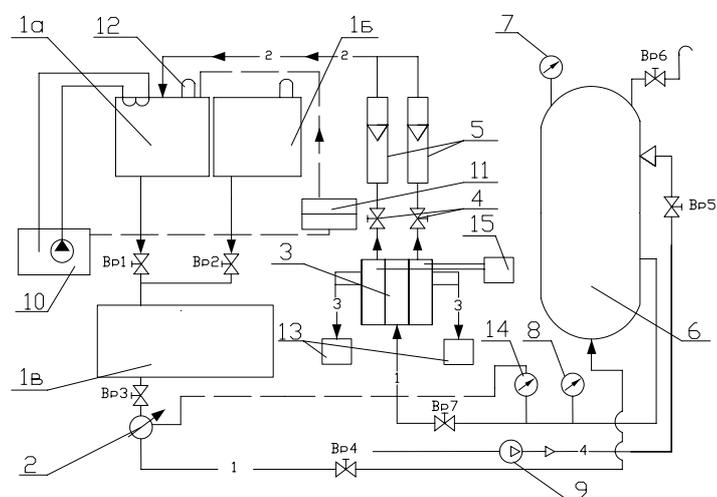


С.И. ЛАЗАРЕВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫХ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ



◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

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

С.И. ЛАЗАРЕВ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ
МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ**

Рекомендовано Учёным советом ТГТУ
в качестве учебного пособия
для студентов 4 и 5 курсов, обучающихся
по специальностям 280202, 240801, 240601



Тамбов
Издательство ТГТУ
2008

УДК 544.6.076.342 (075)
ББК Л610я73
Л171

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор ТГУ им. Г.Р. Державина
А.А. Арзамасцев

Доктор технических наук, профессор ТГТУ
В.М. Дмитриев

Лазарев, С.И.
Л171 Теоретические и прикладные основы электробаромембранных методов разделения многокомпонентных растворов : учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – 104 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0739-1.

Приведены методики, описание экспериментальных установок, результаты экспериментальных исследований кинетических характеристик электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов, математическая модель тепло- и массопереноса. Пособие является практическим руководством для самостоятельного и лабораторного освоения баромембранного и электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов.

Предназначено для студентов 4 и 5 курсов, обучающихся по специальностям 280202, 240801, 240601.

УДК 544.6.076.342 (075)
ББК Л610я73

ISBN 978-5-8265-0739-1 © ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ), 2008

Учебное издание

ЛАЗАРЕВ Сергей Иванович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 16.11.2008
Формат 60 × 84 / 16. 6,04 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 508

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные водные растворы по своему составу многокомпонентны и содержат как органические, так и неорганические вещества.

Методы мембранной технологии позволяют не только разделять растворы, но и дифференцированно выделять молекулы и ионы из многокомпонентных систем. Кроме того, методы мембранной технологии обладают компактностью, низкой металлоёмкостью, простотой конструктивного оформления, безреагентностью, экологичностью и малой энергоёмкостью, так как в этих методах затраты энергии расходуются только на разрыв межмолекулярных связей многокомпонентных растворов.

В данной работе рассматривается теоретическая и практическая разработка методик баромембранного и электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов и проведение экспериментальных исследований. Получены экспериментальные данные по предварительной обработке и влиянию многокомпонентности на диффузионную проницаемость и сорбционную способность мембран.

Полученные экспериментальные данные теоретически обобщены и математически описано влияние многокомпонентности на кинетические коэффициенты баромембранного и электробаромембранного разделения растворов. Приведены математические модели массо- и теплопереноса.

Все вышеизложенное указывает на необходимость развития данного научного направления в современной трактовке, связанного с написанием учебного пособия, которое является практическим руководством при выполнении лабораторных работ, курсового и дипломного проектирования.

1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

1.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Важными кинетическими характеристиками, определяющими скорость массопереноса в электромебранных и баромембранных процессах, являются следующие: для мембранной фазы – диффузионная, гидродинамическая (водопроницаемость), осмотическая и электроосмотическая проницаемость, число переноса и электропроводность мембран; для фазы раствора – коэффициенты диффузии, вязкость, электропроводность и число переноса в растворах.

При рассмотрении теплопереноса в процессах электроультрафильтрации, электроосмофильтрации ещё необходимы сведения об электропроводности и числах переноса в мембранах и др.

Рассмотрим более подробно основные кинетические характеристики.

Диффузионная проницаемость

Диффузионная проницаемость наблюдается при ультрафильтрационном, электроультрафильтрационном, обратно-осмотическом и электроосмофильтрационном разделении растворов. Многие вопросы диффузионной проницаемости в мембранах объясняются, исходя из общих положений диффузии в полимерных системах [1 – 5]. К сожалению, сведений по диффузионной проницаемости в литературе крайне мало [4 – 9]. Величина диффузионной проницаемости зависит от типа полимерной матрицы мембраны, вида растворителя и растворённого вещества, концентрации и температуры раствора.

Некоторые вопросы диффузионной проницаемости рассмотрены в статье С. Тоне с соавторами [9]. В этой статье приводятся данные о проницаемости ряда ароматических веществ (фенола, анилина и др.) через плотные ацетилцеллюлозные плёнки. Отмечается, что проницаемость для исследованных соединений зависит от характера взаимодействия растворённых веществ и мембраны и определяется произведением коэффициента распределения и диффузии. В качестве конечной авторы рекомендуют использовать следующую формулу для расчёта коэффициента диффузионной проницаемости

$$P_d = D_{so} \left[\frac{1 + bx}{1 + x} \right] \exp \frac{-\beta(1 - \alpha)x}{1 + \alpha x}, \quad (1.1)$$

где D_{so} – коэффициент молекулярной диффузии; α , β и b – экспериментальные постоянные для данного соединения при постоянной температуре; x – параметр, описывающий содержание воды в мембране $x = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$ (ε – объёмная доля воды в мембране).

Что же касается зависимости диффузионной проницаемости от температуры, то, как отмечается в работах [1, 4], диффузионная проницаемость с повышением температуры возрастает. Конкретные же сведения по этому вопросу в литературе практически отсутствуют.

Водопроницаемость

Водопроницаемость мембран оценивается объёмом жидкости, прошедшей через единицу площади мембраны за единицу времени при единичном перепаде давления.

Основные закономерности течения жидкости через полимерные мембраны изложены в работах [1, 4, 10 – 14]. Особенности гидродинамической проницаемости молекул воды в полимерных материалах связаны, во-первых, с малыми размерами индивидуальной молекулы воды, что обеспечивает ее проницаемость даже в плотных гидрофобных материалах; во-вторых, взаимодействия между молекулами воды приводят к образованию кластеров из молекул воды в полимерных мембранах, что также влияет на величину проницаемости; в-третьих, взаимодействия молекул воды с гидрофильными группами полимерной матрицы обуславливают высокое влагосодержание, что определяет повышенную водопроницаемость.

На величину гидродинамической проницаемости при разделении растворов влияет давление, под которым находится разделяемый раствор, температура раствора, концентрация растворённых веществ в растворе и природа растворённого вещества.

С повышением давления гидродинамическая проницаемость через полупроницаемые мембраны возрастает [10]. Однако это бывает не всегда так; в работе [13] отмечается, что при разделении загрязнённых сточных вод обратным осмосом с повышением давления гидродинамическая проницаемость может падать.

Температура также неоднозначно влияет на гидродинамическую проницаемость при обратном осмосе. В работах [10, 13] говорится, что в рабочем диапазоне температур гидродинамическая проницаемость с повышением температуры возрастает, дальнейшее повышение температуры разделяемого раствора приводит к резкому снижению гидродинамической проницаемости. Влияние температуры на гидродинамическую проницаемость рассмотрено и в работах [16, 17].

В значительной степени на гидродинамическую проницаемость мембран оказывает влияние величина концентрации растворённого вещества в растворе. С повышением концентрации гидродинамическая проницаемость падает [10 – 13].

Величина гидродинамической проницаемости существенно зависит и от природы растворённого вещества. На одной и той же мембране при прочих равных условиях (но различных по природе разделяемых растворов, т.е. растворённых в них веществ) величина гидродинамической проницаемости может значительно отличаться [10, 13].

Чаще всего при инженерных расчётах (определение рабочей площади мембраны) используют экспериментальные данные по гидродинамической проницаемости (водопроницаемости) в зависимости от ряда факторов (давления, температуры, концентраций и вида растворённого вещества).

Осмотическая проницаемость

Осмотическая проницаемость полимерных мембран P_{oc} может быть оценена и по коэффициенту самодиффузии D_{cd} . При этом следует учитывать, что вода в полимере может находиться в связанном и в свободном состоянии. К связанной воде относят воду, входящую в гидратные оболочки полимерной матрицы. К свободной воде относится вода, не участвующая во взаимосвязи с полимерной матрицей. Между этими состояниями нет чёткой границы. Кроме того, между связанной и свободной водой происходит непрерывный обмен.

При практических расчётах удобнее пользоваться коэффициентом осмотической проницаемости воды через единицу площади мембраны при градиенте концентрации, равном единице. Для этих целей использовалась методика, приведённая в работе [18].

Электроосмотическая проницаемость

Электроосмотическая проницаемость воды через мембраны всегда связана с протеканием постоянного электрического тока через систему мембрана-раствор. Очень много работ посвящено изучению электроосмотической проницаемости через ионообменные мембраны [18 – 22]. Величина электроосмотической проницаемости не является постоянной, характеризующей данную мембрану или пару мембран.

С повышением концентрации раствора электроосмотическая проницаемость через гомогенные мембраны падает [5, 22]. Это, вероятно, связано с усилением электростатического взаимодействия в фазе мембраны, при одновременном увеличении вязкости раствора и уменьшении радиуса пор. Для гетерогенных мембран пока нет ясной концентрационной зависимости электроосмотической проницаемости.

Результаты, описывающие влияние плотности тока на электроосмотическую проницаемость, противоречивы [19]. Данные, приведённые в работе [19], показывают, что в области малых плотностей тока электроосмотическая проницаемость изменяется. Однако недавние результаты, представленные в работах [10 – 20], свидетельствуют о том, что электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран в условиях эксперимента не зависит от плотности тока. Также в работе [83] отмечается, что температура мало влияет на электроосмотическую проницаемость.

Как следует из представленных результатов в работе [19], даже для ионообменных мембран нет ясных представлений о величине электроосмотической проницаемости и, тем более, зависимости ее от концентрации и температуры. Что же касается электроосмотической проницаемости для полупроницаемых мембран и зависимости ее от внешних условий (концентрации, температуры), то таких данных нет. А для расчета процессов электроультрафильтрации и электроосмофильтрации необходимы данные по электроосмотической проницаемости и, желательно, в зависимости от концентрации и температуры раствора.

Электропроводность мембран

Электропроводность полимерных мембран как параметр, характеризующий физико-химические свойства полупроницаемых мембран, несмотря на широкие попытки применения обратного осмоса и ультрафильтрации для решения задач очистки, разделения и опреснения, в отечественной литературе практически отсутствует, за исключением работы [22], в которой приводятся отрывочные данные по электропроводности (это электропроводность одного вида мембран (МГА-100) при взаимодействии с одним из типов раствора).

Интересно также показать сравнение электропроводности полупроницаемой мембраны и электропроводности раствора, с которым она находится в контакте.

В большинстве случаев при инженерных расчётах, например, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации, электропроводность мембран определяется экспериментальным путём.

Число переноса

Число переноса ионов i -го сорта в мембране характеризует долю электричества, перенесенного частицами i -го сорта по отношению к общему количеству перенесенного электричества. Следует отметить, что достаточно много работ посвящено исследованиям по числам переноса в ионообменных мембранах (например [14, 24, 25]).

В идеально селективных мембранах числа переноса должны равняться единице. Однако из-за несовершенств структуры, неоднородности плотности фиксированных зарядов в набухшей мембране числа переноса бывают меньше единицы, а иногда и значительно.

Числа переноса в ионообменных мембранах зависят от концентрации и температуры и, как правило, с увеличением концентрации они уменьшаются. С увеличением температуры числа переноса также убывают [25]. Надо отметить, что по данным работы [25] уменьшение чисел переноса с увеличением температуры менее существенно, чем с повышением концентрации.

Относительно чисел переноса в полимерных мембранах и их зависимости от природы матрицы полимера и растворенного вещества, то данных по этим параметрам в отечественной и зарубежной литературе крайне мало [23], а для расчёта процессов электроультрафильтрации и электроосмофильтации необходимо располагать этими данными.

Перейдем теперь к рассмотрению основных кинетических характеристик массопереноса в растворах.

Из ранее рассмотренных уравнений массопереноса для растворов следует, что скорость массопереноса в водных растворах зависит от вязкости и электропроводности растворов, а также от коэффициентов диффузии и чисел переноса в них электролитов. Следует отметить, что вопросы, связанные с кинетическими характеристиками переноса в растворах, достаточно подробно рассмотрены в многочисленных монографиях (например [26, 27]), справочниках [28, 29] и статье [30].

Однако также отметим и то, что в литературе, как правило, приводятся данные для водных растворов неорганических веществ. Для водных растворов органических веществ требуемые характеристики определяются экспериментально при необходимых условиях (в необходимых диапазонах изменения концентраций и температур). При рассмотрении вопросов теплопереноса в электроультрафильтрационных и электроосмофильтационных аппаратах необходимы сведения о теплофизических свойствах растворов и мембран (теплоемкости, теплопроводности и т.п.). Для отдельных растворов эти сведения еще можно найти (например [29]), а для полимерных мембран они практически отсутствуют.

1.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что на кинетику массопереноса большое влияние оказывают рабочие параметры процесса ультрафильтрации, электроультрафильтрации, обратного осмоса и электроосмофильтации и сопутствующие им явления. К числу рабочих параметров ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтационных 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 электроосмофильтации, воздействует на их кинетические параметры, которые в конечном итоге определяют качество и производительность разделения.

