)$$

Подставив уравнение (2.26) в (2.28) и сделав преобразования, получим

$$\frac{dC''_j}{d\tau} + \frac{dC'_j}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V'_1 - \sum_{l=1}^{j-1} N_l \right) - 2k \right] C'_j - \varepsilon \left[\left(V'_1 - \sum_{l=1}^j N_l \right) + 2k \right] C''_j, \quad (2.29)$$

где $\varepsilon = \frac{1}{0,5V'_j} = \frac{2}{Sx}$; $k = 0,5\alpha_j(1 - K_{kj})\Delta P_j S$.

Затем выведем уравнение для расчета концентрации в пермеате с учетом схемы массопереноса и уравнений (2.16) – (2.19):

$$C_{\text{пер}} = \frac{\sum N}{\sum M} = \frac{0,5}{\alpha \Delta P} \left[(1 - K_{kj})(C'_j + C''_j)\alpha_j \Delta P_j S \right]. \quad (2.30)$$

Далее, как было ранее принято, в емкости осуществляется режим идеального смешения (рис. 2.4).

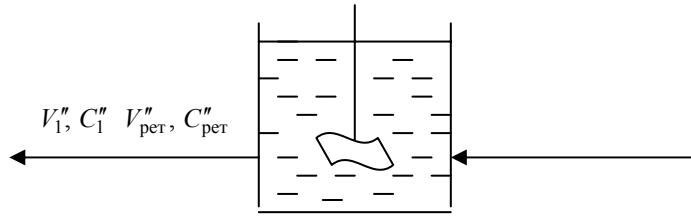


Рис. 2.4. Емкость смешения раствора

Составим для емкости материальные балансы, причем по растворенному веществу:

$$V_{\text{пер}}'' C_{\text{пер}}'' d\tau = d(C_1'' V_1') + C_1' V_1' d\tau; \quad (2.31)$$

$$V_{\text{пер}}'' d\tau = dV_E + V_1' d\tau. \quad (2.32)$$

Подставив (2.29) в (2.26) и сделав преобразования, найдем:

$$\frac{dC_1'}{d\tau} = z(\tau) (C_{\text{пер}}'' - C_1'), \quad (2.33)$$

где

$$z(\tau) = \frac{V_1' - \sum_{j=1}^j N_j}{V_{Eo} - \tau \cdot \sum_{j=1}^j N_j}.$$

Получена замкнутая система уравнений для определения изменения концентраций растворенного вещества и объема растворителя в пермеате и ретентате во времени и по камерам:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j''}{d\tau} + \frac{dC_j'}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1' - \sum_{l=1}^{n-1} N_l \right) - 2k \right] C_j' - \varepsilon \left[\left(V_1' - \sum_{l=1}^n N_l \right) + 2k \right] C_j''; \\ \frac{dC_1'}{d\tau} = z(\tau) (C_{\text{пер}}'' - C_1'); \\ C_{\text{пер}} = R_j (C_j' - C_j''); \\ C_{j-1}'' = C_j'; \\ C_j'(0) = C_j''(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (2.34)$$

где

$$j = 1, 2, 3, \dots, n; \quad \sum_{j=1}^{j-1} N_j = 0;$$

$$R_j = \frac{0,5(1 - K_{kj}) \alpha_j \Delta P_j}{\alpha_j \Delta P_j};$$

$$z(\tau) = \frac{V_1' - \sum_{j=1}^j N_j}{V_{Eo} - \tau \sum_{j=1}^j N_j}.$$

2.2. Математическая модель массопереноса в электромембранных процессах

Одной из главных проблем, возникающих при разработке мембранных процессов, конструкций аппаратов и установок, является задача интенсификации процесса массопереноса в мембранных системах. Для решения этой задачи используют наложение электрического поля на баромембранную систему: электромикрочелювильтрация, электроультрафилътрация и электроосмофильтрация.

При математическом описании кинетики массопереноса в электробаромембранных процессах основывались на вышеприведенных идеях с некоторыми дополнениями и допущениями [30, 42, 58 – 62]. Поэтому рассмотрим многокамерную

электробаромембранную установку с последовательным соединением камер разделения и замкнутой циркуляцией раствора по тракту ретентата. На рис. 2.5 представлена технологическая схема электробаромембранной установки с замкнутой циркуляцией раствора.

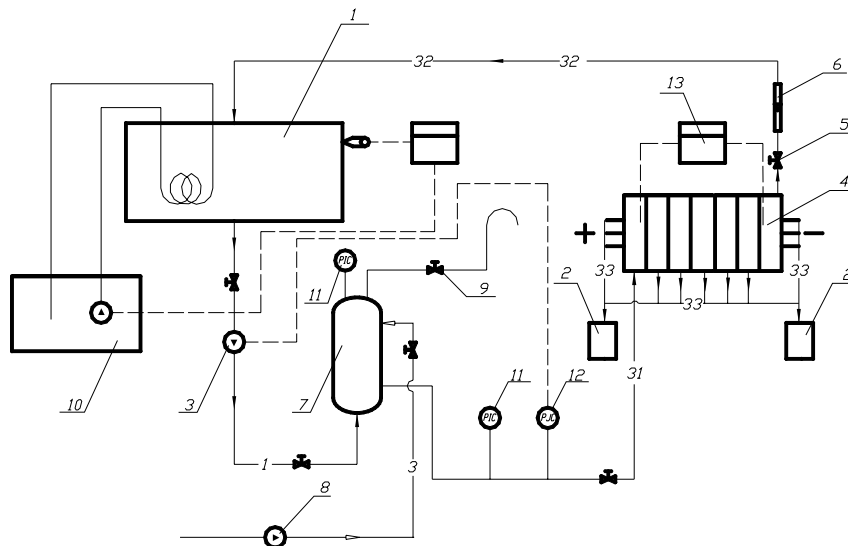


Рис. 2.5. Схема электробаромембранной установки:
 1 – расходная емкость; 2 – емкость пермеата; 3 – насос плунжерный;
 4 – плоскокамерный аппарат; 5 – дроссель; 6 – поплавковый ротаметр;
 7 – ресивер; 8 – компрессор высокого давления; 9 – игольчатый вентиль;
 10 – термостат; 11 – образцовый манометр; 12 – электроконтактный манометр;
 13 – источник постоянного тока

При разработке математической модели массопереноса процесса электробаромембранного разделения приняты следующие допущения:

1. скорость электродных реакций намного выше скорости массопереноса;
2. рабочая плотность тока намного ниже критической;
3. на границе раствор-мембрана осуществляется равновесие фаз;
4. в рабочих камерах осуществляется интенсивное перемешивание растворов;
5. насос обеспечивает постоянство подачи;
6. в емкости раствора режим идеального смешения;
7. все неучтенные свойства мембран (микротоки растворителя и растворенного вещества) учитываются через коэффициент задерживания и водопроницаемость.

Для описания массопереноса в электробаромембранных процессах использовали модель неравновесной термодинамики. При электроультрафильтрации и электроосмофильтрации массоперенос включает потоки, показанные на рис. 2.6.

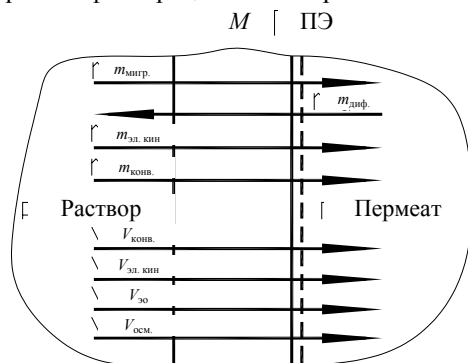


Рис. 2.6. Схема массопереноса через мембрану в электробаромембранном процессе

Рассмотрим математическое описание потоков растворителя и растворенного вещества для бинарного раствора:

$$\begin{cases} I_w = L_{11}x_{11} + L_{12}x_{12} + L_{13}x_{13}; & (2.35) \\ I_s = L_{21}x_{21} + L_{22}x_{22} + L_{23}x_{23}. & (2.36) \end{cases}$$

Коэффициенты и движущие силы процесса разделения по потоку растворителя и по потоку растворенного вещества имеют следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{11} = \alpha; \\ x_{11} = \Delta P; \\ L_{12} = P_{\text{осм}}; \\ x_{12} = \Delta C = (C_{\text{рет}} - C_{\text{пер}}); \\ L_{21} = K_{\text{конв}}; \\ x_{21} = \Delta P_{\text{конв}}; \\ L_{22} = L_{\text{диф}} = P_{\text{диф}}; \\ x_{22} = \Delta C = (C_{\text{рет}} - C_{\text{пер}}); \\ L_{13} = L_{\text{электр}} = P_{\text{эос}}; \\ L_{23} = L_{\text{мигр}} = \bar{i}; \\ x_{13} = x_{23} = \Delta E = i. \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2.37) \\ (2.38) \\ (2.39) \\ (2.40) \\ (2.41) \\ (2.42) \\ (2.43) \\ (2.44) \\ (2.45) \\ (2.46) \\ (2.47) \end{array}$$

1. Миграционный перенос вещества

$$m_{\text{мигр}} = \frac{\bar{i}\eta}{F}. \quad (2.48)$$

2. Диффузионный перенос вещества

$$m_{\text{диф}} = \frac{P_{\text{д}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (2.49)$$

3. Конвективный перенос растворенного вещества

$$m_{\text{кон}} = k_{\text{к}} V_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}}. \quad (2.50)$$

4. Электрокинетический перенос растворенного вещества

$$m_{\text{эл.кин}} = k_{\text{эл.кин}} v_{\text{эл.кин}} \tilde{C}_{\text{эл.кин}}. \quad (2.51)$$

5. Конвективный перенос растворителя

$$V_{\text{кон}} = \alpha \Delta P. \quad (2.52)$$

6. Осмотический перенос растворителя

$$V_{\text{ос}} = \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (2.53)$$

7. Электроосмотический перенос растворителя

$$V_{\text{эос}} = P_{\text{эос}} i \eta. \quad (2.54)$$

8. Электрокинетический перенос растворителя

$$v_{\text{эл.кин}} = \frac{\xi \varepsilon i}{4\Pi\eta\chi}. \quad (2.55)$$

Запишем суммарный поток массы через коэффициент задерживания мембраны:

$$M = m_{\text{эл.кин}} + m_{\text{диф}} + m_{\text{кон}} = k_{\text{эл.кин}} v_{\text{эл.кин}} \tilde{C}_{\text{эл.кин}} + \frac{P_{\text{д}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + k_{\text{кон}} v_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}} = (1 - K_{\text{к}}) C_{\text{пен}} v_{\text{кон}}. \quad (2.56)$$

В формулах (2.48) – (2.56) обозначено: $P_{\text{д}}$ – диффузионная проницаемость мембраны по растворенному веществу, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $P_{\text{ос}}$ – осмотическая проницаемость мембраны по растворителю, $\text{м}^5 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг-экв.}^{-1}$; $P_{\text{эос}}$ – электроосмотическая проницаемость по растворителю, $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{А}^{-1}$; α – коэффициент водопроницаемости растворителя, $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$; δ – толщина мембраны, м; $\tilde{C}_{\text{пен}}$, $\tilde{C}_{\text{пер}}$ – средняя концентрация растворенного вещества в пермеате и в ретентате, соответственно, $\text{кг-экв.} \cdot \text{м}^{-3}$; η – степень использования тока; $\Delta P = P_1 - P_2$ – разность (градиент) давления по обе стороны мембраны, Па; F – число Фарадея, $\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{кг-экв.}^{-1}$; $k_{\text{к}}$ – коэффициент конвективной проницаемости растворенного вещества из ретентата в пермеат; $K_{\text{к}}$ – коэффициент задерживания.

Для вывода уравнений, характеризующих изменение концентраций и объемных расходов пермеата и ретентата по камерам аппарата, выделим произвольные две соседние камеры и рассмотрим массовые потоки (рис. 2.7). На рис. 2.7 обозначено:

C_j^{BX}, C_j^{BXX} – концентрация растворенного вещества в i -й камере на входе и выходе, соответственно; V_j^{BX}, V_j^{BXX} – объемные расходы раствора, также на входе и выходе из камеры; $\Sigma M, \Sigma N$ – суммарные потоки растворенного вещества и растворителя через мембрану; $C_{пер}^+, C_{пер}^-$ – концентрации прикатодного и прианодного пермеата, соответственно; $V_{пер}^+, V_{пер}^-$ – объемные расходы прикатодного и прианодного пермеата.

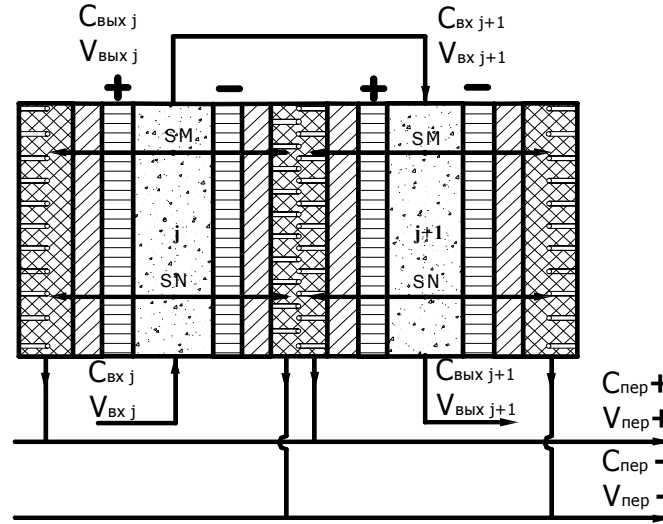


Рис. 2.7. Схема изменения концентрации и объемных расходов пермеата и ретентата по камерам электробаромембранного аппарата

При рассмотрении массопереноса i -й камере аппарата, ограниченной с обеих сторон мембранами (левой (л) и правой (п)), будем считать, что он (массоперенос) протекает следующим образом.

Подвижные ионы под действием сил электрического поля из раствора мигрируют через мембраны к электродам-подложкам (анионы к катоду, а катионы к аноду), где претерпевают электрохимические превращения и удаляются с пермеатом. В то же время транспорт ионов и недиссоциированных молекул через мембраны осуществляется диффузионным (направление диффузионного потока зависит от концентрации пермеата и ретентата) и конвективным путями.

В итоге из i -й камеры будет удаляться растворенное вещество в количестве ΣM .

Наряду с растворенным веществом из i -й камеры удаляется и растворитель (вода) в суммарном количестве ΣN_j . Перенос воды из j -й камеры осуществляется по следующим механизмам: конвективным путем (за счет разности гидростатических давлений по обе стороны мембраны); за счет осмотического переноса (при наличии разности осмотических давлений или разности концентраций растворенного вещества в ретентате и в пермеате); за счет электроосмотического переноса.