Давление изменяет гидродинамическую проницаемость. В работах ряда авторов [10 – 12, 32] отмечается, что при разделении водных растворов неорганических веществ методом обратного осмоса, водопроницаемость с ростом давления увеличивается. В процессе электроосмофильтации [32] повышение давления также способствует возрастанию гидродинамической проницаемости. Другим параметром, определяющим эффективность разделения, является коэффициент задержания. В работе [33] говорится, что при электроосмофильтационном разделении растворов неорганических веществ коэффициент задержания на прикатодной мембране возрастает с повышением давления. Уменьшение и постоянство коэффициента задержания с возрастанием давления наблюдалось при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ [10].

Исходя из разнообразия форм зависимости коэффициента задержания от давления [10, 33, 34], следует отметить, что для более надёжных результатов коэффициент задержания определяют экспериментально в зависимости от давления.

Напряжения электрического поля

Напряжения электрического поля в электродных процессах характеризуются плотностью тока. В работах по электроосмофильтации [10, 33, 35] отмечается, что при разделении растворов неорганических веществ коэффициент задержания с повышением плотности тока изменяется; он либо уменьшается или возрастает по сложной зависимости, либо остается без изменения.

Водопроницаемость (удельная производительность) в зависимости от плотности тока при электроосмофилтрации изменяется различно [33, 36]. При исследовании плотности тока на удельную производительность в процессе электроосмофилтрации дистиллированной воды [37] 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, где удельная производительность в диапазоне плотностей тока 0...50 А/м² не изменяется.

В заключение можно сказать, что, 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 [10] отмечается повышение гидродинамической проницаемости 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 [14] и в статье [16]. В них отмечается, что водопроницаемость мембран в зависимости от температуры изменяется по экспоненциальному уравнению (аналогичному уравнению Аррениуса):

$$G = G_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (1.2)$$

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 гидродинамической проницаемости на ацетилцеллюлозной мембране в процессе обратного осмоса при увеличении температуры до 50 °С наблюдалось и в работах [10 – 12, 37, 39]. В работах [10 – 12], в зависимости от природы растворенного вещества, прослеживается различный характер зависимости коэффициента задержания от температуры в процессе обратного осмоса. Ввиду отсутствия обобщённых 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 задержания в процессе обратного осмоса рассматривалось многими исследователями (например, в работах [39 – 42]). Так, в работе [13] 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 [14, 15]. В работе [14] отмечено, что быстрое течение раствора вдоль поверхности мембраны приводит к хорошему перемешиванию его.

Рассмотренное влияние скорости течения раствора в работах [10, 13, 15, 25] на водопроницаемость и коэффициент задержания 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, посвящённых 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 расчёта.

Состав раствора

Компонентный состав раствора оказывает влияние на кинетические параметры разделения и зависит от природы растворённого вещества, растворителя и вида добавки, находящейся в растворе. К примеру, в работах [10, 11] отмечается, что одна и та же ацетилцеллюлозная мембрана имеет коэффициент задержания 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 рН раствора, которое влияет на многие параметры и особенно на водопроницаемость и коэффициент задержания.

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 электроосмофильтрационному разделению растворов, следует выделить концентрационную поляризацию, осадкообразование и изменение структуры мембраны, тепловыделение, газообразование и реакции на электродах.

Концентрационная поляризация в ультрафильтрационном, электроультрафильтрационном, обратноосмотическом и электроосмофильтрационном разделении оценивается величиной, называемой уровнем концентрационной поляризации:

$$\Gamma = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (1.3)$$

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

В работах [10 – 15, 43 – 45] отмечается, что в процессе обратного осмоса величина концентрационной поляризации всегда больше единицы и является отрицательным фактором, поскольку она вызывает повышение концентрации растворённых веществ около поверхности мембраны. Это обстоятельство обуславливает рост концентрации растворённого вещества в пермеате и создаёт возможность образования осадков на поверхности мембраны. Также следует отметить, что концентрационная поляризация повышает осмотическое давление и снижает движущую силу процесса, а это ведёт к уменьшению производительности разделения [44].

В ряде работ [1, 4, 8] констатируются факты, согласно которым при разделении растворов концентрационная поляризация вызывает набухание полимера, изменение структуры, а это вызывает уменьшение гидродинамической проницаемости.

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

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

Влияние осадкообразования в ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессах на кинетические и технологические параметры проявляется через ряд явлений [13, 43]. 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 задержания.

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 [13]. Мембраны из ароматического полиамида значительно более стойкие к агрессивным средам. Изменяют свойства полиамидных мембран – это хлор, озон и диметилформальдегид.

Следует отметить, что и осадкообразование в некоторых случаях вызывает структурные изменения мембран – набухаемость [13, 46], пластификацию и гидрофобизацию [1].

В противовес этим сведениям следует отметить, что осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны не всегда является отрицательным явлением, а иногда специально вызывают эти явления [1, 45 – 48], 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 [49 – 53].

В процессе электроультрафильтрации, электроосмофильтрации 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 электроультрафильтрации, электроосмофильтрации кроме массопереноса будет ещё 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 повлечёт за собой выход мембраны из строя.

Однако в отечественной и зарубежной практике исследований по вопросам теплопереноса в электроультрафильтрационных, электроосмофильтрационных процессах нет. Нет и инженерной методики расчёта массопереноса в электробаромембранных процессах с учётом теплопереноса.

Газообразование и реакции на электродах в электромембранных процессах являются следствием протекания электрического тока [14, 29, 35, 47]. В процессе электроосмофльтрации, как отмечается в работе [30], газообразование влияет на проницаемость мембран. Снижение проницаемости происходит за счёт разложения воды. В результате разложения воды образуются ионы гидроксония и ионы гидроксила. Ионы гидроксония и ионы гидроксила проходят через поры мембраны и разряжаются, при этом происходит образование газа в поре мембраны [47] 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 [14]. 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 влечёт за собой осадкообразование на мембранах [10].

Реакции на электродах могут носить не только отрицательный характер. Так, в работе по мембранному электролизу [51] 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 электроультрафльтрационном и электроосмофльтрационном разделении растворов органических веществ требует также исследований.

2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ОРИГИНАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ РАСТВОРЁННЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

2.1. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЗАДЕРЖАНИЯ И УДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ В ПРОЦЕССЕ БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Экспериментальные исследования многокомпонентности растворов по коэффициенту задержания и удельной производительности мембран проводились на обратноосмотической установке, представленной на рис. 2.1.

Из расходных ёмкостей (1а) и (1б) различных растворов через систему вентиляй высокого давления рабочий раствор нагнетался в ёмкость смешения (1в), далее из ёмкости смешения через ресивер раствор подавался в камеру разделения плунжерным насосом НД 100/63 (2). Пройдя рабочую ячейку (3), дроссель (4) и поплавковые ротаметры (5), разделяемый раствор возвращался обратно в расходную ёмкость (1а). Ёмкость (1б) при рабочем и холостом опыте выводилась из рабочего режима перекрытием вентиляем регулировочным. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер (6), который представляет собой цилиндрический сосуд ($V = 3,5$ л), предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления (9). Давление в установке контролируется образцовым манометром (7). Для регулирования давления в установке используется электроконтактный манометр (8), который выключает плунжерный насос с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса (2). Температура раствора в системе поддерживалась с помощью термостата (10) и измерялась потенциометром (11) и термометром (12) и регулировалась автоматически. Жидкость, прошедшая в процессе разделения через мембраны, собиралась в ёмкости (13). Регулировка давления в системе осуществлялась игольчатым вентилем (14). Трубопроводы, плунжер насоса, игольчатые вентили, соприкасающиеся с насосом, были изготовлены из нержавеющей стали.

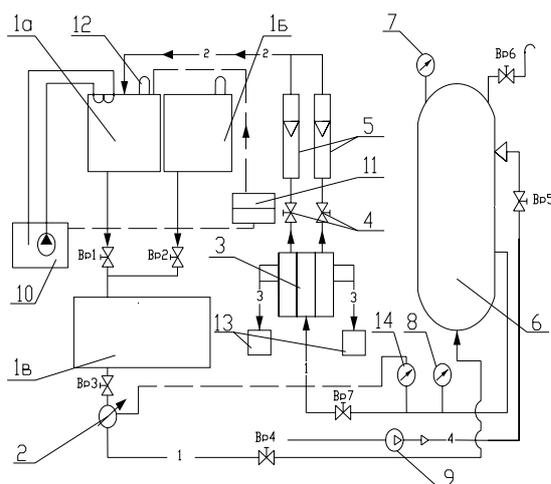


Рис. 2.1. Схема обратноосмотической установки для разделения многокомпонентных растворов

Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

Методика проведения эксперимента. Перед началом эксперимента лабораторную обратноосмотическую установку промывали дистиллированной водой в течение шести часов, затем производилась промывка рабочим раствором шесть часов (для предотвращения попадания ранее исследуемых компонентов в рабочий раствор исследуемого вещества). Также исследовали образцы мембран на отсутствие дефектов утолщений, смятий, дефектов структуры и т.д. Приготовленные и вымоченные заранее в дистиллированной воде образцы мембран помещали на некоторое время в исследуемые растворы. После предварительной подготовки образцов мембран собирали разделительный модуль. Мембрану укладывали на подложку (ватман) для того, чтобы мембрана не имела контакта с металлическими поверхностями. Мембрану размещали активным слоем к разделяемому раствору. Затем разделяемую ячейку крепили к установке, показанной на рис. 2.1. Регулировкой хода плунжера устанавливали заданный расход для обеспечения необходимой скорости в межмембранном канале. Одновременно в рубашку плунжера подавали и холодную воду для охлаждения плунжера насоса. Далее при закрытых вентилях (4) включали насос и сбрасывали давление в системе. Собранный раствор из ёмкости (13) сливали в исходную ёмкость (1) и оставляли установку на несколько часов, с целью выравнивания концентрации исследуемого раствора по всей системе установки. После выдержки оставшийся раствор в установке сливали в ёмкость (1). Запускали установку, выводили на рабочий режим и проводили контрольный опыт в течение четырёх часов для обжатия образцов мембран и приведения их в нормальное рабочее состояние. После этого проводили рабочий опыт в течение 0,5...4 часов, в зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного пермеата требуемого для анализа. Время

проведения экспериментальных исследований фиксировали секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе открытием вентилей (4) и установка отключалась.

Основным элементом установки является разделительная ячейка (3), в которой непосредственно происходит процесс обратноосмотического разделения раствора. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.2. Ячейка представляет собой двухкамерный разделительный модуль с плоским каналом. Рабочий раствор входит в один из штуцеров ячейки и равномерно распределяется по разделительным камерам, образованным мембранами (3) и поверхностями средней части (1), и выходит по штуцеру. Часть раствора при этом под действием избыточного давления проникает через мембраны (3), затем через ватман (4), служащий прокладкой под мембраной, через пористую подложку (5), через металлическую сетку (6), выполненную из нержавеющей стали, и по каналам, сделанным в штуцерах, попадает в сборники пермеата (бюксы объемом 50 мл). С каждой стороны ячейки на фланцах (2) расположены штуцера для отвода пермеата. В некоторых конструкциях есть необходимость обоснования трёх штуцеров как технологическое разбиение на зоны, например длинного аппарата.

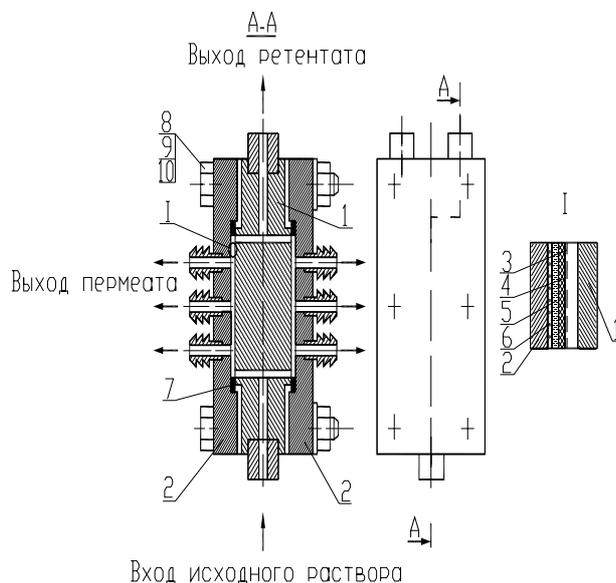


Рис. 2.2. Схема обратноосмотической ячейки

Для уплотнения фланцев (2) со средней частью (1) ячейки использовались прокладки (7) из паронита толщиной $0,3 \dots 2 \cdot 10^{-3}$ м. Ячейка стягивается шестью болтами (8) при помощи прокладок (9) и шайб (10). Размеры камер разделения ячейки в собранном виде составляют $0,06 \times 0,13 \times (0,0003 \dots 0,002)$ м. Рабочая площадь мембран в каждой камере разделения равняется $7,8 \cdot 10^{-3}$ м².

Экспериментальное значение коэффициента задержания определялось по формуле

$$K = 1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}; \quad (2.1)$$

где K – коэффициент задержания; $C_{\text{пер}}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате, кг/м³; $C_{\text{исх}}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м³.

Значение удельного потока растворителя рассчитывали по следующей зависимости:

$$G = \frac{V}{F_m \tau}; \quad (2.2)$$

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

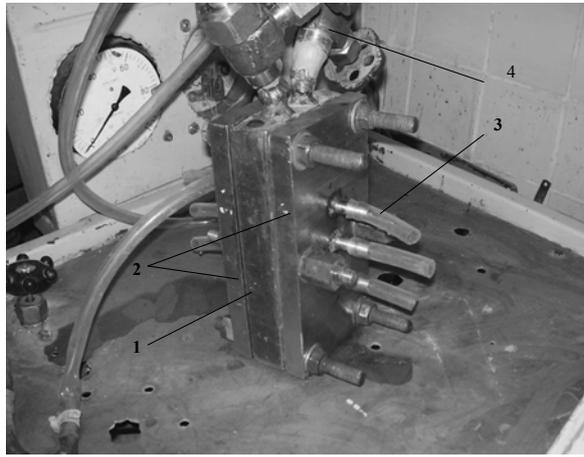


Рис. 2.3. Обратнoосмотическая ячейка:
 1 – средняя часть ячейки; 2 – боковые фланцы ячейки;
 3 – пермеатоотводящий штуцер; 4 – игольчатые вентили

2.2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ВЫДЕЛЕНИЯ И УДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Для рассмотрения вопросов массопереноса при разделении многокомпонентных систем часто целесообразнее вместо коэффициента задержания рассматривать через коэффициент выделения.