Перед выводом формул для суммарных потоков массы (ΣM) и растворителя (ΣN) из j -й камеры примем, что:

$$\tilde{C}_{пен} = 0,5(C_j' + C_j''); \tilde{C}_{пер} = C_{пер}; C_{j+1}^{BXX} = C_j^{BX}; V_{j+1}^{BXX} = V_j^{BX}. \quad (2.57)$$

С учетом уравнений (2.48) – (2.55) выражения для суммарных потоков будут иметь следующий вид:

а) по растворенному веществу

$$\Sigma M_j = [m_{мигрj} + m_{эл.кинj} + (m_{конj}^л + m_{конj}^п) + (m_{дифj}^л + m_{дифj}^п)] S = \frac{ti\eta S}{F} + 0,5 (C_j^{BX} + C_j^{BXX}) [\alpha_j^л (1 - K_{kj}^л) + \alpha_j^п (1 - K_{kj}^п)] \Delta P_j S; \quad (2.58)$$

б) по растворителю

$$\Sigma N_j = (V_{мигрj}^л + V_{тигрj}^п + V_{эл.кинj}^л + V_{эл.конj}^п + V_{конj}^л + V_{осj}^л + V_{осj}^п) = (P_{зосj}^л i\eta S + P_{зосj}^п i\eta S) + (k_{эл.кинj}^л v_j^л C_j^л + k_{эл.кинj}^п v_j^п C_j^п) S + \alpha_j^л \Delta P_j S + \alpha_j^п \Delta P_j S + \left[\frac{P_{зосj}^л}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{перj}^л) + \frac{P_{зосj}^п}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{перj}^п) \right] S. \quad (2.59)$$

Далее запишем уравнения материального баланса для j -й камеры в виде:

а) для растворенного вещества

$$V_j^{BX} C_j^{BX} d\tau - \Sigma M_j d\tau - V_j^{BXX} C_j^{BXX} = d(V_j \tilde{C}_j); \quad (2.60)$$

б) для растворителя

$$V_j^{BX} - \Sigma N_j = V_j^{BXX}, \quad (2.61)$$

где V_j, \tilde{C}_j – объем и средняя концентрация растворенного вещества в ячейке.

Если принять $C_j = 0,5(C_j^{BX} + C_j^{BЫX})$ и $V_j = \text{const}$, то

$$\frac{d(V_j \tilde{C}_j)}{d\tau} = 0,5V_j \left(\frac{dC_j^{BX}}{d\tau} + \frac{dC_j^{BЫX}}{d\tau} \right). \quad (2.62)$$

Тогда уравнение (2.62) можно записать

$$0,5V_j \left(\frac{dC_j^{BX}}{d\tau} + \frac{dC_j^{BЫX}}{d\tau} \right) = V_j^{BX} C_j^{BX} - V_j^{BЫX} C_j^{BЫX} - \left\{ \frac{\tilde{t} i \eta S}{F} + 0,5(C_j^{BX} + C_j^{BЫX}) + [\alpha_j^I (1 - K_{kj}^I) + \alpha_j^{II} (1 - K_{kj}^{II})] \Delta P_j S \right\}. \quad (2.63)$$

Обозначим

$$N_j = \sum V_j = (\alpha_j^I + \alpha_j^{II}) \Delta P S + (P_j^I + P_j^{II}) i \eta S + V_{\text{эл. кин } j}^I + V_{\text{эл. кин } j}^{II} + \frac{(P_{\text{ос}}^I + P_{\text{ос}}^{II})}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S. \quad (2.64)$$

С учетом (2.60) уравнение (2.61) запишем в виде

$$V_j^{BЫX} = V_1^{BX} - \sum_{e=1}^j N_e. \quad (2.65)$$

Подставив (2.65) в (2.63) и сделав преобразования, получим

$$\frac{dC_j^{BX}}{d\tau} + \frac{dC_j^{BЫX}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{BX} - \sum_{l=1}^{j-1} N_l \right) - (K_j^I + K_j^{II}) \right] C_j^{BX} - \varepsilon \left[\left(V_1^{BX} - \sum_{l=1}^j N_l \right) + (K_j^I + K_j^{II}) \right] C_j^{BЫX} - T_j, \quad (2.66)$$

где $\varepsilon = \frac{1}{0,5V_j} = \frac{2}{SX}$; $T = \frac{2\tilde{t} i \eta}{S X}$; $K_j^I = K_j^{II} = 0,5\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j S$; X – толщина камеры.

Далее выведем уравнение для расчета концентрации растворенного вещества в пермеате. При этом будем исходить из того, что

$$C_{\text{пер}} = \frac{\Sigma M}{\Sigma N},$$

где $\Sigma M, \Sigma N$ – количества перенесенного вещества и растворителя (воды), соответственно, через мембрану.

Учитывая схему переноса (см. рис. 2.6) и уравнения (2.49) – (2.55), получим уравнение для расчета концентрации растворенного вещества в пермеате после левой и правой мембраны:

$$C_{\text{пер}}^{\text{л, п}} = \frac{\Sigma M}{\Sigma N} = \frac{0,5}{\alpha_j^{\text{л, п}} \Delta P_j + P_{\text{ос}}^{\text{л, п}} i \eta + \frac{P_{\text{ос}}^{\text{л, п}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}})} \times \left[T_j X + (1 - K_{kj}^{\text{л, п}}) (C_j^{BX} + C_j^{BЫX}) \alpha_j^{\text{л, п}} \Delta P_j \right], \quad (2.67)$$

т.е. для определения концентраций растворенного вещества в ретентате и в пермеате для каждой камеры аппарата мы можем записать систему n -уравнений типа (2.66) и систему $2n$ -уравнений типа (2.67) (n – число камер в аппарате). Однако из-за нестационарности процесса эти системы уравнений не являются замкнутыми. Для замыкания этой системы уравнений получено уравнение для емкости раствора из балансных соотношений (см. выше):

$$\frac{dC_1^{BX}}{d\tau} = z(\tau) (C_{\text{пен}}^{BЫX} - C_1^{BX}), \quad (2.68)$$

где

$$z(\tau) = \frac{V_1^{BX} - \sum_{l=1}^j N_l}{V_{E_0} - \tau \sum_{l=1}^j N_l}.$$

Таким образом, для определения изменения концентраций ретентата и пермеата во времени и по камерам электробаромембранного аппарата получена замкнутая система уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{\text{БЫХ}} + dC_j^{\text{БХ}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{БХ}} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^{\text{I}} + k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{БХ}} - \\ \quad - \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{J}} - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^{\text{I}} + k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{БХ}} - T_j; \\ \frac{dC_j^{\text{БХ}}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{\text{БЫХ}} - C_j^{\text{БХ}}); \\ C_{\text{пер}} = H_j^{\text{II}} + R_j^{\text{I,II}} (C_j^{\text{БХ}} - C_j^{\text{БЫХ}}); \\ C_{j-1}^{\text{БЫХ}} = C_j^{\text{БХ}}; \\ C_j^{\text{БХ}}(0) = C_j^{\text{БЫХ}}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (2.69)$$

где

$$j = 1, 2, 3, \dots, n; \quad \sum_{j=1}^n N = 0;$$

$$N = 2\alpha_j \Delta P_j S + 2 \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S + 2 \frac{\xi j \varepsilon}{4\pi \eta \chi} + (P_j^{\text{I}} + P_j^{\text{II}}) i \eta S; \quad \varepsilon = \frac{2}{SX};$$

$$K_j^{\text{I}} = K_j^{\text{II}} = 0,5\alpha_j (1 - K_{k_j}) \Delta P_j S; \quad z(\tau) = \frac{V_1^{\text{БХ}} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E_0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j}; \quad T = \frac{2\bar{i}_j i \eta}{S X};$$

$$R_j^{\text{I,II}} = \frac{(1 - K_{k_j^{\text{I,II}}}) \alpha_j^{\text{I,II}} \Delta P_j}{\alpha_j^{\text{I,II}} \Delta P_j + \frac{P_j^{\text{I,II}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + P_{\text{эо}}^{\text{I,II}} i \eta};$$

$$H_j^{\text{I,II}} = \frac{0,5T_j X}{\alpha_j^{\text{I,II}} \Delta P_j + P_{\text{эо}}^{\text{I,II}} i \eta + \frac{P_{\text{ос}}^{\text{I,II}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}})}.$$

Кроме того, по уравнениям (2.66) можно определить объемные расходы ретентата, а следовательно, и пермеата по камерам и текущий объем раствора в промежуточной емкости.

Система уравнений (2.66) для конкретных случаев может быть упрощена. Так, например, для электромикрофльтрации, электроультрафилтрационного и электроосмофилтрационного аппарата с прикатодными мембранами (с аппаратом такого типа были выполнены исследования) математическая модель принимает следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{\text{БЫХ}}}{d\tau} + \frac{dC_j^{\text{БХ}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{БХ}} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{БХ}} - \\ \quad - \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{J}} - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{БХ}} - T_j; \\ \frac{dC_j^{\text{БХ}}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{\text{БЫХ}} - C_j^{\text{БХ}}); \\ C_{\text{пер}} = H_j^{\text{II}} + R_j^{\text{II}} (C_j^{\text{БХ}} - C_j^{\text{БЫХ}}); \\ C_{j-1}^{\text{БЫХ}} = C_j^{\text{БХ}}; \\ C_j^{\text{БХ}}(0) = C_j^{\text{БЫХ}}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (2.70)$$

где

$$j = 1, 2, 3, \dots, n; \quad \sum_{j=1}^n N = 0;$$

$$N = \alpha_j \Delta P_j S + \frac{P_{oc}}{\delta} (\tilde{C}_{неп} - \tilde{C}_{неп}) S + \frac{\xi i \varepsilon}{4 \Pi \eta \chi} + (P_j^n) i \eta S; \quad \varepsilon = \frac{2}{S X};$$

$$K_j^n = 0,5 \alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j S; \quad z(\tau) = \frac{V_1^{BX} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j}; \quad T = \frac{2 \bar{i}_j i \eta}{S X};$$

$$R_j^n = \frac{(1 - K_{kj}^n) \alpha_j^n \Delta P_j}{\alpha_j^n \Delta P_j + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{неп} - \tilde{C}_{неп}) + P_{30}^n i \eta};$$

$$H_j^n = \frac{0,5 T_j X}{\alpha_j^n \Delta P_j + P_{30}^n i \eta + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{неп} - \tilde{C}_{неп})}.$$

3. БЛОК-СХЕМА РАСЧЕТА И КОРРЕКЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

3.1. БЛОК-СХЕМА РАСЧЕТА И КОРРЕКЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Блок-схема коррекции и расчета концентрации растворенного вещества в пермеате и ретентате при проверке адекватности математической модели массопереноса в процессе обратного осмоса и ультрафильтрации представлена на рис. 3.1. В блок 1 вводится измеренное на входе значение концентрации растворенного вещества в разделяемом растворе, а в блоке 2 задается первоначальное приближенное значение коэффициента распределения K . Блоком 3 производится поэтапный расчет следующих коэффициентов разделения: ε – коэффициент, характеризующий объем раствора в разделительной камере; N – коэффициент расхода раствора в разделительной камере; R – коэффициент расхода вещества в разделительной камере; k – коэффициент, характеризующий изменение концентрации растворенного вещества в пермеате; z – коэффициент расхода раствора в промежуточной емкости. В блоке 4 по уравнениям (3.1) определяется расчетное значение концентраций растворенного вещества в пермеате (очищенном растворе) и ретентате (сконцентрированном растворе). После этого в блоке 5 происходит сравнение погрешности a с предварительно некоторым заданным значением a_0 , в случае необходимости значение коэффициента распределения K в блоке 6 уточняется. Если же заданная погрешность α достигнута, то расчет заканчивается.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j''}{d\tau} + \frac{dC_j'}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1' - \sum_{l=1}^{n-1} N_j \right) - 2k \right] C_j' - \varepsilon \left[\left(V_1' - \sum_{l=1}^n N_j \right) + 2k \right] C_j''; \\ \frac{dC_1'}{d\tau} = z(\tau)(C_{\text{пер}}'' - C_1'); \\ C_{\text{пер}}' = R_j(C_j' - C_j''); \\ C_{j-1}'' = C_j'; \\ C_j'(0) = C_j''(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (3.1)$$

где $j = 1, 2, 3 \dots n, \quad \sum_{j=1}^{n-1} N_j = 0;$

$$N = 2\alpha_j \Delta P_j S + 2 \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S; \quad \varepsilon = \frac{2}{SX};$$

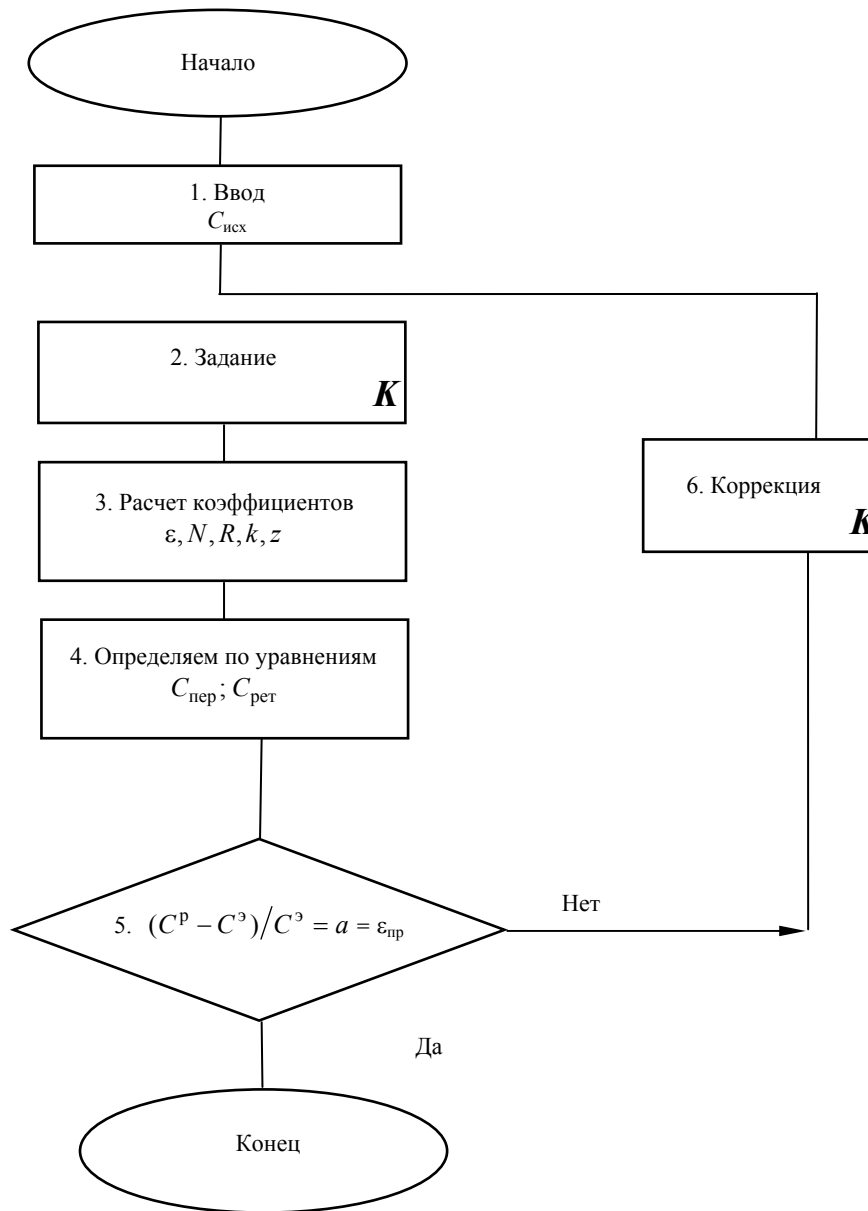


Рис. 3.1. Блок-схема коррекции и расчета концентраций пермеата и ретентата для проверки адекватности математической модели в процессе баромембранного разделения растворов

$$k = 0,5\alpha_j(1 - K_{kj})\Delta P_j; \quad z(\tau) = \frac{V_1' - \sum_{j=1}^j N_j}{V_{Eo} - \tau \sum_{j=1}^j N_j};$$

$$R_j = \frac{(1 - K_{kj})\alpha_j\Delta P_j}{\alpha_j\Delta P_j + \frac{P_{oc}}{\delta}(\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер})}$$

Здесь же заметим, что при расчете кинетики баромембранного процесса используются основные кинетические параметры (коэффициенты) массопереноса, которые получены при экспериментальных исследованиях, и их аппроксимационные зависимости приведены в табл. 3.1.

3.1. Аппроксимационные зависимости основных кинетических характеристик мембран и растворов

№ п/п	Кинетическая характеристика	Формула расчета	Наименование процедуры
-------	-----------------------------	-----------------	------------------------

1	K_k	$K_k = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) - \exp\left(\frac{\nu h}{D_m}\right) \exp\left(\frac{\nu h}{D_0}\right)}$	fi
2	G	$G = k(\Delta P - k_1 C_u) \exp(k_2 C_u^n) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	$F d$
3	P_d	$P_d = K C^n \exp(Cg) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	ppv
4	$P_{осм}$	$P_{осм} = K_1 C^n (Cg) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	$P_0 C_1$
5	C_m	$C_m = \Theta C_{исх}^n \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$	cm
6	K	$K = \Theta C_{исх}^{n-1} \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$	km

3.2. БЛОК-СХЕМА РАСЧЕТА И КОРРЕКЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫХ ПРОЦЕССАХ

На рис. 3.2 приведена блок-схема коррекции и расчета изменения концентрации пермеата и ретентата при проверке адекватности математической модели массопереноса в процессе электроультрафильтрационного и электроосмофильтрационного разделения. В блок 1 вводится измеренное на объекте значение концентрации растворенного вещества в разделяемом растворе и температура раствора.

В блоке 2 задается первоначальное приближенное значение выхода по току (η) в случае расчета концентрации. В блоке 3 производится расчет следующих коэффициентов: ε – коэффициент, характеризующий объем раствора в разделительной камере; N – коэффициент расхода раствора в разделительной камере; k – коэффициент расхода вещества в разделительной камере; R – коэффициент, характеризующий изменение концентрации растворенного вещества в пермеате; Z – коэффициент расхода раствора в промежуточной емкости; H – коэффициент изменения концентрации растворенного вещества в пермеате; T – коэффициент, характеризующий электроосмотический перенос растворителя и растворенного вещества. В блоке 4 по уравнениям (3.2) определяется расчетное значение концентраций растворенного вещества в пермеате, ретентате. После этого в блоке 5 происходит сравнение погрешности по концентрациям a с предварительно некоторым заданным значением $a_{пр}$. В случае необходимости значение выхода по току η уточняется в блоке 6. Если же заданная точность a по концентрациям достигнута, то расчет заканчивается.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{БВХ} + dC_j^{BX}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{BX} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^n) \right] C_j^{BX} - \\ \quad - \varepsilon \left[\left(V_1^j - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^n) \right] C_j^{BX} - T_j; \\ \frac{dC_j^{BX}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{БВХ} - C_j^{BX}); \\ C_{пер} = H_j^n + R_j^n (C_j^{BX} - C_j^{БВХ}); \\ C_{j-1}^{БВХ} = C_j^{BX}; \\ C_j^{BX}(0) = C_j^{БВХ}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (3.2)$$

где $j = 1, 2, 3, \dots, n$; $\varepsilon = \frac{1}{0,5V} = \frac{2}{SX}$; $k = 0,5\alpha_j(1 - K_{kj})\Delta P_j S$;

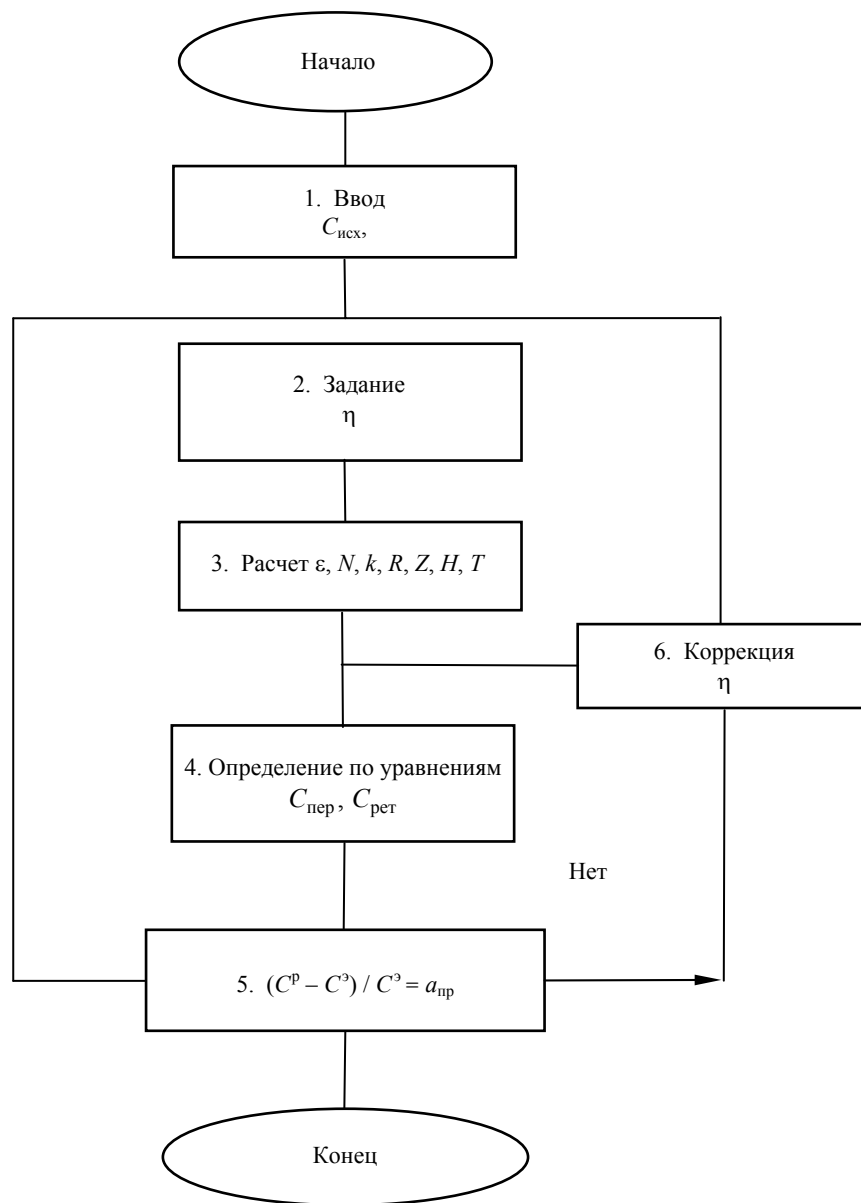


Рис. 3.2. Блок-схема коррекции и расчета концентраций пермеата и ретентата при проверке адекватности математической модели массопереноса в процессе электробаромембранного разделения

$$z(\tau) = \frac{V_1^{\text{вх}} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{Eo} - \tau \sum_{j=1}^n N_j}; \quad \sum_{j=1}^n N_j = 0; \quad T = \frac{2\bar{t}_j i \eta}{S X};$$

$$H_j^n = \frac{0,5T_j X}{\alpha_j^n \Delta P + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + P_{зо}^n i \eta}; \quad R_j^n = \frac{(1 - K_{kj}^n) \alpha_j^n \Delta P_j}{\alpha_j^n \Delta P_j + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + P_{зо}^n i \eta}.$$

Здесь же заметим, что при расчете кинетики электробаромембранного процесса использовались основные кинетические характеристики массопереноса, которые получены при экспериментальных исследованиях, и их аппроксимационные зависимости приведены в табл. 3.2.

3.2. Аппроксимационные зависимости основных кинетических характеристик мембран и растворов

№ п/п	Кинетическая характеристика	Формула расчета	Наименование процедуры
1	K_k	$K_k = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) - \exp\left(\frac{vh}{D_m}\right) \exp\left(\frac{vh}{D_0}\right)}$	$f i$

2	G	$G = k(\Delta P - k_1 C_u) \exp(k_2 C_u^n) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	$F d$
3	P_d	$P_d = K C^n \exp(Cg) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	ppv
4	P_{ocm}	$P_{ocm} = K_1 C^n (Cg) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	$P_0 C_1$
5	C_M	$C_M = \Theta C_{ncx}^n \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$	cm
6	K	$K = \Theta C_{ncx}^{n-1} \left(\frac{t_0}{t}\right)^m$	km
7	$P_{эocm}$	$P_{эocm} = B \exp(nc) \exp\left(\frac{A}{T}\right)$	Peo

4. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

4.1. ОПИСАНИЕ МЕМБРАННОГО АППАРАТА ДЛЯ ПРОВЕРКИ АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Электробаромембранные аппараты с плоскими фильтрующими элементами – одно из самых удобных конструкций для разделения растворов электролитов методами электромикрофльтрации, электроультрофльтрации, электроосмофльтрации. Также мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами может с успехом применяться и для проведения обратноосмотических, ультрафилтрационных и микрофилтрационных процессов [96 – 101]. Конструкция плоско-камерного аппарата приведена на рис. 4.1, а на рис. 4.2 – схема электробаромембранного аппарата.

Конструкция электробаромембранного аппарата была изготовлена в опытном масштабе; работоспособность проверена на установке, приведенной на рис. 4.3.

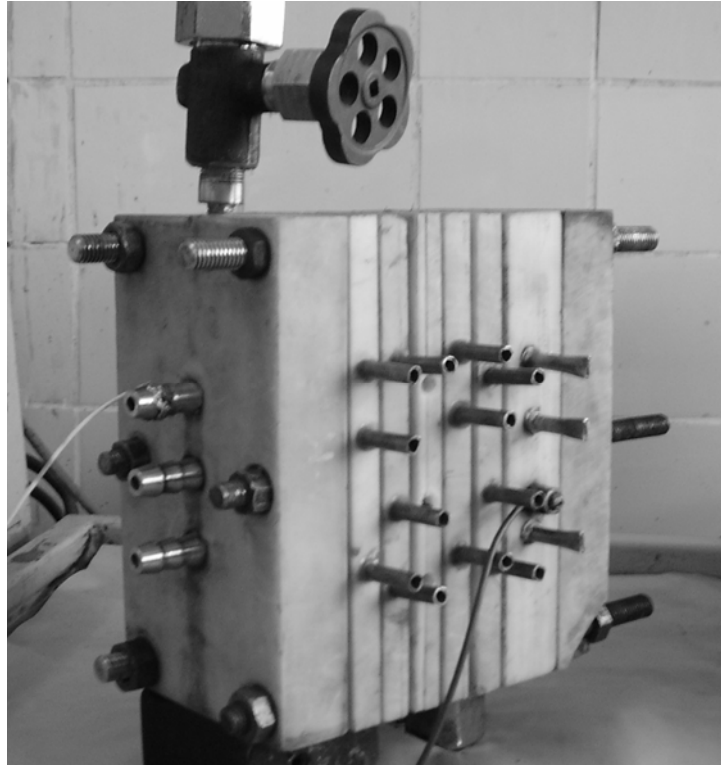


Рис. 4.1. Семикамерный электробаромембранный аппарат

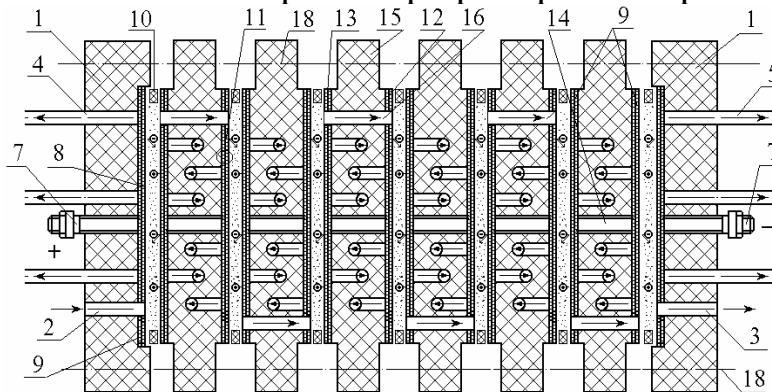


Рис. 4.2. Схема семикамерного электробаромембранного аппарата

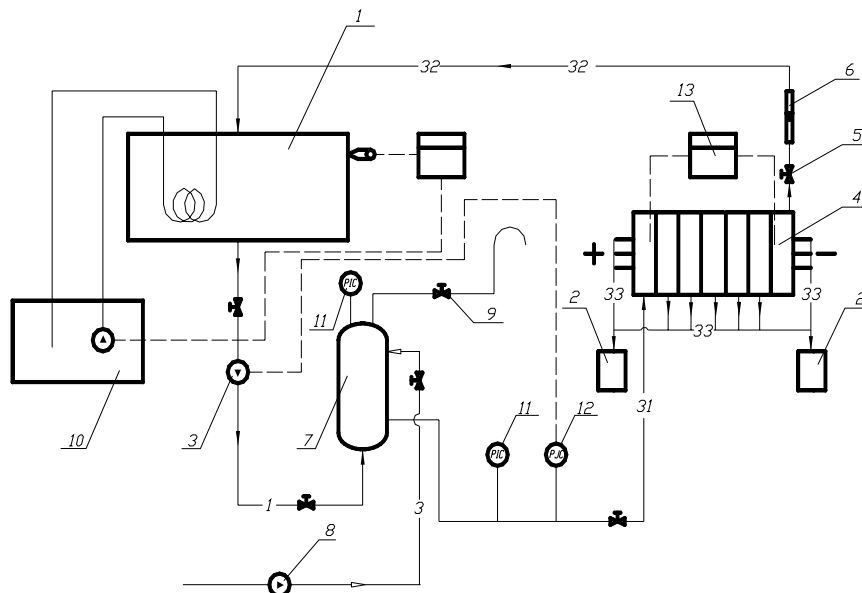


Рис. 4.3. Схема экспериментальной установки по проверке адекватности математической модели на семикамерном аппарате:

- 1 – расходная емкость; 2 – емкость пермеата; 3 – насос плунжерный;
 4 – плоскокамерный аппарат; 5 – дроссель; 6 – поплавковый ротаметр;
 7 – ресивер; 8 – компрессор высокого давления; 9 – игольчатый вентиль;
 10 – термостат; 11 – образцовый манометр; 12 – электроконтактный манометр;
 13 – источник постоянного тока

Основные технические характеристики изготовленного семикамерного аппарата:

1. Габаритные размеры – (250 × 160 × 230) мм.
2. Количество разделяемых камер – 7.
3. Размеры рабочего окна камер – (130 × 60) мм.
4. Рабочее давление в аппарате – до 4,0 МПа.
5. Типы используемых мембран – ацетилцеллюлозные (МГА-100), полисульфоамидные (ОПМ-К).
6. Материал биполярных электродов – пористый прокат марки Х18Н15-МП; материал анода – платированный титан, катода пористый прокат марки Х18Н15-МП.
7. Материал плит биполярных электродов и фланцев – капролон.

На установке (см. рис. 4.3) были проведены исследования по разделению водных растворов анилина, морфолина, ОБ-жидкого и сульфанилата натрия.

Основным элементом мембранной установки, приведенной на рис. 4.3, является семикамерный электробаромембранный аппарат 4, схема которого приведена на рис. 4.2. Семикамерный аппарат состоит из двух фланцев 1 с каналами 2 и 3 ввода и вывода разделяемого раствора, каналами 4 и 5 для отвода пермеата, отверстиями 6 для стяжки пакета болтами, клемм 7 для подвода постоянного электрического напряжения, пористых подложек 8, выполненных из пористого проката типа Х18Н15-ПМ, Х18Н15-МП, ППТМ-ПМ, ЛНПИТ, Н-МП и ЛПН-ПМ [110] с пористостью 20...45 %, которые одновременно служат электродами и дренажом для отвода пермеата, мембран 9, между которыми расположены эластичные уплотнения 10, пористых биполярных электродов 11.