Исследования по определению коэффициента выделения мембран проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 2.4 [11, 12, 53].

Установка работает следующим образом. Из расходной ёмкости (1) через систему вентиляей высокого давления рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом НД100/63 (2), и в этот же момент времени из ёмкости (1б) для изменения компонентного состава подаётся раствор с другим веществом. Идеальное смешение раствора осуществляется в ёмкости (1в) и ресивере (6). Пройдя рабочую ячейку (3), дроссели (4) и поплавковые ротаметры (5), разделяемый раствор по шлангу возвращается в расходную ёмкость (1). Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен ресивер (6), который представляет собой цилиндрический сварной сосуд ($V = 3,5$ л), предварительно заполняемый сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления (9). Давление в установке контролируется образцовым манометром (8), установленным до ячейки (3).

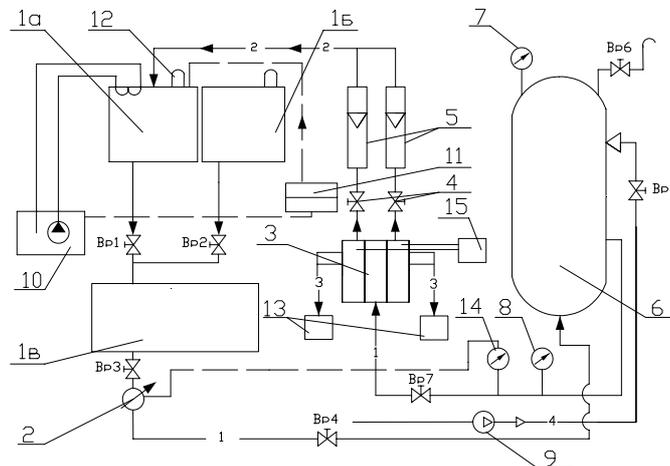


Рис. 2.4. Схема электробаромембранной установки для исследования коэффициента выделения и удельной производительности

Кроме измерительного манометра в установке используется электроконтактный манометр (14), который при превышении давления в системе выше установленного значения отключает плунжерный насос (2) с помощью электроконтактного реле. Расход раствора задаётся регулированием рабочего хода плунжерного насоса (2). Температура раствора в системе определялась температурой воды в термостате (10) и регулировалась потенциометром (1) автоматически. Регулирование напряжения и, как следствие, плотность тока в процессах электроультрафильтрации производились блоком питания (15).

Раствор, прошедший в результате разделения через мембраны, собирается в стеклянные ёмкости (13). Сброс давления в системе осуществляется игольчатым вентилем (16). Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

Перед началом экспериментальных исследований собирали разделительный модуль, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к разделяемому раствору. Далее разделительную ячейку (3) устанавливали на установку, показанной на рис. 2.5, и производили ее крепление. После этого задавали рабочий расход раствора установкой хода плунжера насоса (2) и заполняли систему рабочим раствором ($V = 6 \cdot 10^{-3}$ м³). Ресивер (6) при этом заполняли воздухом до давления 30...40 % от рабочего давления при закрытых игольчатых

вентилем (9). Далее устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса, полностью закрывали игольчатые дроссели (4) и включали насос; по мере увеличения избыточного давления в системе, открывали перепускной игольчатый вентиль и плавно игольчатые дроссели (4), пока колебания стрелок манометров не устанавливались около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в разделительном модуле (3). Раствор, прошедший через мембраны (мембрану), собирали в ёмкостях (13). По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 минут. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым вентилем. Собранный раствор из ёмкостей (13) выливали в исходную ёмкость (1) и оставляли установку на несколько часов (обычно на ночь).

После ночной выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объёме $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Затем в той же последовательности запускали установку, но при этом выводили установку и на температурный режим, и проводили контрольный опыт в течение четырёх часов. После контрольного опыта собранный пермеат из ёмкостей (13) возвращали в исходную ёмкость (1).

Основным элементом установки является разделительная ячейка (3). Конструкция ячейки представлена на рис. 2.5, предназначенная для проведения процессов электроультрафильтрации и электроосмофильтрации, подробно описана в работах [54 – 57].

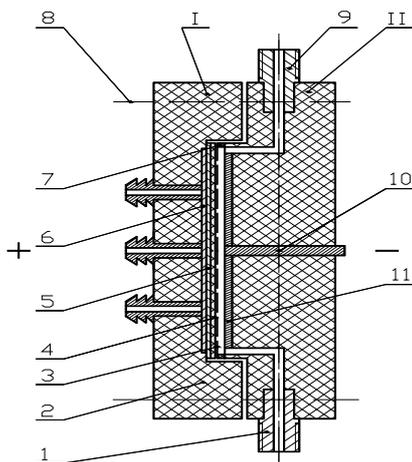


Рис. 2.5. Схема однокамерной электробаромембранной ячейки

Ячейка имеет штуцера для ввода и вывода раствора (1), (9), мембрану (3), оперяющуюся на ватман (4), пористую подложку (5) и металлическую сетку (6). Ячейка состоит из двух фланцев I и II, уплотнена при помощи прокладки (7) и болтов (8). Для подвода тока имеется платинированный электрод (11) и вывод контакта (10).

Рабочий опыт проводили в течение 30 минут, при этом время проведения опыта фиксировалось секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе, выключали установку. При необходимости проводили повтор рабочего опыта, но уже без контрольного.

По экспериментальным данным рабочего опыта рассчитывали коэффициент выделения

$$k_v = 1 - \varphi, \quad (2.3)$$

где φ – коэффициент задержания мембран.

Коэффициент выделения мембран можно определить по формуле

$$k_v = 1 - 1 + \frac{C_{пер}}{C_{исх}} = \frac{C_{пер}}{C_{исх}}, \quad (2.4)$$

где $C_{исх}$, $C_{пер}$ – концентрации растворенных веществ в исходном растворе и пермеате, кг/м^3 .

При экспериментальном исследовании удельной производительности при электробаромембранном разделении многокомпонентных систем установка работает следующим образом. Из расходной ёмкости (1) через систему вентиляей высокого давления рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом НД100/63 (3). Пройдя рабочую ячейку (4), дроссели и поплавковые ротаметры (6), разделяемый раствор по шлангу возвращается в расходную ёмкость (1). Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен рессивер (7), который представляет собой цилиндрический сварной сосуд ($V = 3,5 \text{ л}$), предварительно заполняемый сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления (8). Давление в установке контролируется образцовым манометром (11), установленным до ячейки (4). Кроме измерительного манометра в установке используется электроконтактный манометр (12), который при превышении давления в системе выше установленного значения отключает плунжерный насос (3) с помощью электроконтактного реле. Расход раствора задаётся регулированием рабочего хода плунжерного насоса (3). Температура раствора в системе определялась температурой воды в термостате (10) и регулировалась автоматически. Регулирование напряжения и, как следствие, плотность тока в процессах электроультрафильтрации и электроосмофильтрации производились блоком питания (5).

Раствор, прошедший в результате разделения через мембраны, собирается в стеклянные ёмкости (2). Аварийный сброс давления в системе осуществляется дополнительным игольчатым вентилем (9), установленным на трубопроводе. Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

Перед началом экспериментальных исследований собирали разделительный модуль, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к разделяемому раствору. Далее разделительную ячейку (4) устанавливали на установке, показанной на рис. 2.2, и производили её крепление. После этого задавали рабочий расход раствора установкой хода плунжера насоса (3) и заполняли систему рабочим раствором ($V = 6 \cdot 10^{-3}$

м³). Ресивер (7) при этом заполняли воздухом до давления 30...40 % от рабочего давления при закрытых игольчатых вентилях компрессором (8). Далее устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса, полностью закрывали игольчатые дроссели и включали насос; по мере увеличения избыточного давления в системе открывали перепускной игольчатый клапан и плавно игольчатые дроссели, пока колебания стрелок манометров не устанавливались около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в разделительном модуле (4). Раствор, прошедший через мембраны (мембрану), собирали в ёмкостях (2). По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 минут. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым клапаном (9). Собранный раствор из ёмкостей (2) выливали в исходную ёмкость (1) и оставляли установку на несколько часов.

После ночной выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объёме $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Затем в той же последовательности запускали установку, но при этом выводили установку и на температурный режим, и проводили контрольный опыт в течение четырёх часов. После контрольного опыта собранный пермеат из ёмкостей (2) возвращали в исходную ёмкость (1).

Рабочий опыт проводили в течение 30 минут, при этом время проведения опыта фиксировалось секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе, выключали установку. При необходимости проводили повтор рабочего опыта, но уже без контрольного.

По экспериментальным данным рабочего опыта рассчитывали удельную производительность мембран

$$G^{\pm} = \frac{V}{F_m \tau}, \quad (2.5)$$

где G^{\pm} – удельная производительность растворителя на прианодной или прикатодной мембране, м³/м²·с; V – объём собранного пермеата, м³; τ – время сбора пермеата, с; F_m – рабочая площадь мембраны, м².

Методика проведения эксперимента по исследованию удельной производительности на двухкамерной электробаромембранной ячейке аналогична методике, описанной выше. Отличие заключалось в том, что ячейка состоит из двух камер параллельно соединённых.

Во время рабочего опыта, все данные (концентрацию растворённых веществ в исходном растворе, в прианодном и прианодном пермеате, расход разделяемого раствора, давление, температуру, напряжение, силу тока, и время проведения опыта) заносят в рабочий журнал.

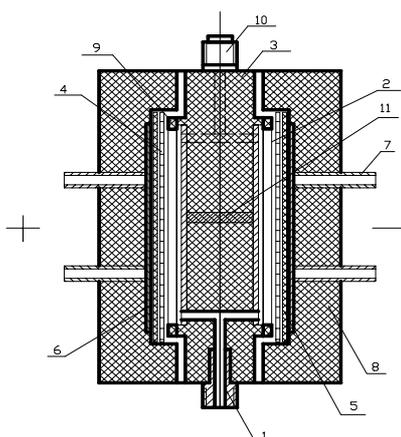


Рис. 2.6. Схема двухкамерной электробаромембранной ячейки

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗ

3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЛИЯНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖАНИЯ И УДЕЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ

Коэффициент задержания мембран зависит от большого числа факторов, влияющих на её значение в большей или меньшей степени (материала мембраны, природы растворённого вещества и его концентрации, рабочего давления, температуры, гидродинамической обстановки над мембраной и ряда других) [10 – 12, 37, 43, 45, 57, 58], и является интегральной величиной.

Экспериментальные исследования по изучению коэффициента задержания композитных мембран: ацетатцеллюлозных (МГА-95К) и полисульфоамидных (ОПМ-К) при обратноосмотическом разделении многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина в зависимости от концентрации, давления и других параметров.

Исследования проводились на установке и по методике, описанной в параграфе 2.1.

Зависимости коэффициента задержания мембран от концентраций исследуемых растворов, а также рабочего давления приведены на рис. 3.1 – 3.6. Рассмотрим поведение коэффициента задержания мембран в зависимости от концентрации растворов.

Из приведённых графиков следует, что для многокомпонентного раствора, содержащего анилин и уротропин, и мембран с изменением концентрации растворов и рабочего давления коэффициент задержания мембран изменяется в той или иной степени. Значения коэффициента задержания и характер его изменения от концентрации раствора и приложенного рабочего давления для исследованных мембран (МГА-95К и ОПМ-К) значительно различаются. Вероятно, данный эффект вызван различным характером взаимодействия материала мембраны с растворённым веществом, различным распределением пор по радиусам в активном слое мембраны, знаком и величиной заряда поверхности мембран (ацетатцеллюлозные имеют отрицательный заряд, а полиамидные – положительный [7]), а также различной гидродинамической обстановкой над мембранами.

Объяснить характер изменения коэффициента задержания в зависимости от концентрации растворов и приложенного давления можно, используя гипотезу о протекании раствора через мембрану, как течение через поры с преодолением потенциального барьера растворённым веществом [60], которая является развитием сорбционно-ситовой гипотезы [13, 61].

На рисунках 3.1 – 3.4 приведена зависимость влияния концентрации и приложенного давления на коэффициент задержания мембран по анилину и уротропину многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина.