Пористый биполярный электрод, служащий одновременно и дренажом для отвода пермеата, состоит из диэлектрической плиты 15, по обе стороны которой укреплены пористые электроды – анод 12 и катод 13, соединенные между собой шпилькой 14, изготовлено из коррозионно-стойкого металла. На пористом биполярном электроде расположены мембраны 9, а в самом электроде имеет переточное отверстие. Все детали аппарата стягиваются болтами 18.

4.2. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МАССОПЕРЕНОСА В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

При экспериментальных исследованиях обратного осмотического разделения растворов измерялось изменение концентрации пермеата и ретентата во времени. В случаях обратного осмотического разделения использовались водные растворы, содержащие анилин, морфолин, ОБ-жидкий, сульфанилат натрия.

Система уравнений, используемая в обратных осмотических вычислительных экспериментах, имела следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j''}{d\tau} + \frac{dC_j'}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1' - \sum_{l=1}^{n-1} N_j \right) - 2k \right] C_j' - \varepsilon \left[\left(V_1' \sum_{l=1}^n N_j \right) + 2k \right] C_j''; \\ \frac{dC_1'}{d\tau} = z(\tau) (C_{\text{пер}}'' - C_1'); \\ C_{\text{пер}}' = R_j (C_j' - C_j''); \\ C_{j-1}'' = C_j'; \\ C_j'(0) = C_j''(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (4.1)$$

где $j = 1, 2, 3 \dots, n, \sum_{j=1}^{n-1} N_j = 0;$

$$N = 2\alpha_j \Delta P_j S + 2 \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S;$$

$$\varepsilon = \frac{2}{S X}; \quad k = 0,5\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j S;$$

$$z(\tau) = \frac{V_1^{\text{BX}} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E_0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j};$$

$$R_j = \frac{(1 - K_{kj}) \alpha_j \Delta P_j}{\alpha_j \Delta P_j + \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}})}.$$

Для нахождения решения системы уравнений (4.1) пользовались методом Рунге-Кутты [102]. При этом была составлена программа счета (на языке C++).

Сравнение расчетных и экспериментальных данных представлены в виде временных концентрационных зависимостей для обратноосмотического разделения (см. рис. 4.4 – 4.8).

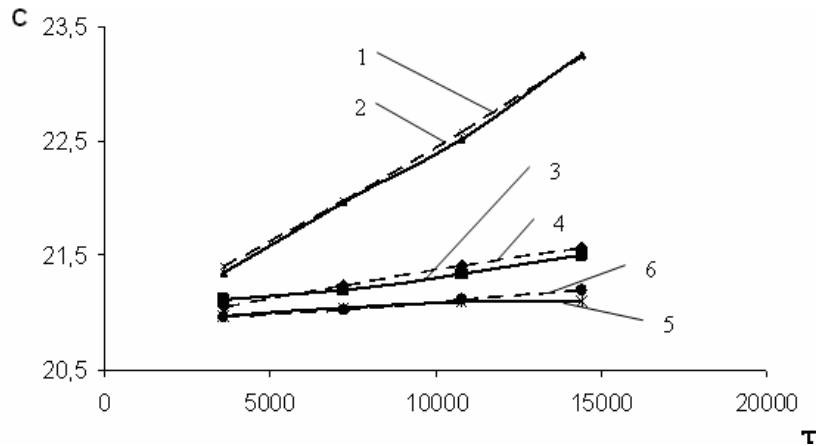


Рис. 4.4. Временная концентрационная зависимость обратного осмотического разделения водного раствора белоефора ОБ-жидкого в ретентате мембран ESPA, ОПМ-К, МГА-95К от времени проведения эксперимента τ (с):

эксперимент: 1 — ESPA, 3 — ОПМ-К, 5 — МГА-95К;

расчет: 2 — ESPA, 4 — ОПМ-К, 6 — МГА-95К

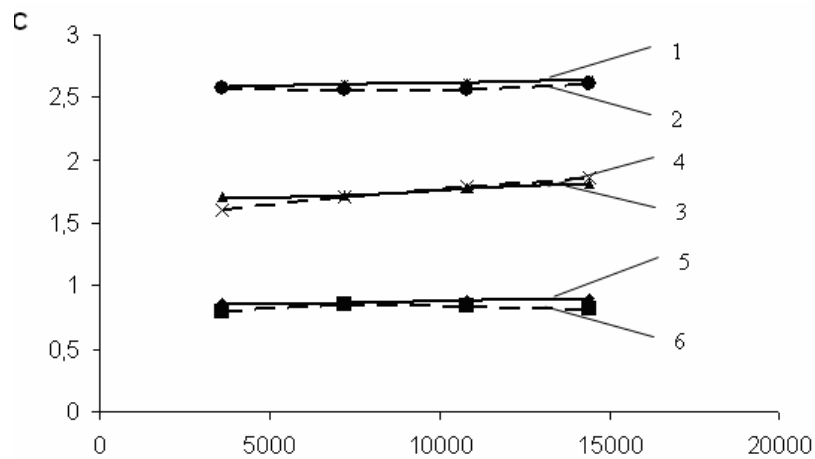


Рис. 4.5. Зависимость концентрации раствора белого фосфора ОБ-жидкого в пермеате мембран ESPA, ОПМ-К, МГА-95К от времени проведения эксперимента τ (с):
 эксперимент: 1 – ESPA, 3 – ОПМ-К, 5 – МГА-95К;
 расчет: 2 – ESPA, 4 – ОПМ-К, 6 – МГА-95К

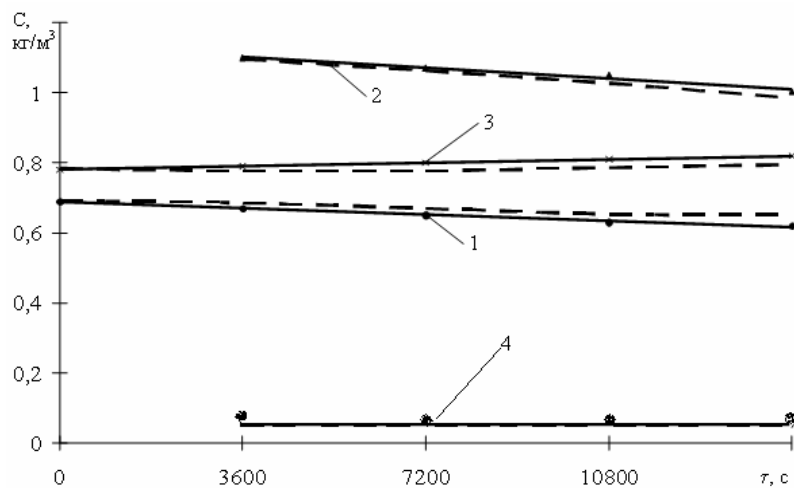


Рис. 4.6. Зависимость концентрации обратного осмотического разделения (мембрана МГА-100):
 водный раствор: анилина (ретентат – 1, пермеат – 2);
 морфолина (ретентат – 3, пермеат – 4)

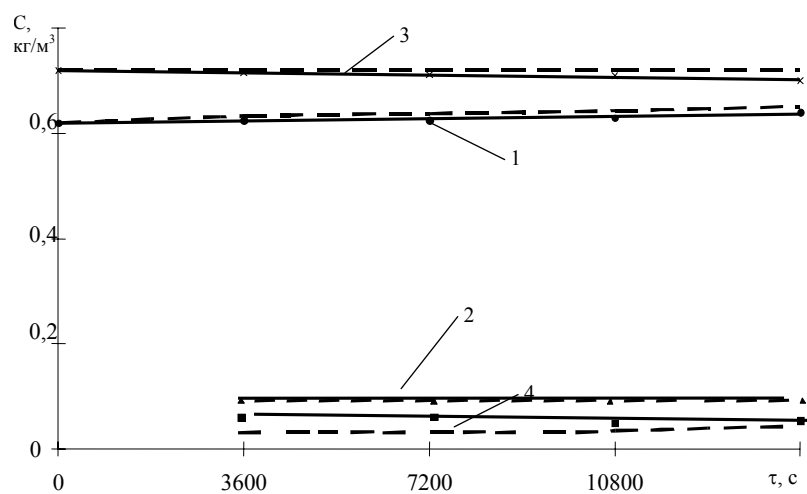


Рис. 4.7. Временная концентрационная зависимость обратного осмотического разделения (мембрана ОПМ-К):
 водный раствор: анилина (ретентат – 1, пермеат – 2);
 морфолина (ретентат – 3, пермеат – 4)

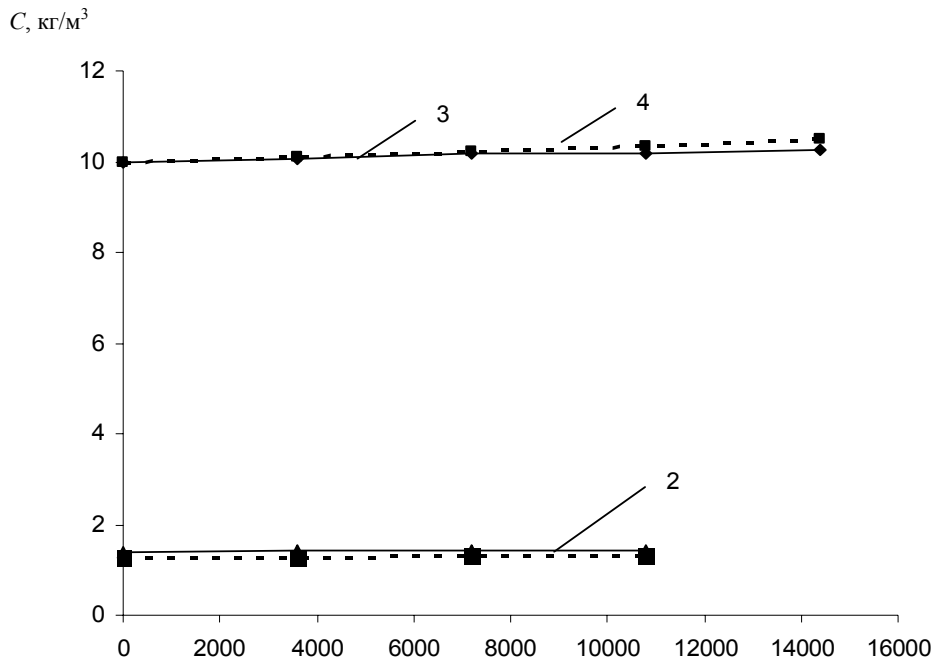


Рис. 4.8. Временная концентрационная зависимость обратноосмотического разделения водного раствора сульфанилата натрия на мембране ОПМ-К
(пермеат: эксперимент – 1, расчет – 2; ретенат: эксперимент – 3, расчет – 4)

Как видно из рис. 4.4 – 4.8, совпадение расчетных и экспериментальных величин достаточно хорошее, что свидетельствует об адекватности разработанной математической модели реальным баромембранным процессам.

4.3. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Для проверки адекватности математических моделей массопереноса в электробаромембранных исследованиях производили взаимосвязанный расчет изменения концентрации пермеата и ретената во времени.

При проверке адекватности математических моделей использовались кинетические характеристики, полученные в результате экспериментальных исследований. Расчет концентраций в математических моделях массопереноса производили по следующей системе уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{\text{БВХ}} + dC_j^{\text{ВХ}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{ВХ}} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^{\text{П}} + k_j^{\text{П}}) \right] C_j^{\text{ВХ}} - \\ \quad - \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{В}} - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^{\text{П}} + k_j^{\text{П}}) \right] C_j^{\text{БВХ}} - T_j; \\ \frac{dC_j^{\text{ВХ}}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{\text{БВХ}} - C_j^{\text{ВХ}}); \\ C_{\text{пер}} = H_j^{\text{П}} + R_j^{\text{П}} (C_j^{\text{ВХ}} - C_j^{\text{БВХ}}); \\ C_{j-1}^{\text{БВХ}} = C_j^{\text{ВХ}}; \\ C_j^{\text{ВХ}}(0) = C_j^{\text{БВХ}}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (4.2)$$

где $j = 1, 2, 3, \dots, n$; $\sum_{j=1}^n N = 0$;

$$N = 2\alpha_j \Delta P_j S + 2 \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) S + 2 \frac{\xi i \varepsilon}{4\Pi\eta\chi} + (P_j^{\text{П}} + P_j^{\text{П}}) i\eta S; \quad \varepsilon = \frac{2}{SX};$$

$$K_j^{\text{П}} = K_j^{\text{П}} = 0,5\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j S; \quad z(\tau) = \frac{V_1^{\text{ВХ}} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E_0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j};$$

$$T = \frac{2\bar{t}_j i \eta}{S X}; \quad R_j^{n,n} = \frac{(1 - K_{k_j}^{n,n}) \alpha_j^{n,n} \Delta P_j}{\alpha_j^{n,n} \Delta P_j + \frac{P_{oc}^{n,n}}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер}) + P_{зо}^{n,n} i \eta};$$

$$H_j^{n,n} = \frac{0,5 T_j X}{\alpha_j^{n,n} \Delta P_j + P_{зо}^{n,n} i \eta + \frac{P_{oc}^{n,n}}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер})}.$$

В связи с конструкционными особенностями электробаромембранного аппарата (наличие только прикатодных мембран), а также с целью упрощения вычислительных расчетов, математические уравнения, описывающие изменения концентраций, были несколько преобразованы. При этом полученные уравнения, используемые в вычислительных экспериментах, имели следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{БВХ} + dC_j^{BX}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{BX} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^n) \right] C_j^{BX} - \\ \quad - \varepsilon \left[\left(V_1^j - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^n) \right] C_j^{BX} - T_j; \\ \frac{dC_j^{BX}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{БВХ} - C_j^{BX}); \\ C_{пер} = H_j^n + R_j^n (C_j^{BX} - C_j^{БВХ}); \\ C_{j-1}^{БВХ} = C_j^{BX}; \\ C_j^{BX}(0) = C_j^{БВХ}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (4.7)$$

где

$$j = 1, 2, 3, \dots, n; \quad \sum_{j=1}^n N_j = 0;$$

$$N = \alpha_j \Delta P_j S + \frac{P_{oc}}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер}) S + \frac{\xi j \varepsilon}{4 \Pi \eta \chi} + (P_j^n) i \eta S; \quad \varepsilon = \frac{2}{S X};$$

$$K_j^n = 0,5 \alpha_j (1 - K_{k_j}) \Delta P_j S; \quad z(\tau) = \frac{V_1^{BX} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E_0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j}; \quad T_j^n = \frac{2\bar{t}_j i \eta}{S X};$$

$$H_j^n = \frac{0,5 T_j X}{\alpha_j^n \Delta P + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер}) + P_{зо}^n i \eta};$$

$$R_j^n = \frac{(1 - K_{k_j}^n) \alpha_j^n \Delta P_j}{\alpha_j^n \Delta P_j + \frac{P_{oc}^n}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{пер}) + P_{зо}^n i \eta}.$$

Для нахождения решений уравнений (4.7) пользовались методом Рунге-Кутты [102]. При этом была составлена программа счета (на языке C++), реализованная на персональном компьютере (INTEL PENTIUM IV).

Сравнение расчетных и экспериментальных временных концентрационных зависимостей для электроосмофильного разделения приведены на рис. 4.9 – 4.11 (•, ∇ – анилин; X, □ – морфолин (ретенат, пермеат); — – эксперимент; ---- – расчет).

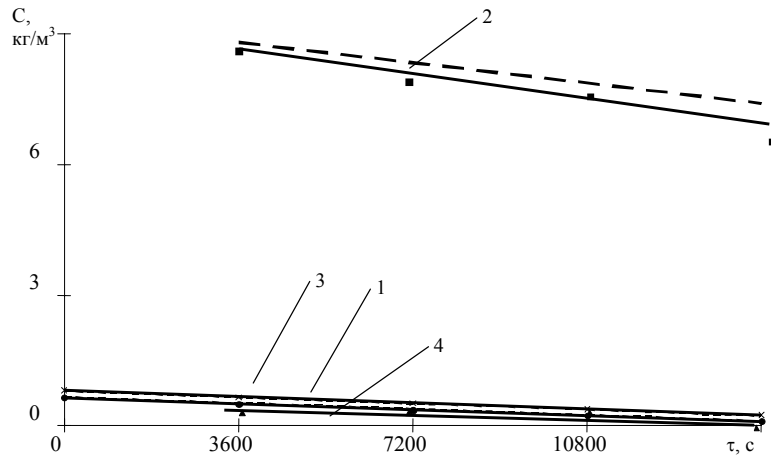


Рис. 4.9. Концентрационная зависимость электроосмотического разделения. Мембрана МГА-100:
 (1, 2 – водный раствор анилина, ретентат, пермеат);
 (3, 4 – водный раствор морфолина, ретентат, пермеат)

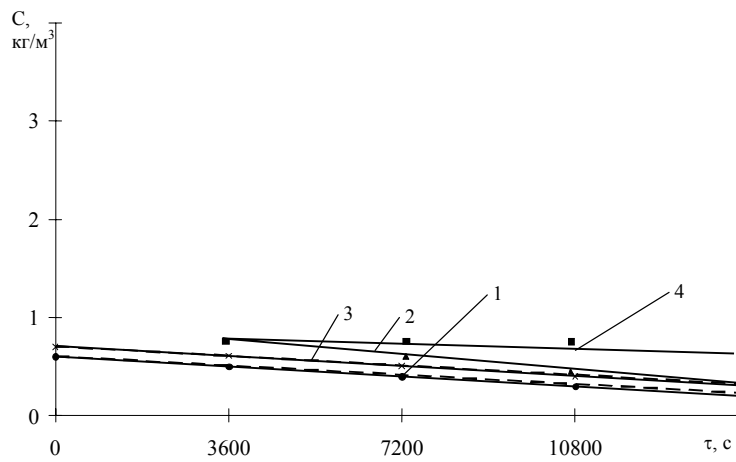


Рис. 4.10. Концентрационная зависимость электроосмотического разделения. Мембрана ОПМ-К:
 (1, 2 – водный раствор анилина, ретентат, пермеат);
 (3, 4 – водный раствор морфолина, ретентат, пермеат)

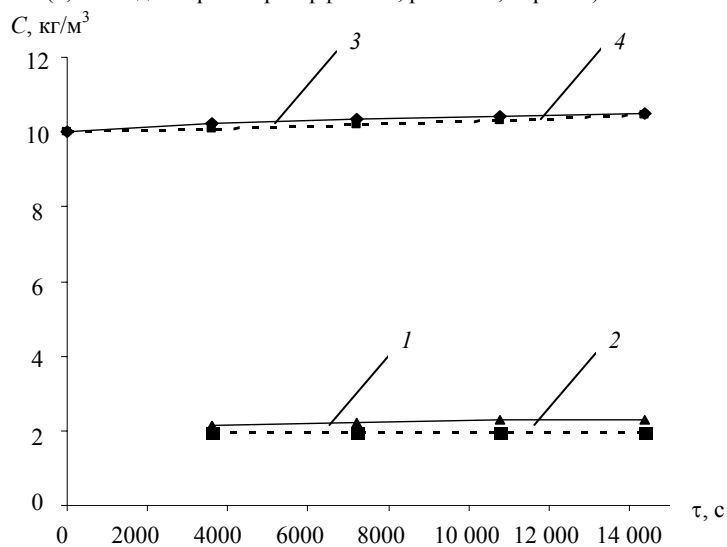


Рис. 4.11. Концентрационная зависимость электробаромембранного разделения водного раствора сульфанилата натрия на мембране ОПМ-К при плотности тока 5 A/m^2
 (пермеат: эксперимент – 1, расчет – 2; ретентат: эксперимент – 3, расчет – 4)

5. РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

Для проведения процессов разделения промышленных растворов методами электроультрафильтрации, электроосмофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса были разработаны три типа аппаратов: аппарат с плоскими фильтрующими элементами, аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами и рулонный аппарат. На эти виды аппаратов получены авторские свидетельства на изобретение [96, 97, 105].

5.1. ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫЙ АППАРАТ С ПЛОСКИМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами – одна из самых удобных конструкций для разделения растворов электролитов методами электромикрофильтрации, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации. Также мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами может с успехом применяться и для проведения обратноосмотических, ультрафильтрационных и микрофильтрационных процессов [96]. Схема плоскокамерного аппарата приведена на рис. 5.1, а на рис. 5.2 показано сечение пористого биполярного электрода.

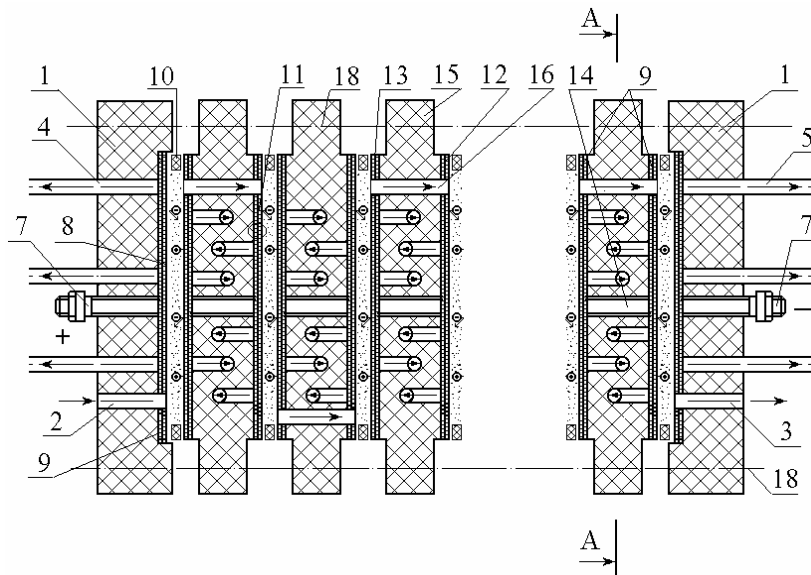
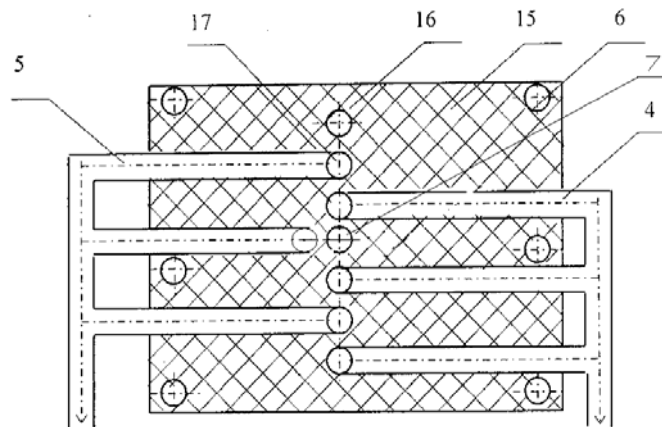


Рис. 5.1. Схема электробаромембранного аппарата с плоскими фильтрующими элементами

Аппарат состоит из двух фланцев 1 с каналами 2 и 3 ввода и вывода разделяемого раствора, каналами 4 и 5 для подвода постоянного электрического напряжения, пористых подложек 8, выполненных из пористого проката типа Х18Н15-ПМ, Х18Н15-МП, ППТМ-ПМ, ЛНПИТ, Н-МП и ЛПН-ПМ [110] с пористостью 20...45 %, которые одновременно служат электродами и дренажом для отвода пермеата, мембран 9, между которыми расположены эластичные уплотнения 10, пористых биполярных электродов, служащих одновременно и дренажом для отвода пермеата, состоит из диэлектрической плиты 15, по обе стороны которой укреплены пористые электроды – анод 12 и катод 13, соединенные между собой шпилькой 14, изготовленной из коррозионно стойкого металла. На пористом биполярном электроде расположены мембраны 9, а в самом электроде имеется переточное отверстие 16.

Средняя часть пористого биполярного электрода выполнена из диэлектрического материала. В ней имеются каналы 4 и 5 для отвода пермеата, отверстие 17 для шпильки 14, соединяющей анод и катод, отверстия 6 для стяжных болтов и переточное отверстие 16. Все детали аппарата стягиваются болтами 18.

Работа аппарата заключается в следующем. Исходный раствор под давлением, превышающим осмотическое, по каналу 2 подается в первую камеру разделения. На крайние электроды подается постоянное электрическое напряжение, вызывающее в растворе определенную плотность тока. Из камеры разделения анионы транспортируются через мембрану 9 (прианодную) к аноду, где в результате электродных реакций образуются кислоты, которые выводятся из аппарата с прианодным потоком пермеата. Аналогичные явления происходят с катионами. Катионы из камеры разделения транспортируются через мембрану (прикатодную) к катоду, где в результате электродных реакций образуются щелочи, которые удаляются из аппарата с прикатодным потоком пермеата [106 – 109]. Разделяемый раствор протекает из камеры в камеру по переточным отверстиям 16, где происходит аналогичное разделение. Из аппарата раствор вводится по каналу 3.



5.2. ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫЙ АППАРАТ
С ТРУБЧАТЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Схема аппарата представлена на рис. 5.3 и рис. 5.4, электробаромембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами состоит из следую

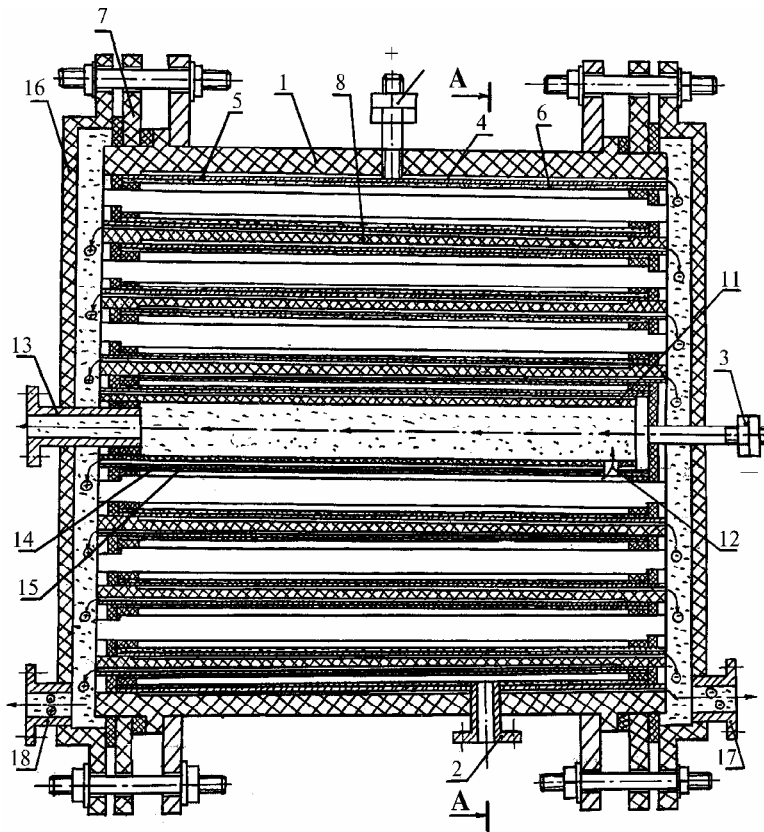


Рис. 5.3. Схема электробаромембранного аппарата
с трубчатыми фильтрующими элементами

щих деталей и узлов: цилиндрического корпуса 1 (рис. 5.3), выполненного из диэлектрического материала, с расположенным на его внешней поверхности штуцером 2 для ввода разделяемой жидкости; устройством 3 для подвода электрического напряжения и выполненными на внутренней поверхности корпуса продольных каналов 4; микропористой подложки 5, служащей одновременно электродом (анодом); прианодной мембраны 6; решеток 7; концентрических фильтрующих элементов 8 с переточными каналами 9 (рис. 5.4), выполненных в виде щелей и повернутых друг относительно друга на 180° ; последовательно соединенных камер разделения 10, образованных концентрическими фильтрующими элементами 8; центральной трубы 11, выполненной из диэлектрического материала с отверстием 12, и герметично установленным во внутренней поверхности патрубком 13, служащим для вывода продуктов разделения; внешней поверхности микропористой подложки 14, служащей электродом (катодом); прикатодной мембраны 15.

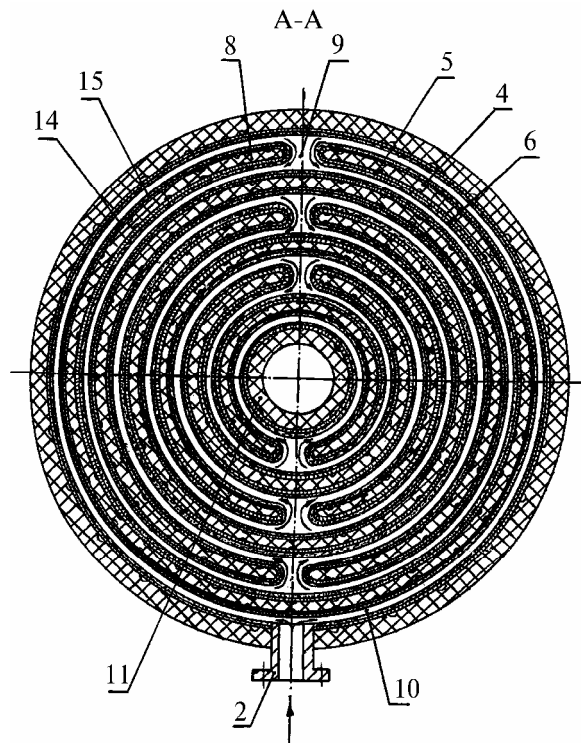


Рис. 5.4. Сечение электробаромембранного аппарата с трубчатыми фильтрующими элементами

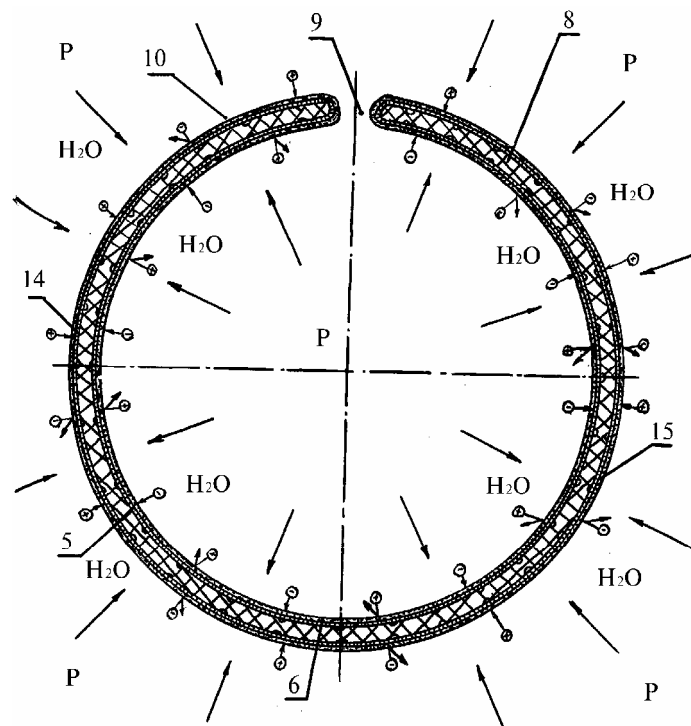


Рис. 5.5. Фильтрующий элемент электробаромембранного аппарата с трубчатыми элементами

Для вывода продуктов разделения электробаромембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами снабжен торцевыми крышками 16, имеющими штуцера 17 и 18 для отвода кислого и щелочного пермеата, соответственно [97].