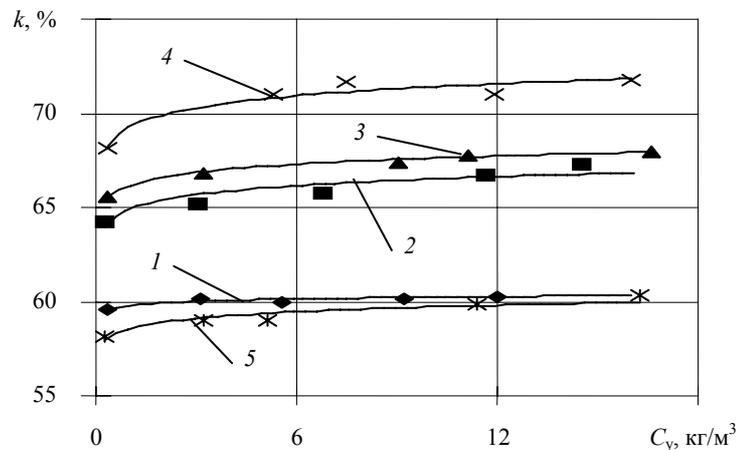


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента задержания по анилину мембраны МГА-95К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:

концентрации анилина $C_a, \text{кг/м}^3$:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

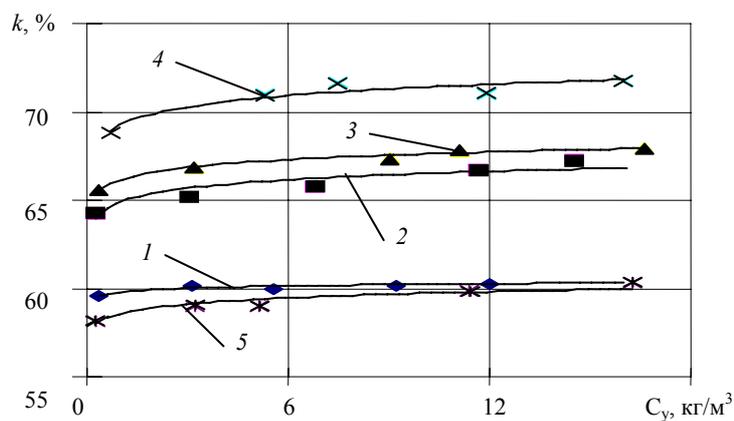


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента задержания по анилину мембраны ОПМ-К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:

концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

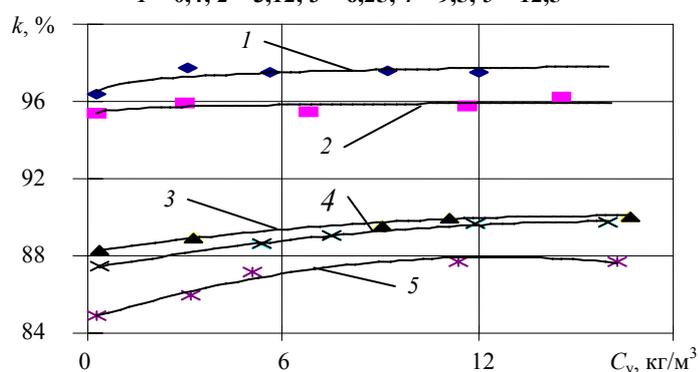


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента задержания по уротропину мембраны МГА-95К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:

концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

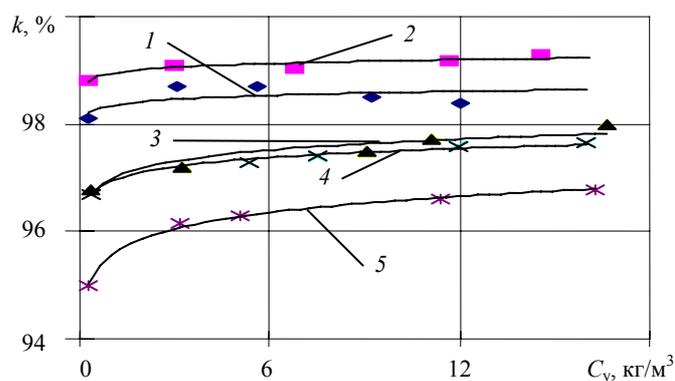


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента задержания по уротропину мембраны ОПМ-К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:

концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

Коэффициент задержания мембран в зависимости от концентрации обоих компонентов изменяется сложным образом. Рассмотрим влияние концентраций растворённых веществ на коэффициент задержания мембраны МГА-95К.

Как следует из рис. 3.1, коэффициент задержания мембраны по анилину при добавлении уротропина возрастает. Известно [62, 63], что адсорбируемость веществ связана с их растворимостью. Анилин является веществом слабо растворимым в воде (33 кг/м³ при 20 °С [64]), поэтому сильно сорбируется мембраной; уротропин же напротив хорошо растворим (813 кг/м³ при 20 °С [64]) и сорбируется значительно слабее. Исходя из этого, следует ожидать высокий коэффициент задержания мембраны по уротропину и низкой по анилину. Также при добавлении уротропина в исходный раствор уменьшается доля анилина в пограничном слое, как следствие этого, уменьшается диффузионный перенос анилина через мембрану, в результате чего коэффициент задержания мембраны по анилину возрастает.

С увеличением концентрации анилина в исходном растворе коэффициент задержания мембраны по анилину вначале возрастает, затем несколько снижается. Вероятно, это связано с наличием двух параллельных эффектов: ассоциацией полярных молекул анилина и воды за счёт образования водородных связей [65 – 68] и уменьшением при этом доли анилина в конвективном потоке через мембрану за счёт стерических ограничений (коэффициент задержания повышается), и увеличением диффузионного потока анилина через мембрану за счёт увеличения градиента концентрации (коэффициент задержания уменьшается). Преобладание одного эффекта над другим и приводит к росту или снижению коэффициента задержания мембраны.

Коэффициент задержания мембраны по уротропину при повышении его концентрации в исходном растворе при фиксированном значении концентрации анилина, несколько возрастает (см. рис. 3.3). Как слабо сорбирующееся поверхностью мембраны вещество уротропин переносится и конвективным потоком, при этом доля уротропина в конвективном потоке зависит от толщины слоя «связанной воды» в пограничном слое [20].

В пользу данного эффекта говорит и тот факт, что коэффициент задержания мембраны по уротропину (см. рис. 3.2) с увеличением концентрации анилина падает. Из-за сорбции анилина происходит обезвоживание активного слоя мембраны [65] и изменение структуры пограничного слоя, в результате чего коэффициент задержания по уротропину понижается.

По сравнению с мембраной МГА-95К мембрана ОПМ-К обладает по анилину значительно большим коэффициентом задержания. Коэффициент задержания мембраны ОПМ-К по анилину с ростом концентрации уротропина (при фиксированном значении концентрации анилина) возрастает, при увеличении концентрации анилина – возрастает, затем несколько снижается (см. рис. 3.2). С увеличением концентрации уротропина (концентрация анилина постоянна) коэффициент задержания мембраны по уротропину повышается. При добавлении анилина наблюдается рост коэффициента задержания по уротропину, затем коэффициент задержания уменьшается (рис. 3.4).

Различие в величине коэффициента задержания мембран можно объяснить следующим образом: мембрана ОПМ-К имеет положительный заряд активного слоя, а мембрана МГА-95К отрицательный [13], что определяет величину сил адсорбционного взаимодействия растворённых веществ и материала активного слоя мембраны [63, 64].

В целом зависимости коэффициента задержания по отдельным компонентам от их концентраций имеют для мембран обоих типов близкий характер, из чего можно сделать вывод об одинаковом механизме массопереноса для этих мембран.

Проведённые исследования выявили возможность разделения многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ, содержащих анилин и уротропин обратным осмосом, и позволяют сделать следующие предположения:

1. При разделении многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ обратным осмосом добавление неполярных хорошо растворимых веществ приводит к возрастанию коэффициента задержания по второму компоненту (полярному слаборастворимому органическому веществу).

2. Рост концентрации полярного слаборастворимого вещества приводит к падению коэффициента задержания по обоим компонентам (полярному и неполярному).

3. Основное влияние на снижение удельной производительности оказывает полярное слаборастворимое органическое вещество.

Для расчётов коэффициента задержания мембран при разделении многокомпонентных растворов нами предложена формула (3.1), полученная из известной формулы [60] путём замены толщины диффузионного слоя, заимствованной из работы [69]:

$$\varphi = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_p k_1} - 1 \right) \left(1 - \exp \left(- \frac{G \delta k_p k_2}{P_d} \right) \right) \exp \left(- \frac{G \cdot 0,0021 \cdot k_3}{D_0 \sqrt{w}} \right)}, \quad (3.1)$$

где G – удельная производительность мембраны; w – скорость движения раствора в межмембранном канале, м/с; P_d – диффузионная проницаемость мембраны, м²/с; δ – толщина мембраны; D_0 – коэффициент диффузии в растворе; $k_{1, 2, 3}$ – числовые коэффициенты.

Для исследованных растворов и мембран значения коэффициента задержания приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Мембрана	Раствор	k_1	k_2	k_3
МГА-95К	Анилин +	50	0,001	0,01
	Уротропин	0,1	20	10
ОПМ-К	Анилин +	1	0,025	2
	Уротропин	0,1	20	10

Расхождения рассчитанных по формуле (3.1) и экспериментальных данных не превышают ± 20 %.

Важными характеристиками процесса обратнoсмотического разделения являются удельная производительность или удельный поток растворителя через мембрану.

Известно [10 – 15, 30, 31, 36], что удельная производительность мембран зависит от ряда факторов: природы мембран и растворов, концентрации растворённого вещества, температуры раствора, рабочего давления, гидродинамической обстановки над мембраной и т.п.

Нами изучалось влияние на процесс разделения следующих параметров: природы растворённого вещества и его концентрации, рабочего давления и некоторых других. Графики зависимостей удельной производительности мембран МГА-95К и ОПМ-К от концентраций исследованных растворов и рабочего давления приведены на рис. 3.5 – 3.10.

Как видно из приведённых графиков, удельная производительность мембран существенно зависит от их вида, концентрации и природы растворённого вещества, а также от рабочего давления. Производительность мембраны ОПМ-К значительно выше, чем у мембраны МГА-95К (при прочих равных условиях). Данный эффект очевидно связан с различным видом взаимодействия растворённого вещества с активным слоем мембраны, а также с различиями в пористой структуре активного слоя мембран [7, 15, 70].

В результате проведённых исследований выявлены общие закономерности влияния различных факторов на процесс разделения: удельная производительность мембран снижается при росте концентрации разделяемого раствора, при увеличении рабочего давления удельная производительность повышается.

Рассмотрим влияние концентрации и природы растворённого вещества на удельную производительность мембран при разделении многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина.

При фиксированной концентрации анилина и росте концентрации уротропина снижение удельной производительности обусловлено влиянием осмотического потока, вызванного увеличением концентрации уротропина в растворе, и сорбцией уротропина мембраной. Дальнейшее увеличение концентрации анилина приводит к снижению удельной производительности из-за сорбции молекул анилина поверхностью пор мембраны. Как показали экспериментальные исследования

(см. рис. 3.5 и 3.6), определяющее влияние на падение удельной производительности оказывает повышение концентрации анилина в растворе.

Объяснение данного эффекта можно дать, исходя из сорбционной гипотезы мембранного разделения [71]. Известно [11, 10, 61, 71, 72], что в мембранных системах существуют следующие виды взаимодействий: растворенное вещество – растворитель, растворитель – мембрана, растворённое вещество – мембрана. Вероятно, для исследованных систем определяющим взаимодействием является взаимодействие растворённого вещества с материалом активного слоя мембраны, о чём косвенно свидетельствуют результаты сорбционных измерений. Для сильно сорбирующихся веществ (анилин) наблюдается значительное снижение удельной производительности, для слабо сорбирующихся (уротропин) удельная производительность снижается в меньшей степени. Аналогичные результаты наблюдались другими исследователями [45, 71, 73 – 75] при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ.

Вероятно, анилин как сильно полярное низкомолекулярное органическое вещество сорбируется поверхностями пор мембраны и уменьшает свободное сечение пор (располагаясь плоскостью бензольного кольца перпендикулярно поверхности [62, 63, 65]). При росте концентрации внешнего раствора возможно полное «блокирование» наиболее мелких пор, что в совокупности и приводит к резкому снижению удельной производительности.

Уротропин является хорошо растворимым в воде низкомолекулярным органическим веществом и сорбируется мембранами в незначительных количествах [64]. В связи с этим при увеличении концентрации данных веществ в растворах удельная производительность снижается в меньшей степени.

Следует отметить, что кроме уменьшения сечения пор на удельную производительность влияет повышение осмотического давления раствора и, как следствие, осмотический поток растворителя. Направление осмотического потока зависит от коэффициента задержания мембран и значений коэффициента распределения [65]. Для веществ (уротропин), коэффициент задержания мембран по которым высок, наблюдаются значительные величины осмотического потока (см. ниже), который вносит существенный вклад в снижение удельной производительности. Для ограниченно растворимого анилина, в случае мембраны МГА-95К, влияние осмотического потока невелико.

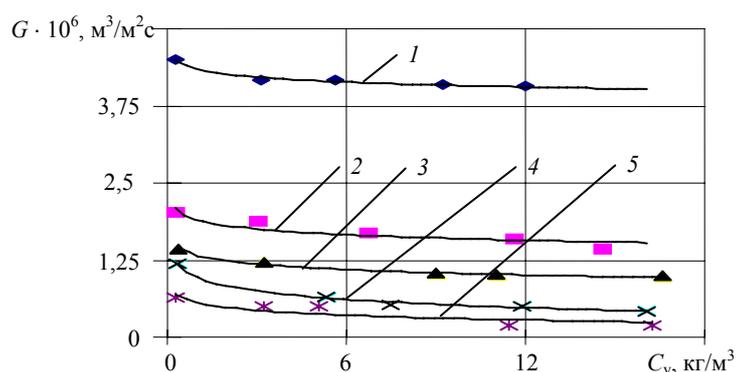


Рис. 3.5. Зависимость удельной производительности многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

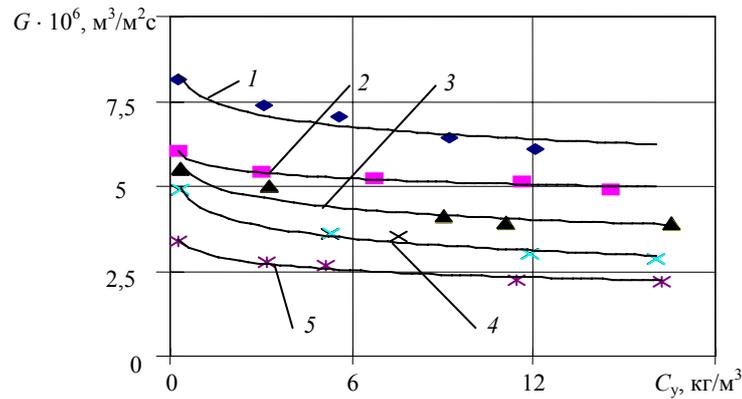


Рис. 3.6. Зависимость удельной производительности мембраны ОПМ-К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

Изменение рабочего давления влияет на удельную производительность следующим образом: при повышении рабочего давления от 1,0 до 5,0 МПа удельная производительность возрастает для всех видов исследованных растворов. Это объясняется тем, что давление, являясь движущей силой процесса обратного осмоса, напрямую связано с удельной производительностью мембраны. Поэтому рост давления в процессе обратного осмоса (при отсутствии геле- и осадкообразования, а также структурных изменений мембраны) всегда приводит к росту удельной производительности.