Фильтрующий элемент 8 (рис. 5.5), выполненный из диэлектрического материала, с продольными каналами 4, с подложкой, изготовленной из микропористого проката типа X18H15-ПМ, X18H15-МП, ЛНПИТ, Н-МП, ЛПН-ПМ [110] с пористостью 20...45 %, служащей одновременно биполярным электродом (внешняя сторона является катодом 14, а внутренняя – анодом 5). На внешней и внутренней поверхностях микропористого электрода расположены, соответственно, прикатодная 15 и прианодная 6 мембраны.

При этом могут использоваться как полимерные мембраны (ацетилцеллюлозные, этилцеллюлозные, полисульфоамидные и т.п.), так и динамические мембраны, получаемые фильтрованием раствора, содержащего специальные диспергированные вещества, через микропористую подложку [26].

Электробаромембранный аппарат работает следующим образом. Разделяемая жидкость под давлением, превышающим осмотическое, через патрубок 2 (рис. 5.3) поступает в ближайшую к корпусу 1 камеру разделения 10. После заполнения аппарата жидкостью на клеммы 3 подается постоянное электрическое напряжение, вызывающее определенную плотность тока

в растворе. Под действием электрического поля анионы транспортируются через прианодную мембрану 6 к аноду 5, расположенному в корпусе 1. Катионы транспортируются через прикатодную мембрану к поверхности ближайшего микропористого биполярного электрода (рис. 5.5), который по отношению к аноду является катодом. В результате электрохимических реакций в прикатодном и прианодном пространствах образуются, соответственно, щелочь и кислота, а также выделяются газы [106 – 109]. Эти продукты (щелочь, кислота, газы) вымываются пермеатом, продавливаемым под действием перепада давления через мембраны. Далее пермеат перемещается по соответствующим продольным каналам 4 и выводится из аппарата через патрубки 17 и 18. Разделяемая жидкость через переточный канал 9 в микропористом биполярном электроде 8 поступает в следующую камеру разделения 10, расположенную ближе к центру аппарата, где происходят аналогичные описанным выше процессы.

Таким образом, из раствора, последовательно протекающего по всем камерам аппарата в виде анионов и катионов, удаляются растворенные вещества. Обедненный раствор отводится через отверстие 12 в центральную трубу 11, а далее через патрубков 13 выводится из аппарата.

Электробаромембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами может использоваться для проведения микрофильтрационных, ультрафильтрационных и обратнoосмотических процессов.

5.3. ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫЙ АППАРАТ РУЛОННОГО ТИПА

Общим недостатком баромембранных аппаратов является отсутствие возможности подвода к системе мембрана-раствор физических полей, например, электрического постоянного поля. В результате этого невозможно отделить электролит от неэлектролита, выделить вещества из природных и сточных вод, дифференцированно выделить ионы из растворов, так как в многокомпонентных водных растворах они проникают через мембрану в эквимолекулярных соотношениях. К сожалению, невозможно на промышленном уровне решить эти проблемы из-за отсутствия электробаромембранных аппаратов промышленного типа. Поэтому основная задача состояла в том, чтобы сконструировать аппарат, позволяющий решать данные проблемы на промышленном уровне [105] (рис. 5.6 и рис. 5.7).

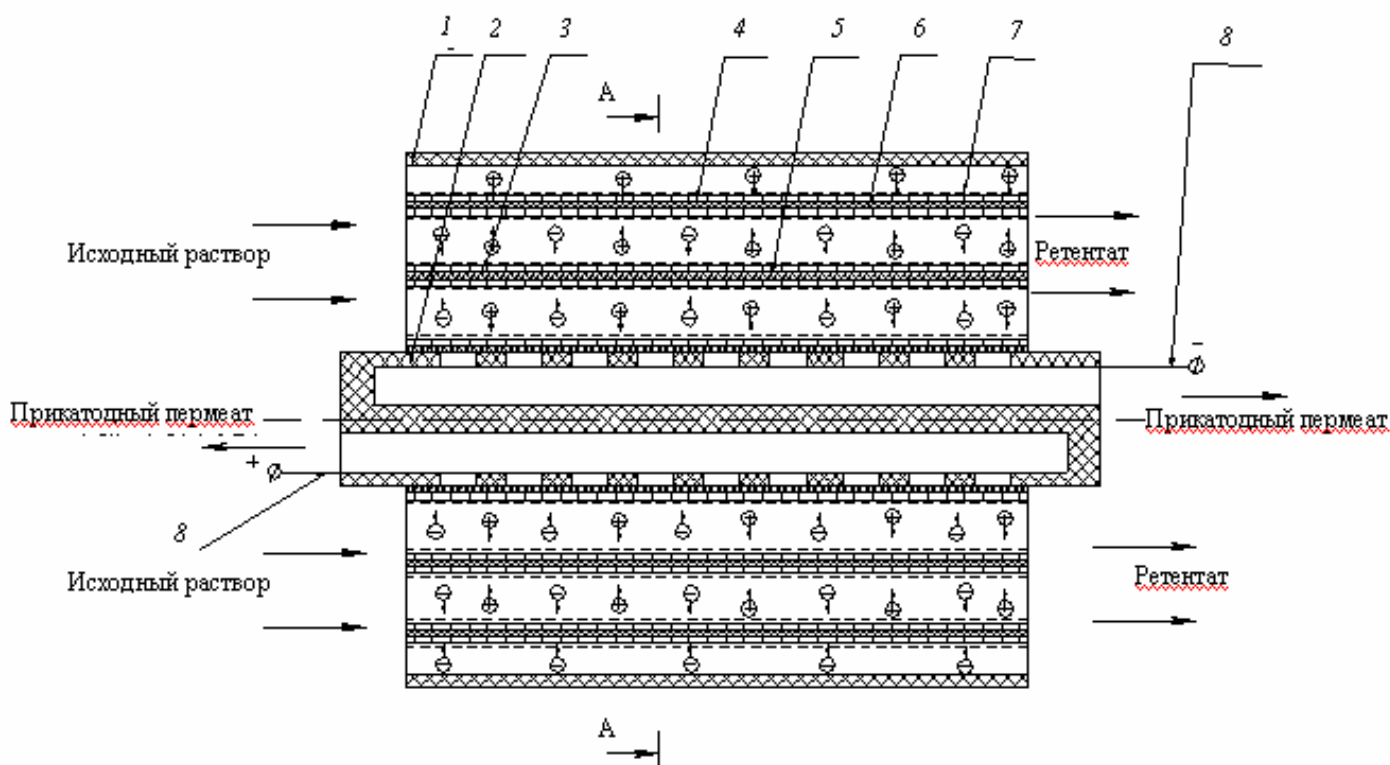


Рис. 5.6. Схема электробаромембранного аппарата рулонного типа:

- 1 – корпус; 2 – первичированная трубка; 3 – обратнoосмотическая прианодная мембрана;
 4 – обратнoосмотическая прикатодная мембрана; 5 – монополярный электрод-анод; 6 – монополярный электрод-катод;
 7 – сетка-турбулизатор; 8 – устройство для подвода электрического тока

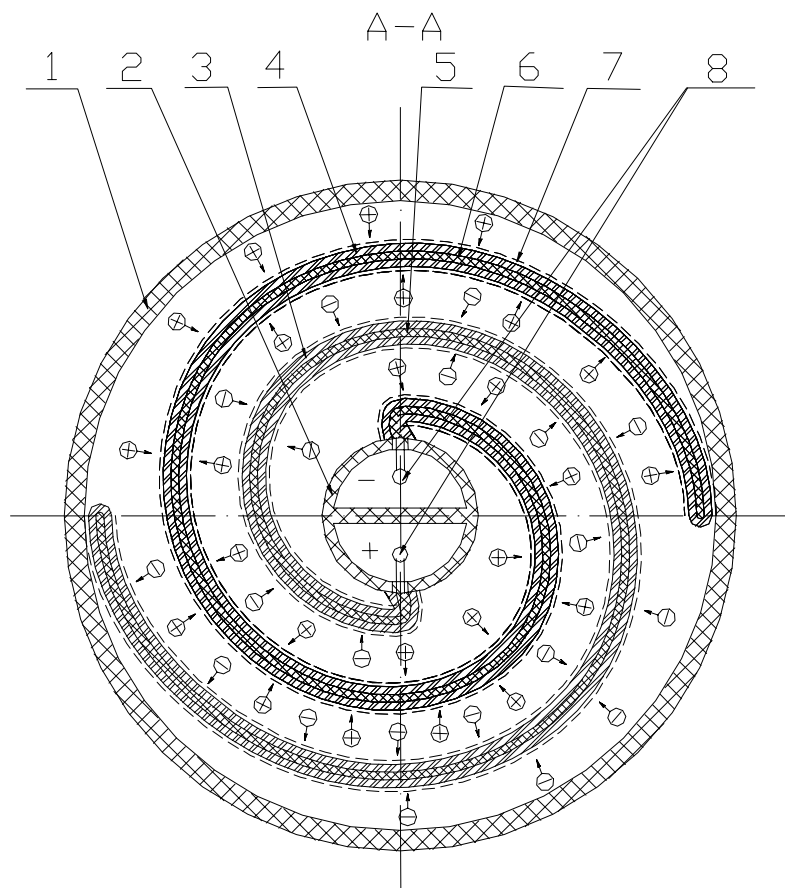


Рис. 5.7. Сечение электробаромембранного аппарата рулонного типа

Электробаромембранный аппарат рулонного типа состоит из корпуса *1*, выполненного из диэлектрического материала; секционированной перфорированной трубки *2*, служащей для отвода прианодного и прикатодного пермеата; обратноосмотической прианодной мембраны *3* и обратноосмотической прикатодной мембраны *4*; монополярных электродов анода *5* и катода *6*, выполненных из графитовой ткани, которая также является подложкой для мембран и дренажом для отвода прикатодного и прианодного пермеата; сетки-турбулизатора *7*; устройства для подвода электрического тока *8*.

Аппарат работает следующим образом. Исходный раствор под давлением, превышающим осмотическое давление растворенных в нем веществ, поступает в межмембранное пространство камеры разделения, в которой находится сетка-турбулизатор, обеспечивающая необходимую скорость движения разделяемого раствора. В этот же момент времени к аппарату подводится внешнее постоянное электрическое поле. В камере разделения растворенное вещество распадается на ионы и под давлением электрического тока анионы стремятся к аноду через прианодную мембрану, а катионы – через прикатодную мембрану к катоду. В это же время под действием давления пермеат (вода) протекает через прикатодную и прианодную мембраны и выдавливает анионы, катионы и газ, образующиеся в результате электролиза на электродах, выполненных из графитовой ткани, через микропористый анод и катод по каналам в перфорированную секционированную трубку. Отвод пермеата из прианодной и прикатодной секции перфорированной трубки осуществляется самотеком по мере заполнения объема в секции.

Кроме того, на предлагаемой конструкции электробаромембранного аппарата рулонного типа без наложения электрического поля можно проводить баромембранные процессы, например, обратный осмос, ультрафильтрацию и микрофильтрацию.

6. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

6.1. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО СПОСОБА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕЖИМЕ

Одним из мероприятий по улучшению экологической обстановки в Тамбовской области является уменьшение объемов сточных вод производства органического полупродукта отбеливателей "белофоров" – сульфанилата натрия ОАО "Пигмент" и возможное дальнейшее использование концентрата в качестве целевого продукта. Для реализации данного мероприятия возможен подход, основанный на концентрировании сточных вод производства сульфанилата натрия по замкнутому циклу концентрата с использованием разработанного электробаромембранного элемента рулонного типа, предварительно очистив раствор баромембранным способом от сульфата натрия с применением различных типов мембран в зависимости от характера коэффициента задерживания для различных веществ.

По нашим исследованиям кинетических характеристик, данный метод позволяет сконцентрировать маточник сульфанилата натрия от 300...350 кг/м³, при этом осмотическое давление данного раствора составит 3...4 МПа (при условии отсутствия других растворенных веществ, в особенности, неорганических). Для реализации данного процесса разработана методика расчета концентрирования раствора сульфанилата натрия с использованием электробаромембранных (баромембранных) аппаратов рулонного типа с замкнутым контуром по тракту ретентата.

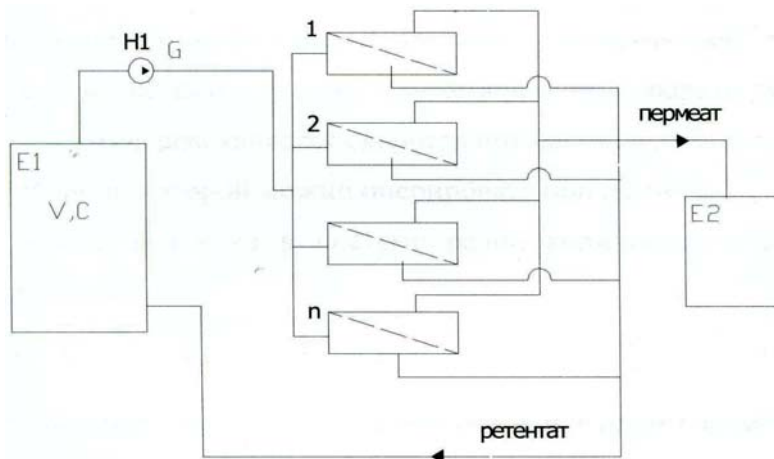


Рис. 6.1. Схема электробаромембранного способа концентрирования в циркуляционном режиме

Пусть емкость $E1$ (рис. 6.1) содержит раствор маточника сульфанилата натрия с начальной концентрацией $C(0) = C_0$ и объемом $V(0) = V_0$. Требуется сконцентрировать раствор до концентрации $C_{кон}$.

Необходимое давление и расход G обеспечивает группа насосов $H1$. Во время концентрирования прианодный и прикатодный пермеаты собираются в емкость $E2$. Необходимое электрооборудование для наложения и регулирования электрического поля на схеме не показано. Количество электробаромембранных элементов рулонного типа – n .

Рассмотрим направление основных объемных и массовых потоков в одном рулонном элементе. Изменение объема в системе запишем в виде

$$\frac{dV}{dt} = G_n n = G - G_p n, \quad (6.1)$$

где G_n, G_p – производительность по пермеату и ретентату одного модуля; n – количество модулей в системе.

Значение производительности по пермеату определяем следующим образом:

$$G_n = G_{конв} - G_{осмот.} + G_{эл. осмот.}, \quad (6.2)$$

где $G_{конв}$ – конвективный перенос растворителя через мембрану под действием давления; $G_{осмот.}$ – осмотический перенос растворителя под действием градиента химических потенциалов; $G_{эл. осмот.}$ – перенос растворителя под действием электрического поля (электроосмотический).

При использовании математической модели, описывающей основные объемные и массовые потоки, в электробаромембранном аппарате рулонного типа выходным параметром является скорость потока разделяемого раствора на выходе из аппарата, которой можно оперировать при расчете.

Изменение массы вещества в системе равно количеству отведенного вещества с пермеата:

$$V \frac{dC}{dt} = G_n C_n n + m_{мигр} = (G - G_p n) C_p - GC + m_{мигр}. \quad (6.3)$$

Далее рассмотрим изменение массовых потоков в одном элементе:

$$\frac{G}{n}C = G_{\Pi}C_{\Pi} + (G - G_{\Pi})C_p + m_{\text{мигр}} \cdot \quad (6.4)$$

Концентрация пермеата

$$C_{\Pi} = (1 - K)C, \quad (6.5)$$

где K – усредненное значение коэффициента задерживания.

Выразим концентрацию ретентата C_p из (6.4), (6.5) и подставим в (6.3):

$$V \frac{dC}{dt} = (G - G_p n) \frac{\left(\frac{G}{n} - G_{\Pi} (1 - K)\right) C + m_{\text{мигр}}}{\left(\frac{G}{n} - G_p\right)} - GC + m_{\text{мигр}} \cdot \quad (6.6)$$

Таким образом, получаем систему обычных дифференцированных уравнений с начальными условиями, которую можно решить численным методом Эйлера:

$$\begin{cases} V \frac{dC}{dt} = (G - G_p n) \frac{\left(\frac{G}{n} - G_{\Pi} (1 - K)\right) C + m_{\text{мигр}}}{\left(\frac{G}{n} - G_p\right)}; \\ \frac{dV}{dt} (-G_{\Pi} + G_p) n; \\ C(0) = C; \\ V(0) = 0. \end{cases} \quad (6.7)$$

Решение данной системы дифференциальных уравнений позволяет определить время, за которое концентрация в емкости $E1$ станет заданной. При известной производительности, т.е. времени, необходимом для концентрирования определенного объема, можно определить необходимое число элементов в аппарате.

Для проверки методики расчета, были проведены исследования по концентрированию маточника сульфанилата натрия на экспериментальной установке, с плоскокамерной ячейкой, с использованием мембраны ESPA. Рабочая площадь мембран $2 \times 0,0078 \text{ м}^2$. Исследования проводились при давлении 5 МПа. Водопроницаемость по растворителю растворителя составила $1,78 \times 10^{-6} \text{ м/с}$. Средний коэффициент задерживания 0,81.

Зависимость изменения расчетной экспериментальной концентрации в исходной емкости (5 л) приведена на рис. 6.2.

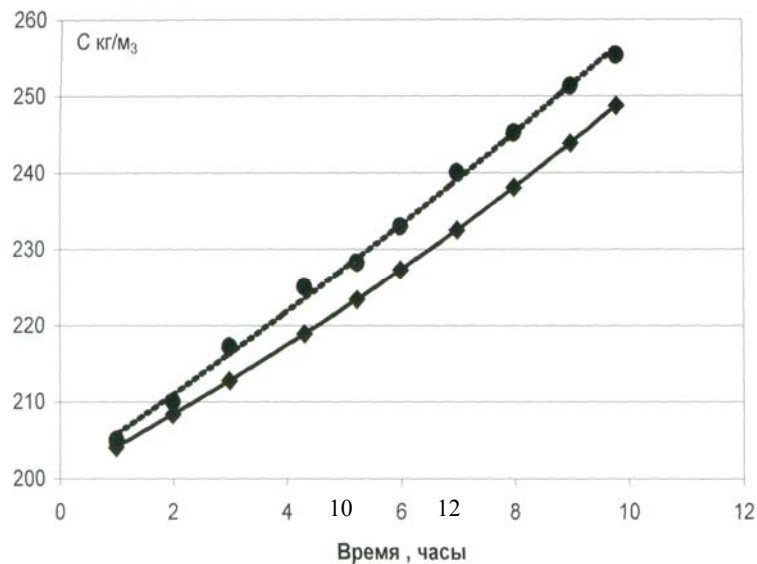


Рис. 6.2. Изменение концентрации в исходной смеси:
 ———— – расчетное; - - - - - – экспериментальное

6.2. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО СПОСОБА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАСКАДНОЙ СХЕМЫ

На основе проведенных исследований и разработанной математической модели массопереноса и инженерной методики расчета был предложен электробаромембранный способ концентрирования сточных вод, содержащих сульфанилат натрия проточным способом, с использованием каскадной схемы.

Из-за большой разницы в концентрации на входе и на выходе, а также из-за большой производительности концентрирование необходимо проводить по каскадной схеме. При этом пермеат будет отводиться в отдельную емкость, а ретентат – для дальнейшего концентрирования в модули следующей степени.

Используя данную модель, можно спроектировать технологическую схему для концентрирования сульфанилата натрия на установке с каскадным расположением рулонных элементов. При этом с помощью математической модели рассчитывались все основные массовые потоки и определялись геометрические параметры установки – рабочая площадь мембран и, как следствие, необходимое число стандартных сдвоенных модулей на основе ЭРО900/6.5.

Исходя из технологического задания, для расчета приняты следующие показатели:

- объем расхода стоков – $10 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- исходная концентрация – $100 \text{ кг}/\text{м}^3$;
- концентрация на выходе – $300 \text{ кг}/\text{м}^3$.

После мембранных установок концентрат направлялся на упаривание, пермеат утилизируется (с возможным дальнейшим концентрированием).

Для каждой ступени были просчитаны необходимое количество модулей, исходя из производительности по ретентату, и концентрации в ретентате. При расчете использовалась математическая модель, реализованная на языке программирования VBA.

На рис. 6.3 показаны схемы концентрирования сульфанилата натрия на мембране МГА-90Т:

- при наложении электрического тока плотностью $1 \text{ А}/\text{м}^2$;
- без наложения электрического тока.

Начальное давление для каждого аппарата составляет P_n – 5 МПа и конечное P_k – 4,5 МПа. Таким образом, все аппараты находились в одинаковых условиях.

Анализируя потоки по схеме концентрирования, можно говорить об эффективности использования электробаромембранного способа. Так, при наложении электрического тока общее число аппаратов 682 в 47 ступенях, а без наложения – 1071 в 10 ступенях.

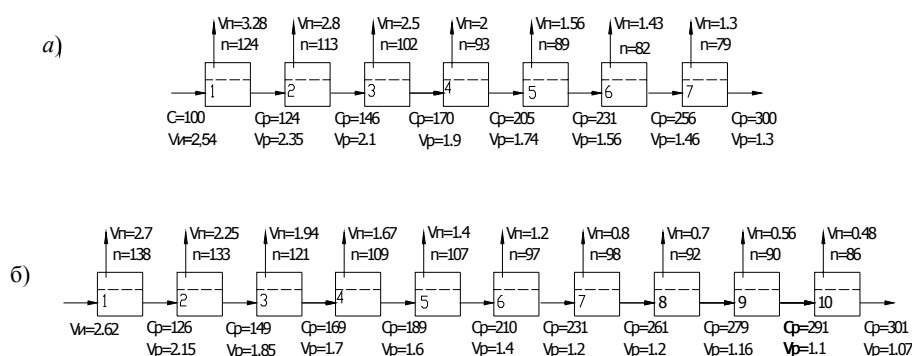


Рис. 6.3. Каскадная схема концентрирования сульфанилата натрия:

а – с наложением электрического тока; б – без наложения электрического тока.

V_n – скорость подачи раствора в первые ступени раствора, $10^{-2} \text{ м}/\text{с}$;

V_p – удельная производительность по ретентату, $10^{-2} \text{ м}/\text{с}$; V_n – удельная производительность по пермеату, $10^{-6} \text{ м}/\text{с}$; C – концентрация на входе, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_p – концентрация в пермеате на каждой ступени, $\text{кг}/\text{м}^3$,

n – число сдвоенных элементов ЭРО900/6,5 в ступени

Результаты исследований были предложены ОАО "ПИГМЕНТ" для дальнейшей разработки технологической схемы концентрирования с использованием выпускаемых отечественными производителями мембран и мембранных установок.

6.3. ПРИМЕНЕНИЕ БАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СУЛЬФАНИЛАТА НАТРИЯ

Основной задачей поставленной цели является очистка полупродукта красителей 20 %-ного раствора сульфанилата натрия, производимого на ОАО "ПИГМЕНТ" г. Тамбова, от примесей, основной долей которого является сульфокислый натрий (массовая доля содержания 1 %). Вторая стадия задачи – концентрирование раствора сульфанилата натрия до 35...40 %. Решение проблемы связано с исследованием и определением необходимых типов мембран и режимов мембранных процессов, удовлетворяющих проведению операции по рис. 6.4.

При подборе мембран для стадии разделения проведен ряд экспериментов с ультрафильтрационными мембранами УПМ-50 и УФМ-50 и обратноосмотическими МГА-90Т и ОПМ-К.

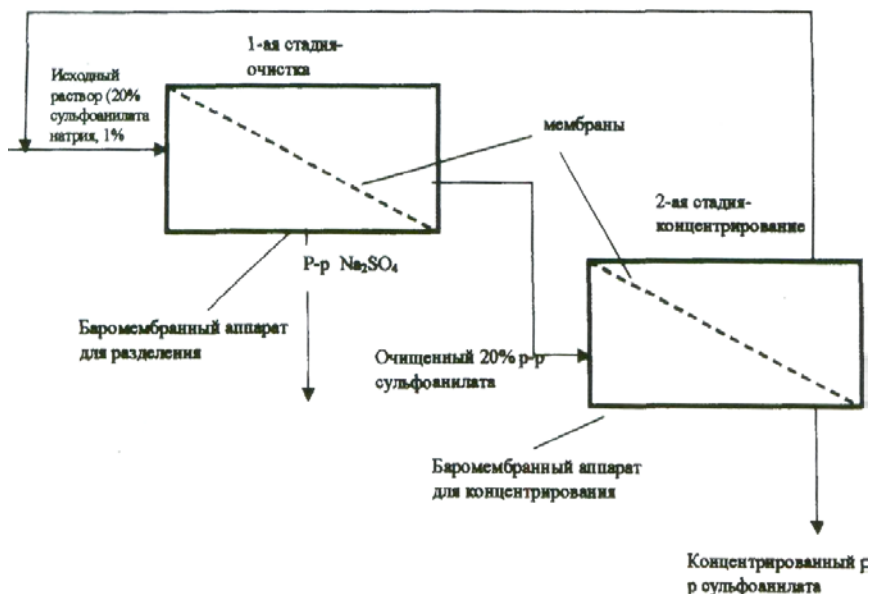


Рис. 6.4. Схема очистки и концентрирования маточника сульфанилата натрия

В результате полученных экспериментальных данных по значениям коэффициента задерживания и водопроницаемости можно сделать предварительные выводы:

1. Первую стадию – отделение сульфанилата натрия от сульфата натрия – можно проводить на обратноосмотических мембранах МГА-90Т, где коэффициент задерживания у сульфата натрия 80...90 % [111], а у сульфанилата натрия – 5...12 %.
2. Вторую стадию – концентрирование – можно провести на обратноосмотических мембранах ОПМ-К, где коэффициент задерживания составляет 13...22 % по сульфанилату натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены существующие методы электромембранной и баромембранной очистки и концентрирования промышленных растворов. Приведены виды промышленных мембран, мембранных элементов и мембранных установок. Рассмотрено влияние режимных параметров и сопутствующих факторов на процесс ультрафильтрационного, электро-ультрафильтрационного, обратноосмотического и электроосмофильтрационного разделения растворов.

Приведены методы математического описания массопереноса в процессе баромембранного и электробаромембранного разделения растворов, а также проведена проверка адекватности разработанных математических моделей. Отмечено отличие разработанных электробаромембранных аппаратов плоскокамерного, трубчатого и рулонного типов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sourirajan, S. The science of reverse osmosis. – Mechanisms, membranes, transport and applications / S. Sourirajan // Pure and applied chemistry. – 1978. – Vol. 50. – P. 593 – 615.
2. Ивара, М. Механизм разделения растворенных веществ методом обратного осмоса : пер. с яп. / М. Ивара. – Хёмэй. – 1978. – Т. 16, № 7. – С. 399 – 412.
3. Jonsson, G. and Boesen C.E. The mechanism of reverse osmosis separation of organic solutes using cellulose acetate membranes / G. Jonsson and C.E. Boesen // Desalination. – 1978. – Vol. 24, N 1/3. – P. 17–18.
4. Separation of aromatic substances from aqueous solutions using a reverse osmosis technique with thin, dense cellulose acetate membranes / S. Tone, K. Shinohara, Y. Igorashi, T. Otake // Journal of membrane science. – 1984. – Vol. 19. – P. 195 – 208.
5. Мудлер, М. Введение в мембранную технологию / пер. с англ. ; под ред. С.И. Япольского, В.П. Дубяги. – М. : Мир, 1999. – 513 с.
6. Бестереков, У. Разделение растворов капролактама методом обратного осмоса / У. Бестереков, Н. Водных, В. Кочергин, Ю.И. Дытнерский // Труды МХТИ. – М., 1976. – Вып. 90. – С. 147 – 150.
7. Рыбак, И.И. Разделение водно-фенольных смесей методом обратного осмоса / И.И. Рыбак // Нефтехимическая промышленность. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1974. – № 3. – С. 41 – 43.
8. Х. Агилар, Перис. Явления переноса через мембрану / Перис Х. Агилар ; пер. с англ. – 1985. – 34 с.
9. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
10. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Ясминов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.
11. Брык, М.Т. Мембранная технология в промышленности / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твердый. – Киев : Техника, 1990. – 247 с.
12. Брык, М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев : Наукова Думка, 1989. – 288 с.
13. Применение мембран для создания систем кругового водопотребления / М.Т. Брык [и др.]. – М. : Химия, 1990. – 40 с.
14. Слесаренко, В.Н. Опреснение морской воды / В.Н. Слесаренко. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 278 с.
15. Дубяга, В.П. Полимерные мембраны / В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. – М. : Химия, 1981. – 232 с.
16. Кестинг, Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг. – М. : Химия, 1991. – 336 с.
17. Брок, Т. Мембранная фильтрация / Т. Брок ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 464 с.
18. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
19. Громогласов, А.А. Водоподготовка. Процессы и аппараты / А.А. Громогласов, А.С. Копылов, А.П. Пильщиков. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 272 с.
20. Применение мембранных процессов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Обзорная информация / С.В. Зубарев [и др.]. – М. : ЦНИИТР Энефтехим, 1989. – 76 с.
21. Смирнов, Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Генкин. – М. : Химия, 1980. – 198 с.
22. Карнаух, Г.С. Концентрирование соленых стоков нефтеперерабатывающих заводов методом обратного осмоса / Г.С. Карнаух, В.И. Костюк // Химия и химическая технология топлив и масел. – 1983. – № 7. – С. 38.
23. Лазарев, С.И. Математическое описание баромембранных процессов концентрирования раствора белогорода ОБЖИДКОГО / С.И. Лазарев [и др.] // Химия и химическая технология. – Иваново, 2007. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 71 – 74.
24. Зыков, Е.Д. Исследования влияния электрического поля на процесс обратного осмоса : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Зыков. – М., 1978. – 120 с.
25. Электроосмофильтрация – новый метод разделения растворов / Ю.И. Дытнерский [и др.] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1982. – Вып. 122. – С. 15 – 22.
26. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – М. : Химия (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии), 1986. – 272 с.
27. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
28. Сухов, Г.Д. Разделение многокомпонентных растворов электролитов методом электроосмофильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Г.Д. Сухов. – М., 1983. – 165 с.
29. Карлин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. техн. наук / Ю.В. Карлин. – М., 1984. – 179 с.
30. Дмитриева, Н.С. Исследования влияния электрического поля на процесс ультрафильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Дмитриева. – М., 1983. – 120 с.
31. Зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран от гидродинамической проницаемости / Л.А. Кульский [и др.] // Доклады академии наук СССР. – 1987. – Т. 293, № 1. – С. 175 – 178.
32. Волгин, В.Д. Математическое описание процесса обратного осмоса / В.Д. Волгин, Е.Д. Максимов, В.И. Новиков // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 2, № 3. – С. 222 – 225.
33. Муравьев, Л.Л. Моделирование работы обратноосмотических установок с рулонными фильтрующими элементами / Л.Л. Муравьев // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 2. – С. 107 – 109.
34. Агеев, Е.П. Основы математического описания проницаемости кристаллизующихся полимерных мембран / Е.П. Агеев, А.В. Вершубский // Высокомолекулярные соединения. – 1983. – Т. 30, № 9. – С. 647 – 650.
35. Байков, В.И. Ультрафильтрация в плоском канале с одной проницаемой поверхностью / В.И. Байков, П.К. Звонец // Инженерно-физический журнал. – 1999. – Т. 21, № 1. – С. 32 – 37.
36. Регирер, С.А. О приближенной теории вязкой несжимаемой жидкости в трубах с пористыми системами / С.А. Регирер // Известия вузов. Математика. – 1962. – № 5. – С. 65 – 67.