Известно, что удельная производительность мембран (удельный поток растворителя) описывается уравнением вида [10]:

$$G = k (\Delta P - \Delta \pi), \quad (3.2)$$

где k – проницаемость мембраны; ΔP – перепад давления на мембране; $\Delta \pi$ – перепад осмотического давления в растворах по обе стороны мембраны.

В монографии [20] отклонение от закона Дарси, при фильтровании через мембраны, объясняется наличием динамического осмотического давления, которое записывается

$$\Delta \pi = \frac{1}{\gamma} (C_0 - C_f), \quad (3.3)$$

где γ – коэффициент распределения между раствором и мембраной; $C_{0,f}$ – концентрация растворенного вещества в ядре потока и в пермеате.

С учётом этого формулу (3.3) можно записать:

$$G = k \left(\Delta P - \frac{1}{\gamma} (C_0 - C_f) \right). \quad (3.4)$$

Из приведённых выше формул следует, что удельная производительность мембран, при обратноосмотическом разделении, примерно (хотя встречаются и отклонения) прямо пропорционально зависит от движущей силы процесса. Многими исследователями данная закономерность подтверждена экспериментально для водных растворов электролитов [10, 12, 13, 37]. Близкий к линейному характер имеет данная зависимость и для водных растворов низкомолекулярных органических веществ [7, 15, 34], что подтверждается и нашими исследованиями.

Следует отметить, что приведённые выше формулы для расчёта удельной производительности не учитывают влияние сорбции растворенных веществ на изменение удельной производительности из-за уменьшения сечения пор мембраны. Поэтому для расчёта удельной производительности при обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора предложена следующего вида зависимость

$$G = \left(k \Delta P - \frac{P \Delta C_1}{\delta} \right) \exp(k_1 C_1^{n1}) \exp(k_2 C_2^{n2}), \quad (3.5)$$

где δ – толщина мембраны, м; индексы 1 и 2 относятся к основному и условно «конкурирующему» компоненту. Значения коэффициентов удельной производительности для исследованных мембран и растворов приведены в табл.

3.2.

Таблица 3.2

Мембрана	Раствор	k_1	n
МГА-95К	Анилин +	-2,33	0,21
	уротропин	1,5	-0,04
ОПМ-К	Анилин +	-2,33	0,1
	уротропин	1,5	-0,04

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЛИЯНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ И УДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ

В наших исследованиях было установлено, что на коэффициент выделения в электробаромембранном процессе значительно влияют не только факторы, присущие обратноосмотическому разделению, но и дополнительные, такой, как давление ΔP и плотность тока i [34, 77, 78].

В процессе электроосмофилтрации с увеличением плотности тока повышается коэффициент выделения, а с повышением давления на прикатодной мембране ОПМ-К (рис. 3.7). Аналогичная зависимость при электроосмофилтрации наблюдалась на прикатодной мембране МГА-100.

В процессе электроосмофилтрации с повышением перепада давления на прикатодной мембране МГА-100 наблюдалось уменьшение коэффициента выделения. Это, очевидно, вызвано возрастанием скорости протекания растворителя через мембрану, что в итоге ведёт к увеличению разведения пермеата и соответственно к понижению коэффициента выделения [37, 80, 81].

С увеличением плотности тока на этой же мембране наблюдается увеличение коэффициента выделения, что вполне объясняется, исходя из общей схемы массопереноса при электроосмофилтрации. С увеличением плотности тока увеличивается количество катионов анилина, протекающих через прикатодную мембрану, следовательно, уменьшается коэффициент задержания и увеличивается коэффициент выделения [6, 13, 34, 82].

Зависимости аналогичного характера наблюдались при разделении водного раствора, содержащего анилин и соляной кислоты на мембране ОПМ-К, а также при разделении других растворов на мембране МГА-100 (см. рис. 3.7 – 3.13).

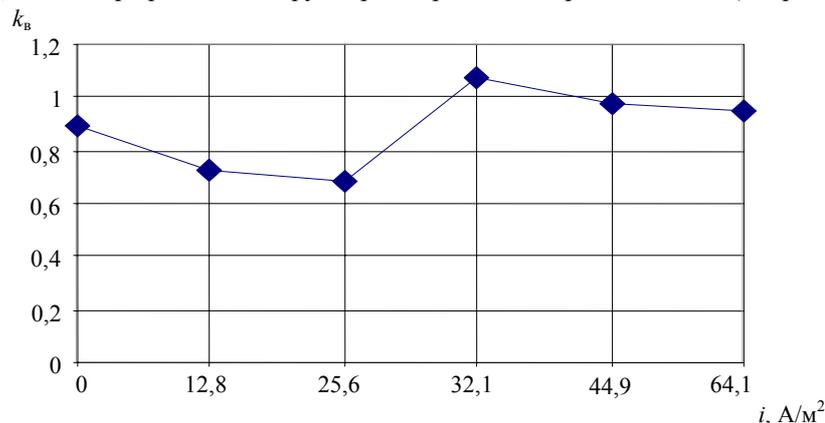


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока на обратноосмотической мембране ОПМ-К при разделении водного раствора анилина и его подкислении соляной кислотой

Так же, как и на коэффициент задержания, значительное влияние на коэффициент выделения при электроосмофилтрации оказывает концентрация других компонентов – соляная или серная кислоты и их концентрация. Для всех других исследованных растворов концентрация с увеличением плотности тока наблюдалось повышение коэффициента выделения [51, 82].

Причины увеличения коэффициента выделения с увеличением плотности тока при наличии соляной или серной кислоты, очевидно, связаны с теми же причинами, что и уменьшение коэффициента задержания.

На основании проведённых исследований и сделанного анализа экспериментальных данных установлено, что для исследованных водных растворов при помощи электрического поля можно эффективно управлять процессом разделения в электробаромембранных методах [51, 84 – 86].

Для теоретического расчёта коэффициента выделения было получено уравнение следующего вида [65, 87]:

$$k_B = 1 - \varphi = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{kk_1} - 1 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{Ghk k_2}{P_d} \right) \right] \exp\left(-\frac{G \cdot 0,00021k_3}{P\sqrt{w}} \right)}, \quad (3.6)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты, характеризующие систему мембран, определены при изучении коэффициента задержания; w – среднее значение скорости раствора над мембраной; G – удельная производительность, $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$; P_d – коэффициент диффузионной проницаемости, $\text{м}^2/\text{с}$; h – толщина мембраны, м ;

$$D_M = k D_0, \quad (3.7)$$

где $k = 1/\gamma$ – коэффициент распределения, определяется при исследовании сорбции мембран; D_0, D_M – коэффициенты диффузии в свободном объёме и в мембране, соответственно, коэффициент диффузии в мембране.

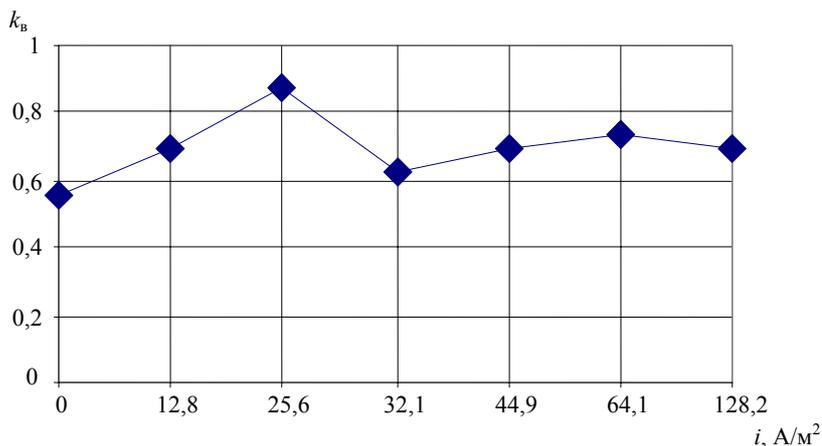


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока на обратноосмотической мембране ОПМ-К при разделении водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 3,5$

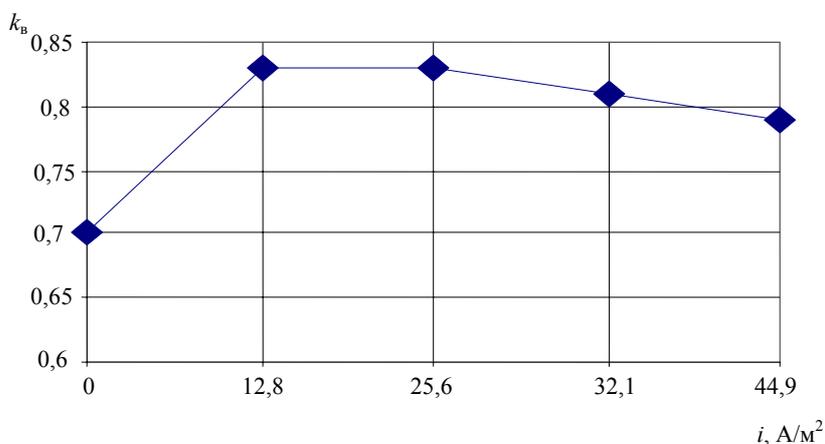


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратном осмотическом разделении ОПМ-К водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 6,15$

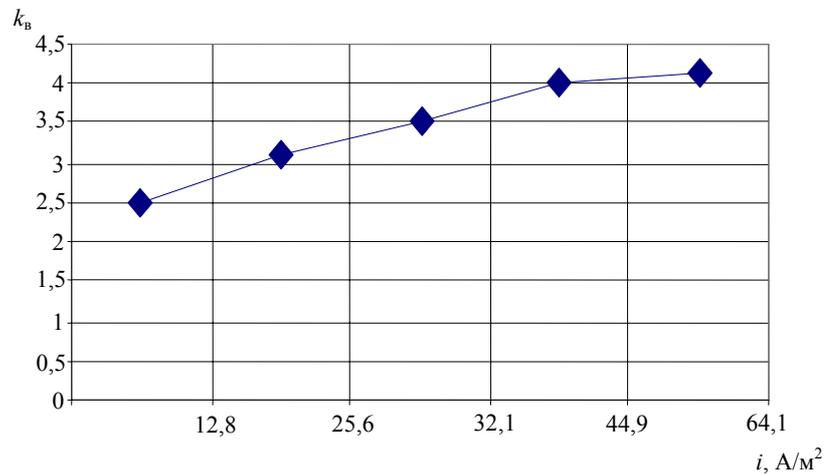


Рис. 3.10. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратномосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и при подкислении его серной кислотой

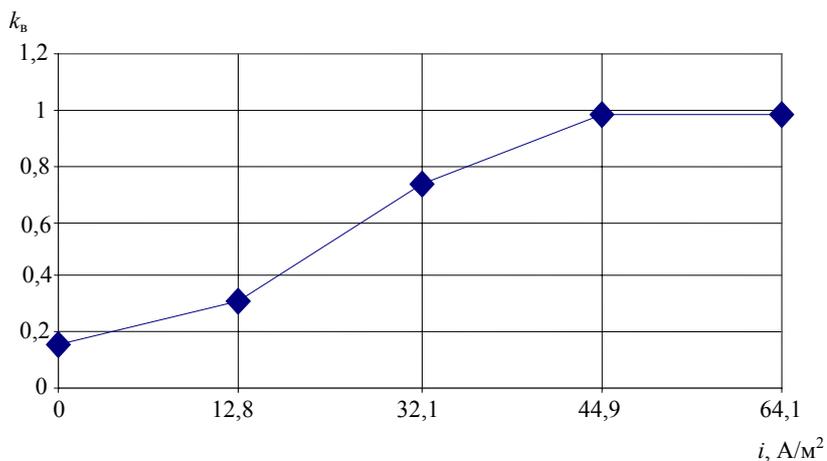


Рис. 3.11. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратномосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 3,6$

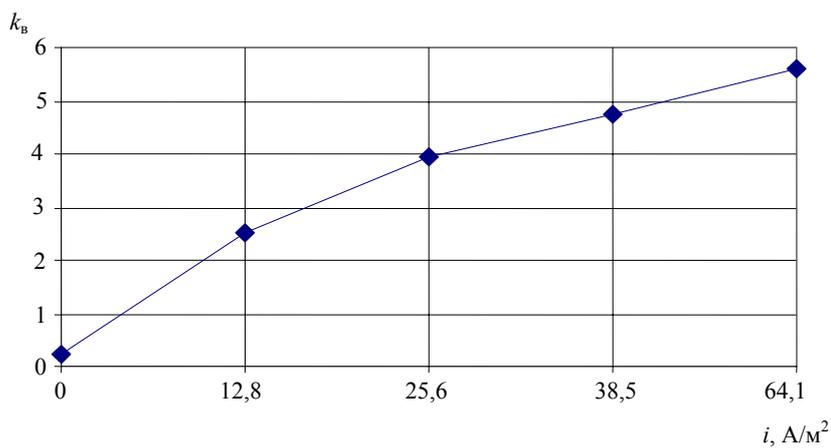


Рис. 3.12. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратномосмотическом разделении водного раствора и $\text{pH}_p = 3,5$

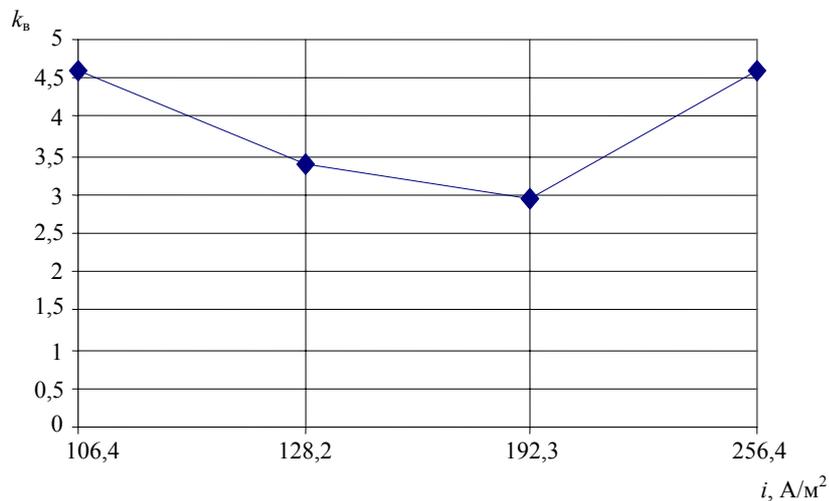


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 3,5$

Экспериментальные исследования по влиянию плотности тока на удельную производительность при электроосмотическом разделении водных растворов, содержащих анилин и кислоты неорганического характера (соляная и серная кислоты), приведены на рис. 3.14 – 3.16, 3.19). Зависимость удельной производительности от плотности тока на мембране ОПМ-К носит убывающий характер, это связано с тем, что с повышением плотности тока увеличивается поток катионов анилина и гидроксильной группы OH^- , что препятствует конвективному потоку растворителя через мембрану. Кроме того, с повышением плотности тока увеличивается количество катионов анилина у пограничного слоя мембраны, а, следовательно, осмотическое давление раствора, что уменьшает движущую силу процесса [10, 15, 75].