37. Чураев, В.Д. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах / В.Д. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 387 с.
38. Жарких, Н.И. Теория обратного осмоса на мембране из сферических частиц. Приближение Дебая / Н.И. Жарких, В.Н. Шилов // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, № 1. – С. 3 – 9.
39. Цапюк, Е.А. Влияние заряда полупроницаемых мембран, природы и концентрации электролита на их обессоливающие действия при обратном осмосе / Е.А. Цапюк, В.П. Бадеха, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 4. – С. 307 – 314.
40. Поляков, С.В. Зависимость от концентрации параметров, используемых при математическом описании процесса опреснения воды обратным осмосом / С.В. Поляков, В.Д. Волгин, Е.Д. Максимов // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 4, № 2. – С. 107 – 111.
41. Гринчук, Н.Н. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Н.Н. Гринчук. – Минск, 1991. – 318 с.
42. Коржов, Е.Н. Модель электродиализа в ламинарном режиме / Е.Н. Коржов // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 5. – С. 20 – 23.
43. Smirnova, N.M. Proc. 6-th Intern. Symp. Fresh Water from the Sea. Las Palmas / N.M. Smirnova, A.M. Kusavske. – 1978. – Vol. 3. – P. 113 – 123.
44. Kusavske, A.M. Desalination / A.M. Kusavske, V.P. Shulika. – 1983. – Vol. 46. – P. 203 – 210.
45. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.
46. Коновалов, В. И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессах электродиализа / В.И. Коновалов, В.Б. Коробов // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 9. – С. 1975 – 1982.
47. Гринчук, Н.И. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Гринчук. – Минск : АНК "Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 1991. – 252 с.
48. Лазарев, С.И. Коэффициенты диффузионной проницаемости кальция сернокислового через мембранные элементы трубчатого вида / С.И. Лазарев [и др.] // Химия и химическая технология. – Иваново, 2007. – Т. 50. – Вып. 5. – С. 120 – 122.
49. Ковалев, С.В. Исследование сорбционной способности обратноосмотических мембран / С.В. Ковалев, Д.Ю. Редин, К.С. Лазарев // Труды ТГТУ. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – Вып. 20. – С. 33 – 35.
50. Мамонтов, В.В. Очистка и концентрирование производственных сточных вод обратным осмосом / В.В. Мамонтов, В.Л. Головашин, С.И. Лазарев // Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования : сб. тр. по материалам V Междунар. науч.-практ. конф. / ТГУ им. Г.Р. Державина. – Тамбов, 2007.
51. Лазарев, С.И. Исследование кинетических характеристик обратноосмотического разделения водных растворов сульфанилата натрия / С.И. Лазарев, А.С. Горбачев, В.А. Шапошник, В.М. Стамов // Прикладная химия. – СПб., 2006. – Т. 79. – Вып. 5. – С. 1515 – 1518.
52. Лазарев, С.И. Исследование кинетических характеристик при разделении водных растворов белоефора на электроосмофильно-фильтрационной трехкамерной установке / С.И. Лазарев, С.А. Вязовов, А.А. Арзамасцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 55 – 57.
53. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
54. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембран / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.
55. Технологические процессы с применением мембран / Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян ; пер. с англ., под ред. Р.Е. Лейси, С. Лёба. – М. : Мир, 1976. – 372 с.
56. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
57. Wodzki Romuald, Narebska Anna, Ceynowa Jozef / Permselectivity of vion excheng membranes from sorption data and ils relation to nonuliformily of mtmbranes // Die Angewandie Makromolekulare Chemi. – Basel. 1982. – Vol. 106, N 1685. – P. 23 – 25.
58. Мащуря, Т. Выделение веществ / Т. Мащуря // ВЦП. № Ц-53579. – М., 1975. – 98 с.
59. Дмитриев, Е.А. Исследование явления концентрационной поляризации и его учет в процессах разделения растворов обратным осмосом : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е.А. Дмитриев. – М., 1980. – 16 с.
60. Дытнерский, Ю.И. Исследования влияния концентрационной поляризации на процесс обратного осмоса / Ю.И. Дытнерский, Е.А. Дмитриев // Труды МХТИ. – М., 1982. – Вып. 122. – С. 64 – 72.
61. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер ; пер с англ., под ред. Ю.И. Дытнерского. – Химия, 1981. – 464 с.
62. Яминов, А.А. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Яминов, А.К. Орлов, Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.
63. Поляков, С.В. Расчет концентрационной поляризации в аппаратах обратного осмоса и плоскокамерными фильтрующими элементами / С.В. Поляков [и др.] // Химия и технология воды. – 1982. – Т. 4, № 3. – С. 299 – 304.
64. Старов, В.М. Влияние ассоциации ионов в зоне концентрационной поляризации и выпадение кристаллов на селективность обратноосмотических мембран / В.М. Старов, Н.В. Чураев, В.М. Дорохов // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 2. – С. 67 – 72.
65. Дмитриев, Е.А. Исследование явления концентрационной поляризации и его учет в процессах разделения растворов обратным осмосом : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е.А. Дмитриев. – М., 1980. – 16 с.
66. Дытнерский, Ю.И. Исследования влияния концентрационной поляризации на процесс обратного осмоса / Ю.И. Дытнерский, Е.А. Дмитриев // Труды МХТИ. – М., 1982. – Вып. 12. – С. 64 – 72.
67. Концентрирование сточных вод ионнообменных колонн методом обратного осмоса / сост. : Н.Н. Брагер, Н.М. Корольков, Ю.П. Лобанов. – 1989. – 12 с.
68. Байков, В.И. Нестационарная концентрационная поляризация при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале / В.И. Байков, А.В. Вильдюкевич // Инженерно-физический журнал. – М., 1994. – Т. 67, № 1–2. – С. 103 – 107.
69. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
70. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.

71. Срибная, В.П. Влияние растворенных органических веществ на полупроницаемые мембраны и способы стабилизации их осмотических свойств / В.П. Срибная, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 3. – С. 204 – 207.
72. А.с. 617041 МКИ С02В1/82. Способ очистки водных растворов от органических соединений / Ю.А. Авдонин, Л.В. Корнева, И.И. Константинов и [др.]. – № 1995596/23-26 ; опубл. 1978, № 28. – С. 7.
73. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий. – М. : Наука, 1996. – 296 с.
74. А.с. 924063 СССР МКИ С08j5/22. Способ изготовления селективной мембраны / Л.Я. Алимова и [др.]. – № 2869361/23-05 ; опубл. открытия, изображения, промышленные образцы, товарные знаки. – 1982. – № 16. – С. 114.
75. Шапошник, В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
76. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен ; пер. с англ. ; под ред. Ю.А. Чизмадзе. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
77. Коновалов В.И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессах электродиализа / В.И. Коновалов, В.Б. Коробов // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 9. – С. 1975 – 1982.
78. Деминерализация методом электродиализа / пер. с англ. ; под ред. Б.Н. Ласкореева, Ф.В. Раузен. – М. : Госатомиздат, 1963. – 351 с.
79. Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – М. : Стройиздат, 1986. – 172 с.
80. Бобровник, Л.Д. Электромембранные процессы в пищевой промышленности / Л.Д. Бобровник, П.П. Загородный. – Киев : Выща школа, 1989. – 272 с.
81. Matsuura, T. Reverse osmosis separation of hydrocarbons in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes / T. Matsuura, S. Sourirajan // Journal of applied polymer science. – 1973. – Vol. 17, N 12. – P. 3661 – 3682.
82. Дытнерский, Ю.И. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров // Журнал Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева. – М., 1987. – Т. 32, № 6. – С. 669 – 673.
83. Применение мембран для создания систем кругового водопотребления / М.Т. Брык [и др.]. – М. : Химия, 1990. – 40 с.
84. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
85. Бобровник, Л.Д. Электромембранные процессы в пищевой промышленности / Л.Д. Бобровник, П.П. Загородный. – Киев : Выща школа, 1989. – 272 с.
86. Дытнерский, Ю.И. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров // Журнал Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева. – М., 1987. – Т. 32, № 32. – С. 669 – 673.
87. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий мембранными методами / С.В. Зубарев [и др.] // Химия и технология топлива и масел. – 1989. – № 2. – С. 40 – 43.
88. Перспективы мембранной очистки промышленных вод от поверхностно-активных веществ и красителей. Обзорная информация / Л.А. Красильников [и др.]. – Киев : УкрНИИТИ, 1986. – 48 с.
89. Карбахш, М. Мембранные процессы в медицине и биотехнологии / М. Карбахш, Х. Перль // Журнал Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева. – М., 1987. – Т. 32, № 6. – С. 669 – 673.
90. Дытнерский, Ю.И. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров // Журнал Всесоюзного общества им. Д.И. Менделеева. – М., 1987. – Т. 32, № 6. – С. 607 – 614.
91. Кочергин, Н.Ф. К исследованию полупроницаемости обратноосмотических мембран в разбавленных водных растворах / Н.В. Кочергин, С.В. Фимичев, А.В. Огневский // Труды ТХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1982. – Вып. 122. – С. 3.
92. Химическое и нефтеперерабатывающее машиностроение. Отечественный опыт: Э.И. – 1987. – № 9. – 20 с. (Сер. ХМ-1).
93. Концентрирование сточных вод ионообменных колонн методом обратного осмоса / Н.Н. Брагер [и др.]. – Дзержинск : Дзержинский индустр. ин-т, 1989. – 12 с. Деп. В УкрНИИТИ 31.03.89, № 953-Ук89.
94. Дубицкая, Н.И. Применение метода обратного осмоса для очистки сточных вод / Н.И. Дубицкая, С.А. Перлов // Бумажная промышленность. – 1987. – № 6. – С. 5–6.
95. Лазарев, С.И. Отрицательная селективность при обратноосмотическом разделении водных растворов низкомолекулярных органических веществ / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // VI научная конференция ТГТУ : тез. докл. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2001. – С. 199.
96. А.с. 1745284 СССР, МКИ В 010 63/08. Мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов (СССР). – № 4664891/26 ; заявл. 21.03.89 ; опубл. 07.07.92, Бюл. № 25. – 4 с.
97. А.с. 1681926 СССР, МКИ В 01 2) 61/14, 61/42. Мембранный аппарат / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов (СССР). – № 4696715/26 ; заявл. 24.05.89 ; опубл. 07.10.91, Бюл. № 37. – 6 с.
98. Рябинский, М.А. К вопросу о разработке электробаромембранного аппарата рулонного типа / М.А. Рябинский, С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов // Фундаментальные и прикладные исследования в системе образования : сб. тр. по материалам V междунар. науч.-практ. конф. / ТГУ им. Г.Р. Державина. – Тамбов, 2007.
99. Лазарев, С.И. Разделение водных растворов, содержащих анилин, на электробаромембранном аппарате плоскокамерного / С.И. Лазарев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2001. – № 5. – С. 53 – 56.
100. Электрохимия органических соединений / пер. с англ. ; под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. – М. : Мир, 1976. – 731 с.
101. Корыга, Ирши. Ионы, электроды, мембраны / Ирши Корыга ; пер. с чешск. – М. : Мир, 1983. – 264 с.
102. Демидович, Б.П. Численные методы анализа / Б.П. Демидович, И.А. Марон, Э.З. Шувалова. – М. : Наука, 1967. – 368 с.
103. А.с. 1681926 СССР, МКИ В 01 2) 61/14, 61/42. Мембранный аппарат / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов (СССР). – № 4696715 ; заявл. 24.05.89 ; опубл. 07.10.91, Бюл. № 37. – 6 с.
104. Мембраны и мембранная техника : каталог. – Черкассы : НИИТЭХИМ, 1988. – 32 с.
105. Лазарев, С.И. К вопросу о геометрическом проектировании элект-робаромембранных аппаратов / С.И. Лазарев // Вестник ТГУ. – Тамбов, 2003. – Т. 8. – Вып. 2. – С. 133–134.

106. Гнусин, Н.П. К вопросу об электроосмотической проницаемости ионообменных мембран / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – № 3. – С. 679 – 682.
107. Гнусин, Н.П. Транспорт воды в ионообменных мембранах во внешнем электрическом поле / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 9. – С. 1247 – 1249.
108. Электрохимия органических соединений / пер. с англ. ; под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феокистова. – М. : Мир, 1976. – 731 с.
109. Лазарев, С.И. Проектирование электробаромембранного аппарата трубчатого типа / С.И. Лазарев, А.А. Арзамасцев, Ю.А. Тепляков // Вестник ТГУ. – Тамбов, 2001. – Вып. 4. – С. 456–457.
110. Листовые материалы, полученные методом прокатки порошков. Проспект. – Выкса, 1990.
111. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ	4
1.1. Явления переноса	4
1.2. Факторы, влияющие на перенос веществ в электробаромембранных процессах	8
1.3. Методы стабилизации работы мембран и электробаромембранных установок	14
2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ	20
2.1. Математическая модель массопереноса в баромембранных процессах	20
2.2. Математическая модель массопереноса в электробаромембранных процессах	26
3. БЛОК-СХЕМА РАСЧЕТА И КОРРЕКЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ	36
3.1. Блок-схема расчета и коррекции математической модели в баромембранных процессах	36
3.2. Блок-схема расчета и коррекции математической модели в электробаромембранных процессах	39
4. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ...	42
4.1. Описание мембранного аппарата для проверки адекватности математических моделей	42
4.2. Проверка адекватности математических моделей массопереноса в баромембранных процессах	44
4.3. Проверка адекватности математических моделей массопереноса в электробаромембранных процессах	48
5. РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ	53
5.1. Электробаромембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами	53
5.2. Электробаромембранный аппарат с трубчатыми фильтрующими элементами	55
5.3. Электробаромембранный аппарат рулонного типа	58
6. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ	62
6.1. Расчет электробаромембранного способа концентрирования в циркуляционном режиме	62
6.2. Расчет электробаромембранного способа с использованием каскадной схемы	65
6.3. Применение баромембранных методов для очистки от неорганических примесей в производстве сульфанилата натрия ..	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	69
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	70