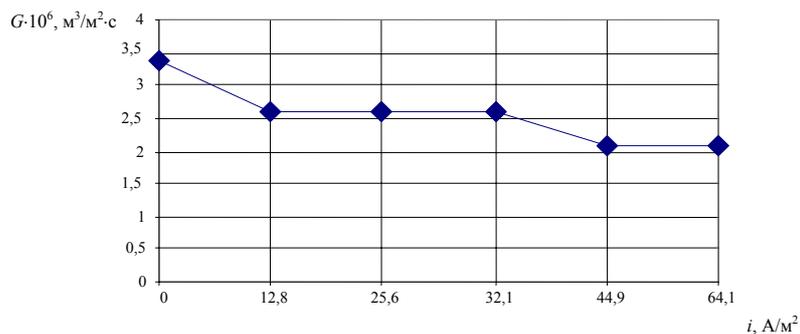


Рис. 3.14. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и подкислении соляной кислоты

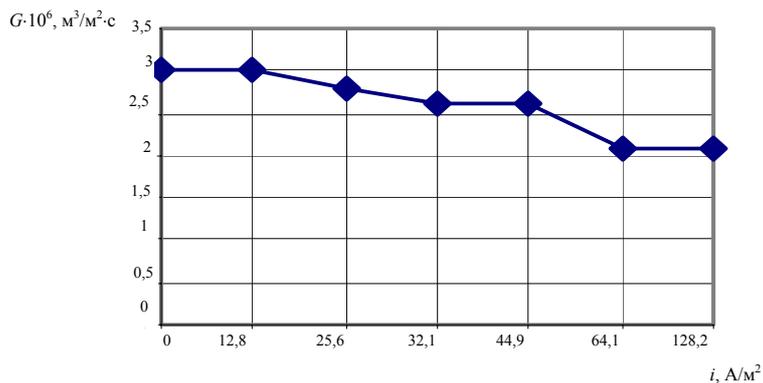


Рис. 3.15. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора и $\text{pH}_p = 3,5$

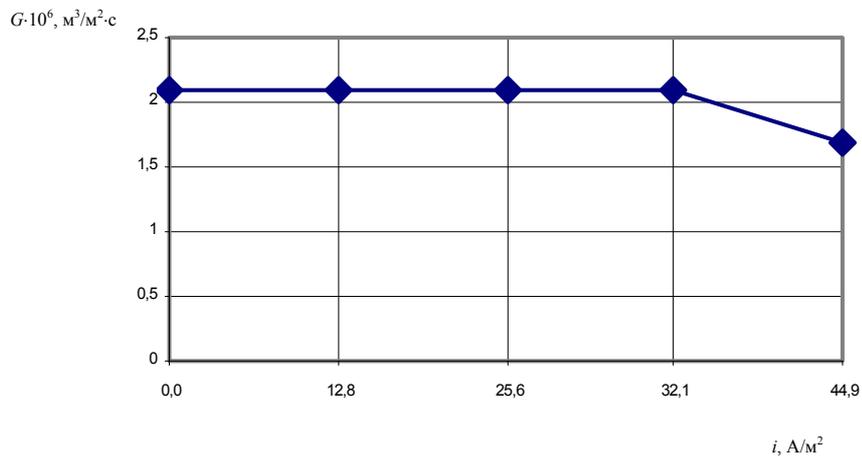


Рис. 3.16. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 6,15$

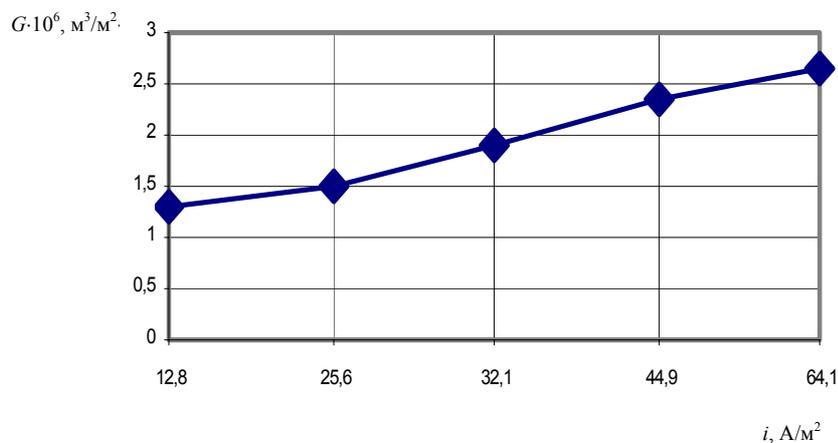


Рис. 3.17. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора и его подкислении серной кислотой ($\text{pH} = 3,6$)

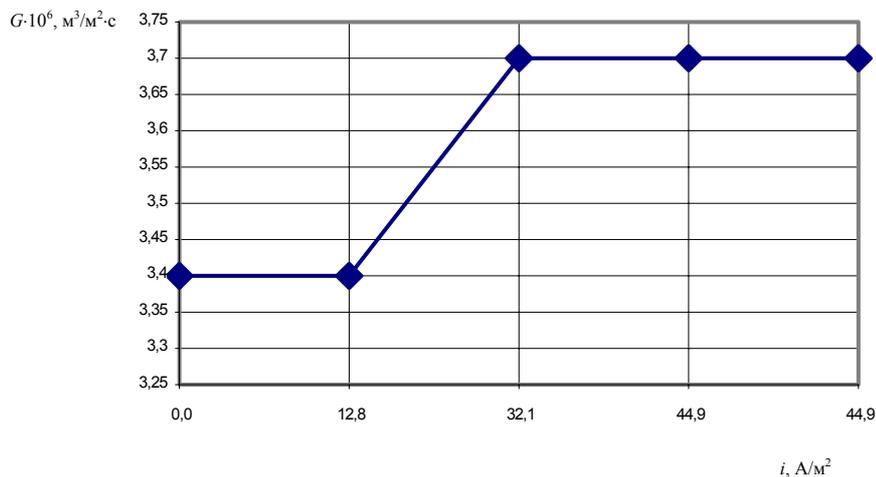


Рис. 3.18. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и $\text{pH}_p = 3,6$

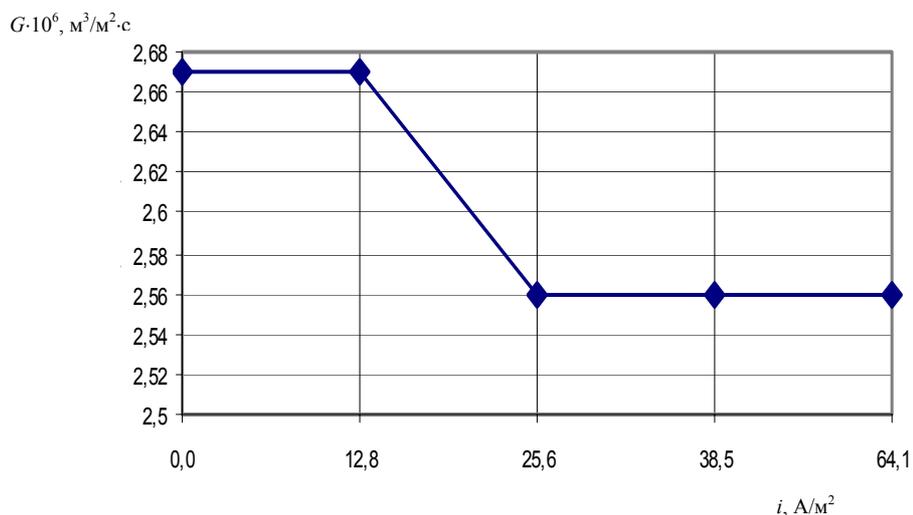


Рис. 3.19. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и подкислении серной кислотой ($\text{pH} = 3,5$)

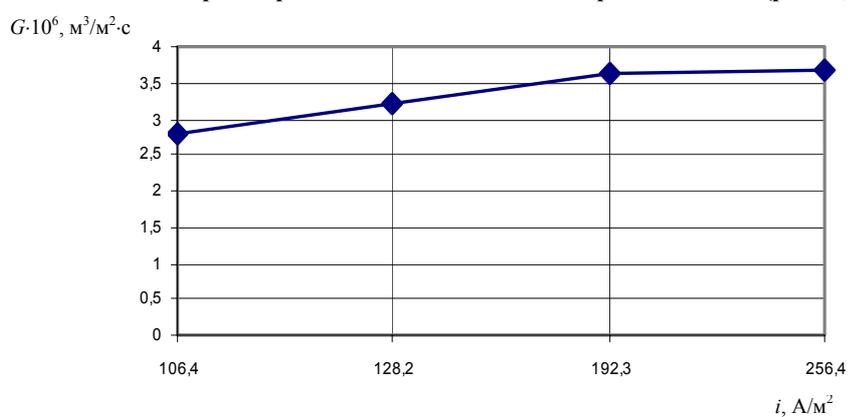


Рис. 3.20. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора и его подкислении серной кислотой ($\text{pH} = 3,5$)

Зависимость удельной производительности от плотности тока на мембранах МГА-100 и ОПМ-К носит возрастающий характер на рис. 3.17, 3.18, 3.20. В этом случае объяснить характер повышения удельной производительности можно исходя из схемы массопереноса при электроосмофилтрации. С увеличением плотности тока увеличивается количество ионов гидроксильной группы, протекающих через прианодную мембрану с последующей рекомбинацией (соединением) до молекул воды.

4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССО- И ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫХ ПРОЦЕССАХ

4.1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В БАРОМЕМБРАНЫХ ПРОЦЕССАХ

Анализ различных по сложности и точности математических моделей расчёта баромембранных процессов [24, 26 – 30, 55] показывает, что для расчёта 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.

Рассмотрим многокамерную баромембранную установку с замкнутой циркуляцией раствора по тракту ретентата с плоскокамерным разделительным модулем (рис. 4.1) и сделаем ряд допущений:

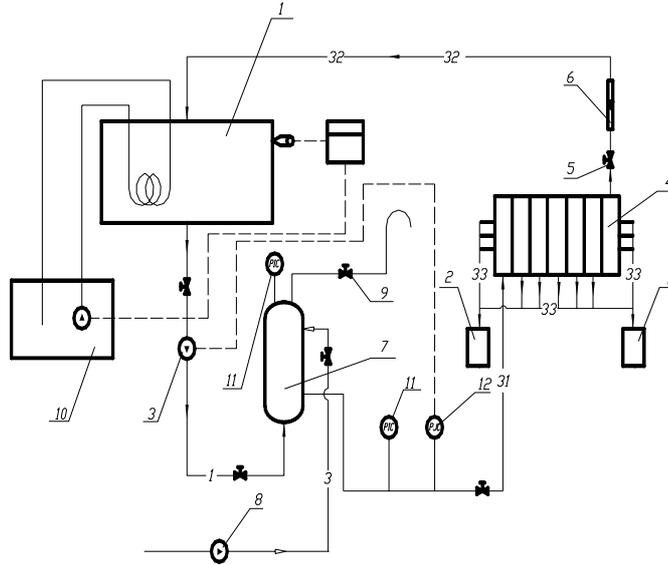


Рис. 4.1. Технологическая схема баромембранной установки с замкнутой циркуляцией раствора:

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

- 1) насос обеспечивает постоянную и равномерную подачу раствора;
- 2) в промежуточной ёмкости 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 сопряжённых потоков I и сил x :

$$S = T \frac{dS}{dt} = \sum I_i x_i . \quad (4.1)$$

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

$$x_i = \sum L_{ij} I , \quad (4.2)$$

или

$$I = \sum L_{ij} x_i . \quad (4.3)$$

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, представленные на рис. 4.2.

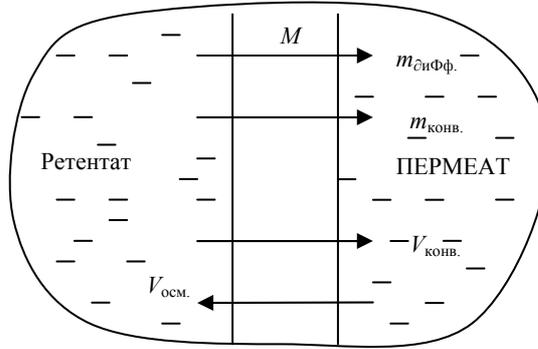


Рис. 4.2. Схема потоков в процессе баромембранного разделения растворов

Рассмотрим потоки растворителя и растворённого вещества для однокомпонентного раствора:

$$\begin{cases} J_w = L_{11}x_{11} + L_{12}x_{12} & (4.4) \\ J_s = L_{21}x_{21} + L_{22}x_{22} & (4.5) \end{cases}$$

Конкретно 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 (4.4) и (4.5) запишется в несколько упрощённом виде:

$$\begin{cases} J_w = L_{11}x_{11} + L_{12} & (4.6) \\ J_s = L_{21}x_{21} + L_{22} & (4.7) \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} L_{11} = \alpha = G_{\text{дист}} & (4.8) \\ x_{11} = \Delta P; & (4.9) \\ L_{12} = P_{\text{осм}}; & (4.10) \\ x_{12} = \Delta C = (C_p & (4.11)); \\ L_{21} = K_{\text{конв}}; & (4.12) \\ x_{21} = \Delta P; & (4.13) \\ L_{22} = P_{\text{диф}}; & (4.14) \\ x_{22} = \Delta C = (C & (4.15)). \end{cases}$$

Массоперенос в процессе ультрафильтрационного и обратноосмотического разделения включает следующие составляющие:

1. Диффузионный перенос вещества

$$m_{\text{диф}} = \frac{P_{\text{диф}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (4.16)$$

2. Конвективный перенос растворенного вещества (с потоком растворителя)

$$m_{\text{конв}} = k_{\text{конв}} v_{\text{конв}} \tilde{C}_{\text{конв}}. \quad (4.17)$$

3. Конвективный перенос растворителя (воды)

$$v_{\text{конв}} = \alpha \Delta P. \quad (4.18)$$

4. Осмотический перенос растворителя

$$v_{\text{осм}} = \frac{P_{\text{осм}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (4.19)$$

В формулах (4.16) – (4.19) обозначено: $P_{\text{диф}}$ – диффузионная проницаемость мембраны по растворённому веществу, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $P_{\text{ос}}$ – осмотическая проницаемость мембраны по растворителю, $\text{м}^5 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг-экв}^{-1}$; 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 растворённого 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. 4.2).

Суммируя поток массы, можно записать через коэффициент задержания мембраны:

$$m_{\text{диф}} + m_{\text{кон}} = \frac{P_{\text{диф}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + k_{\text{кон}} v_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}} = (1 - K_k) \tilde{C}_{\text{рет}} v_{\text{кон}}. \quad (4.20)$$

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

$$\tilde{C}_{\text{рет}} = 0,5(C'_j + C''_j); \quad \tilde{C}_{\text{пер}} = C_{\text{пер}};$$

$$\tilde{C}_{\text{рет}} \approx C_{\text{исх}}; \quad C''_{j-1} = C''_j; \quad V''_{j-1} = V''_j.$$

Учитывая уравнения (4.16) – (4.19), выражения суммарных потоков для j -й камеры примут следующий вид:

- по растворённому веществу

$$\Sigma M_j = 0,5(C'_j + C''_j) \cdot 2\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j F_m; \quad (4.21)$$

- по растворителю

$$\Sigma N_j = 2\alpha_j \Delta P_j F_m + 2 \frac{P_{\text{осм}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{рет}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) F_m. \quad (4.22)$$

В данных расчётах осмотический поток растворителя по сравнению с конвективным очень мал и им без ущерба для точности расчёта можно пренебречь. Тогда уравнение (4.22) можно записать в ином виде:

$$\Sigma v_j = 2\alpha_j \Delta P_j F_m. \quad (4.23)$$

Запишем уравнение материального баланса для j -й камеры:

- по растворённому веществу

$$V'_j C'_j d\tau - \Sigma m_j d\tau - V''_j C''_j d\tau = d(V_{\text{я}} \tilde{C}_{\text{я}}); \quad (4.24)$$

- по растворителю

$$V'_j - \Sigma v_j = V''_j. \quad (4.25)$$

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

$$0,5 V_{\text{я}} \left(\frac{dC'_j}{d\tau} + \frac{dC''_j}{d\tau} \right) = V'_j C'_j - V''_j C''_j - 0,5(C'_j + C''_j) 2\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j F_m. \quad (4.26)$$

Обозначим

$$N_j = \Sigma v_j = 2\alpha \Delta P_j F_m. \quad (4.27)$$

Тогда уравнение (4.27) запишем в виде

$$V''_j = V'_j - \Sigma_{l=1}^j N_l. \quad (4.28)$$

Подставив уравнение (4.26) в (4.28) и сделав преобразования, получим

$$\frac{dC''_j}{d\tau} + \frac{dC'_j}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V'_1 - \Sigma_{l=1}^{j-1} N_l \right) - 2k \right] C'_j - \varepsilon \left[\left(V'_1 - \Sigma_{l=1}^j N_l \right) + 2k \right] C''_j, \quad (4.29)$$

где

$$\varepsilon = \frac{1}{0,5 V_{\text{я}}} = \frac{2}{F_m x}$$

$$k = 0,5 \alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j F_m.$$

Затем выведем уравнение для расчёта концентрации в пермеате с учётом схемы массопереноса и уравнений (4.16) – (4.19)

$$C_{\text{пер}} = \frac{\sum N}{\sum M} = \frac{0,5}{\alpha \Delta P} \left[(1 - K_{kj}) (C'_j + C''_j) \alpha_j \Delta P_j \right]. \quad (4.30)$$

Далее, как было ранее принято, что в ёмкости осуществляемая режимом идеального смешения (рис. 4.4).

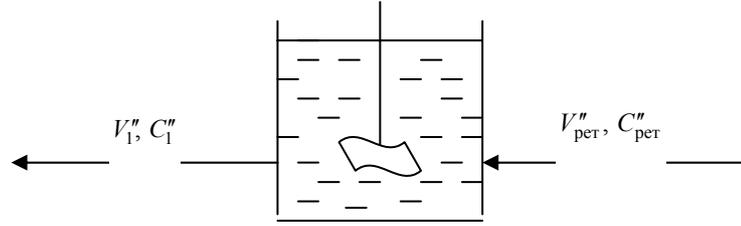


Рис. 4.4. Ёмкость смешения раствора

Составим для ёмкости материальные балансы, причем по растворенному веществу:

$$V''_{\text{пер}} C''_{\text{пер}} d\tau = d(C'_1 V_1) + C'_1 V'_1 d\tau; \quad (4.31)$$

$$V''_{\text{пер}} d\tau = dV_E + V'_1 d\tau. \quad (4.32)$$

Подставив (4.29) в (4.26) и, сделав преобразования, найдём:

$$\frac{dC'_1}{d\tau} = z(\tau)(C''_{\text{пер}} - C'_1), \quad (4.33)$$

где

$$z(\tau) = \frac{V'_1 - \sum_{j=1}^j N_j}{V_{E0} - \tau \sum_{j=1}^j N_j}.$$

Получена замкнутая система уравнений для определения изменения концентраций растворённого вещества и объёмом растворителя в пермеате и ретенате во времени и по камерам:

$$\begin{cases} \frac{dC'_j}{d\tau} + \frac{dC''_j}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V'_1 - \sum_{l=1}^{n-1} N_l \right) - 2k \right] C'_j - \varepsilon \left[\left(V'_1 - \sum_{l=1}^n N_l \right) + 2k \right] C''_j; \\ \frac{dC'_j}{d\tau} = z(\tau)(C''_{\text{пер}} - C'_1); \\ C_{\text{пер}} = R_j (C'_j - C''_j); \\ C''_{j-1} = C'_j; \\ C'_j(0) = C''_j(0) = C_0, \end{cases} \quad (4.34)$$

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

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

$$z(\tau) = \frac{V'_1 - \sum_{j=1}^j N_j}{V_{E0} - \tau \sum_{j=1}^j N_j}.$$

4.2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Одной из главных проблем, возникающей 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 – это электромикрочистота, электроультрачистота и электроосмофилтрация.

При математическом описании кинетики массопереноса в электробаромембранных процессах основывались на вышеприведённых 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 (рис. 2.5). На рисунке 4.5 представлена технологическая схема электробаромембранной установки с замкнутой циркуляцией раствора.

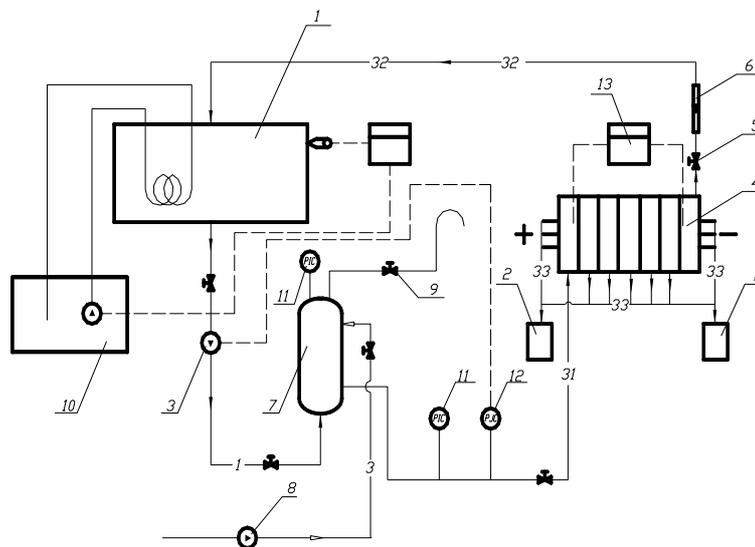


Рис. 4.5. Схема электробаромембранной установки:

1 – расходная ёмкость; 2 – ёмкость 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 ёмкости раствора режим идеального смешения;
- 7) все неучтённые свойства мембран (микротоки растворителя и растворённого вещества) учитываются через коэффициент задержания и водопроницаемость.

Для описания массопереноса в электробаромембранных процессах использовали модель неравновесной термодинамики. При электроультрафильтрации и электроосмофильтрации массоперенос включает следующие потоки (рис. 4.6).

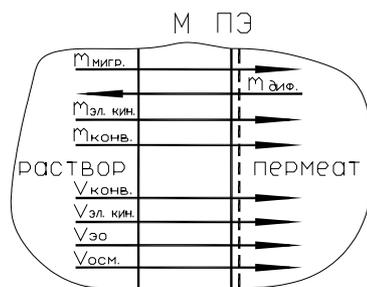


Рис. 4.6. Схема массопереноса через мембрану в электробаромембранном процессе

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

$$\begin{cases} I_w = L_{11} x_{11} + L_{12} x_{12}(4.35) x_{13}; \\ I_s = L_{21} x_{21} + L_{22} x_{22}(4.36) x_{23}. \end{cases}$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} L_{11} = \alpha; \quad (4.37) \\ x_{11} = \Delta P; \quad (4.38) \\ L_{12} = P_{\text{осм}}; \quad (4.39) \\ x_{12} = \Delta C = (C_{\text{рет}}); \quad (4.40); \\ L_{21} = K_{\text{конв}} C_{\text{конв}} \quad (4.41) \\ x_{21} = \Delta P_{\text{конв}} = V_{\text{к}} \quad (4.42) \\ L_{22} = P_{\text{диф}} = P_{\text{диф}} \quad (4.43) \\ x_{22} = \Delta C = (C_{\text{рет}}); \quad (4.44); \\ L_{13} = L_{\text{электр}} = P_{\text{э}} \quad (4.45) \\ L_{23} = L_{\text{мигр}} = \bar{i}; \quad (4.46) \\ x_{13} = x_{23} = \Delta E = \quad (4.47) \end{array} \right.$$

1. Миграционный перенос вещества

$$m_{\text{мигр}} = \frac{\bar{i}i\eta}{F}. \quad (4.48)$$

2. Диффузионный перенос вещества

$$m_{\text{диф}} = \frac{P_{\delta}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (4.49)$$

3. Конвективный перенос растворённого вещества

$$m_{\text{кон}} = k_{\text{к}} V_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}}. \quad (4.50)$$

4. Электрокинетический перенос растворённого вещества

$$m_{\text{эл.кин}} = k_{\text{эл.кин}} v_{\text{эл.кин}} \tilde{C}_{\text{эл.кин}}. \quad (4.51)$$

5. Конвективный перенос растворителя

$$V_{\text{кон}} = \alpha \Delta P. \quad (4.52)$$

6. Осмотический перенос растворителя

$$V_{\text{ос}} = \frac{P_{\text{ос}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (4.53)$$

7. Электроосмотический перенос растворителя

$$V_{\text{эос}} = P_{\text{эос}} i \eta. \quad (4.54)$$

8. Электрокинетический перенос растворителя

$$v_{\text{эл.кин}} = \frac{\xi \varepsilon i}{4\pi\eta\chi}. \quad (4.55)$$

Запишем суммарный поток массы через коэффициент задержания мембраны:

$$M = m_{\text{эл.кин}} + m_{\text{диф}} + m_{\text{кон}} = k_{\text{эл.кин}} v_{\text{эл.кин}} \tilde{C}_{\text{эл.кин}} + \frac{P_{\delta}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + k_{\text{кон}} v_{\text{кон}} \tilde{C}_{\text{кон}} = (1 - K_k) C_{\text{пен}} v_{\text{кон}}. \quad (4.56)$$

В формулах (4.48) – (4.56) обозначено: P_{δ} – диффузионная проницаемость мембраны по растворённому веществу, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $P_{\text{ос}}$ – осмотическая проницаемость мембраны по растворителю, $\text{м}^5 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$; $P_{\text{эос}}$ – 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 растворённого вещества в пермеате и в ретентате, соответственно, $\text{кг} \cdot \text{экв} \cdot \text{м}^{-1}$; η – степень использования тока; $\Delta P = P_1 - P_2$ – разность (градиент) давления по обе стороны мембраны, Па; F – число Фарадея, $\text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$; $k_{\text{к}}$ – коэффициент конвективной проницаемости растворённого вещества из ретентата в пермеат; K_k – коэффициент задержания.

Для вывода уравнений, характеризующих изменение концентраций и объёмных расходов пермеата и ретентата по камерам аппарата, выделим произвольные две соседние камеры и рассмотрим массовые потоки (рис. 4.7). На рисунке 4.7 обозначено:

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

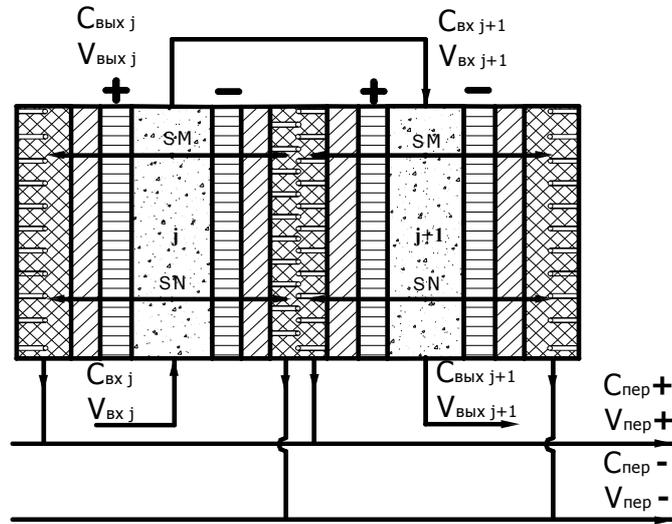


Рис. 4.7. Схема изменения концентрации и объёмных расходов пермеата и ретентата по камерам электробаромембранного аппарата

При рассмотрении массопереноса i -й камеры 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 растворённое вещество в количестве ΣM .

Наряду с растворённым 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 путём (за счёт разности гидростатических давлений по обе стороны мембраны); за счёт осмотического переноса (при наличии разности осмотических давлений или разности концентраций растворённого вещества в ретентате и в пермеате); за счёт электроосмотического переноса.

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

$$\tilde{C}_{пен} = 0,5(C_j^+ + C_j^-); \tilde{C}_{пер} = C_{пер};$$

$$C_{j+1}^{BВYX} = C_j^{BX}; V_{j+1}^{BВYX} = V_j^{BX}. \quad (4.57)$$

С учётом уравнений (4.48) – (4.55) выражения для суммарных потоков будут иметь следующий вид:

а) по растворённому веществу

$$\Sigma M_j = \left[m_{мигрj} + m_{эл.кинj} + (m_{конj}^л + m_{конj}^п) + (m_{дифj}^л + m_{дифj}^п) \right] F_m =$$

$$= \frac{i\eta F_m}{F} + 0,5(C_j^{BX} + C_j^{BВYX}) \left[\alpha_j^л (1 - K_{kj}^л) + \alpha_j^п (1 - K_{kj}^п) \right] \Delta P_j F_m; \quad (4.58)$$

б) по растворителю

$$\Sigma N_j = \left(V_{мигрj}^л + V_{тигрj}^п + V_{эл.кинj}^л + V_{эл.конj}^п + V_{конj}^п + V_{осj}^л + V_{осj}^п \right) =$$

$$= \left(P_{эосj}^л i\eta F_m + P_{эосj}^п i\eta F_m \right) + \left(k_{эл.кинj}^л V_j^л C_j^л + k_{эл.кинj}^п V_j^п C_j^п \right) F_m + \quad (4.59)$$

$$+ \alpha_j^л \Delta P_j F_m + \alpha_j^п \Delta P_j F_m + \left[\frac{P_{эосj}^л}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{перj}^л) + \frac{P_{эосj}^п}{\delta} (\tilde{C}_{пен} - \tilde{C}_{перj}^п) \right] F_m.$$

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

а) для растворённого вещества

$$V_j^{BX} C_j^{BX} d\tau - \Sigma M_j d\tau - V_j^{BВYX} C_j^{BВYX} = d(V_j \tilde{C}_j); \quad (4.60)$$

б) для растворителя

$$V_j^{\text{BX}} - \sum N_j = V_j^{\text{ВЫХ}}, \quad (4.61)$$

где $V_{\text{я}}$, $\tilde{C}_{\text{я}}$ – объём и средняя концентрация растворённого вещества в ячейке.

Если принять $C_{\text{я}} = 0,5(C_j^{\text{BX}} + C_j^{\text{ВЫХ}})$ и $V_{\text{я}} = \text{const}$, то

$$\frac{d(V_{\text{я}} \tilde{C}_{\text{я}})}{d\tau} = 0,5V_{\text{я}} \left(\frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} + \frac{dC_j^{\text{ВЫХ}}}{d\tau} \right). \quad (4.62)$$

Тогда уравнение (4.62) можно записать

$$0,5V_{\text{я}} \left(\frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} + \frac{dC_j^{\text{ВЫХ}}}{d\tau} \right) = V_j^{\text{BX}} C_j^{\text{BX}} - V_j^{\text{ВЫХ}} C_j^{\text{ВЫХ}} - \left\{ \frac{\tilde{i} i \eta F_m}{F} + 0,5(C_j^{\text{BX}} + C_j^{\text{ВЫХ}}) + [\alpha_j^{\text{л}}(1 - K_k^{\text{л}}) + \alpha_j^{\text{п}}(1 - K_k^{\text{п}})] \Delta P_j F_m \right\}. \quad (4.63)$$

Обозначим

$$N_j = \sum V_j = (\alpha_j^{\text{л}} + \alpha_j^{\text{п}}) \Delta P F + (P_j^{\text{л}} + P_j^{\text{п}}) i \eta F_m + V_{\text{эл.кинл}}^{\text{л}} + V_{\text{эл.кинп}}^{\text{п}} + \frac{(P_{\text{ос}}^{\text{л}} + P_{\text{ос}}^{\text{п}})}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}). \quad (4.64)$$

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

$$V_j^{\text{ВЫХ}} = V_1^{\text{BX}} - \sum_{e=1}^i N_e. \quad (4.65)$$

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

$$\frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} + \frac{dC_j^{\text{ВЫХ}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{BX}} - \sum_{l=1}^{j-1} N_l \right) - (K_j^{\text{л}} + K_j^{\text{п}}) \right] C_j^{\text{BX}} - \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{BX}} - \sum_{l=1}^j N_l \right) + (K_j^{\text{л}} + K_j^{\text{п}}) \right] C_j^{\text{ВЫХ}} - T_j, \quad (4.66)$$

где $\varepsilon = \frac{1}{0,5V_{\text{я}}} = \frac{2}{F_m X}$; $T = \frac{2\tilde{i} i \eta}{F_{\text{н}} X}$; $K_j^{\text{л}} = K_j^{\text{п}} = 0,5 \alpha_j (1 - K_{k_j}) \Delta P_j F_m$; X – толщина камеры.

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

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

где ΣM , ΣN – количества перенесённого вещества и растворителя (воды), соответственно, через мембрану.

Учитывая схему переноса (рис. 4.6) и уравнения (4.49) – (4.55), получим уравнение для расчёта концентрации растворённого вещества в пермеате после левой и правой мембраны

$$C_{\text{пер}}^{\text{л, п}} = \frac{\Sigma M}{\Sigma N} = \frac{0,5}{\alpha_j^{\text{л, п}} \Delta P_j + P_{\text{эос}}^{\text{л, п}} i \eta + \frac{P_{\text{ос}}^{\text{л, п}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}})} \times [T_j X + (1 - K_{k_j}^{\text{л, п}}) (C_j^{\text{BX}} + C_j^{\text{ВЫХ}}) \alpha_j^{\text{л, п}} \Delta P_j], \quad (4.67)$$

т.е. для определения концентраций растворённого 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 ёмкости раствора из балансных соотношений (см. выше):

$$\frac{dC_1^{\text{BX}}}{d\tau} = z(\tau) (C_{\text{пен}}^{\text{ВЫХ}} - C_1^{\text{BX}}), \quad (4.68)$$

где

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{\text{БЫХ}} + dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{BX}} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^{\text{II}} + k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{BX}} - \\ - \varepsilon \left[\left(V_1^j - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^{\text{II}} + k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{BX}} - T_j; \\ \frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{\text{БЫХ}} - C_j^{\text{BX}}); \\ C_{\text{пер}} = H_j^{\text{II}} + R_j^{\text{II,II}} (C_j^{\text{BX}} - C_j^{\text{БЫХ}}); \\ C_{j-1}^{\text{БЫХ}} = C_j^{\text{BX}}; \\ C_j^{\text{BX}}(0) = C_j^{\text{БЫХ}}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (4.69)$$

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

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

$$\varepsilon = \frac{2}{F_m X}; \quad K_j^{\text{II}} = K_j^{\text{II}} = 0,5\alpha_j (1 - K_{kj}) \Delta P_j F_m; \quad z(\tau) = \frac{V_1^{\text{BX}} - \sum_{j=1}^n N_j}{V_{E0} - \tau \sum_{j=1}^n N_j};$$

$$T = \frac{2\bar{i}_j i \eta}{F_m X}; \quad R_j^{\text{II,II}} = \frac{(1 - K_{kj}^{\text{II,II}}) \alpha_j^{\text{II,II}} \Delta P_j}{\alpha_j^{\text{II,II}} \Delta P_j + \frac{P_j^{\text{II,II}}}{\delta} (\tilde{C}_{\text{пен}} - \tilde{C}_{\text{пер}}) + P_{\text{эо}}^{\text{II,II}} i \eta};$$

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

Кроме того, по уравнениям (4.66) можно определить объёмные расходы ретентата, а следовательно, и пермеата, по камерам и текущий объём раствора в промежуточной ёмкости.

Система уравнений (4.66) 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_j^{\text{БЫХ}}}{d\tau} + \frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} = \varepsilon \left[\left(V_1^{\text{BX}} - \sum_{j=1}^{n-1} N_j \right) - (k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{BX}} - \\ - \varepsilon \left[\left(V_1^j - \sum_{j=1}^n N_j \right) + (k_j^{\text{II}}) \right] C_j^{\text{BX}} - T_j; \\ \frac{dC_j^{\text{BX}}}{d\tau} = z(\tau) (C_j^{\text{БЫХ}} - C_j^{\text{BX}}); \\ C_{\text{пер}} = H_j^{\text{II}} + R_j^{\text{II}} (C_j^{\text{BX}} - C_j^{\text{БЫХ}}); \\ C_{j-1}^{\text{БЫХ}} = C_j^{\text{BX}}; \\ C_j^{\text{BX}}(0) = C_j^{\text{БЫХ}}(0) = C_0, \end{array} \right. \quad (4.70)$$

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

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

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

4.3. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ

Известно [14, 20 – 24, 41, 49, 77], что часть электроэнергии при работе электромембранных аппаратов превращается в тепло. Из-за разной электропроводности растворов, мембран и подложек при прохождении электрического тока в них будут выделяться различные количества Джоулева тепла. Вследствие этого растворы, мембраны, подложки мембранного аппарата будут нагреваться до разных температур и между ними будет наблюдаться теплообмен. Основные кинетические характеристики процессов электроультрафильтрации и электроосмофилтрации зависят от температуры, т.е. температурные условия существенно влияют на кинетику электроультрафильтрации и электроосмофилтрации в целом. Кроме того, тепло, выделяемое в электромембранных системах, может быть достаточно большим и привести к существенному разогреву мембран и, как следствие, к преждевременному выходу их из строя.

Из сказанного выше следует, что при рассмотрении кинетики массопереноса, условий эксплуатации электроультрафильтрационных и электроосмофилтрационных аппаратов необходимо учитывать и процессы теплопереноса.

Рассмотрим, например, многокамерную электробаромембранную установку с замкнутой циркуляцией растворов и последовательным соединением разделительных камер (рис. 4.8).

На рисунке 4.8 обозначено: ЭБМА – электробаромембранный аппарат; H – насос; E – ёмкость раствора; сплошная линия – линия ретентата; ИПТ – источник постоянного тока; штриховая линия – линия прианодного пермеата; штрихпунктирная линия – линия прикатодного пермеата; G, c, t – соответственно массовый расход раствора, его теплоёмкость и температура; индексы соответствуют номеру камеры (1, 2, ... n), в которую подаётся или из которой выходит раствор или указывают на характер раствора (пермеат, ретентат).

Перед рассмотрением математического описания процессов теплопереноса в электробаромембранных аппаратах сделаем следующие допущения:

- 1) насос обеспечивает постоянство подачи;

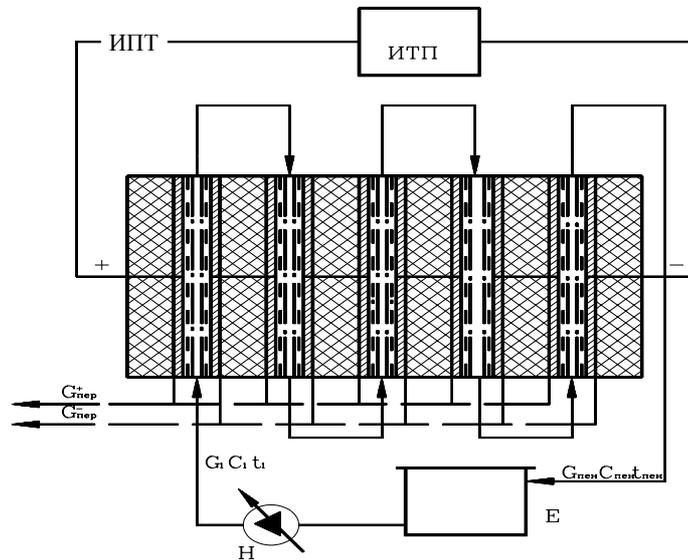


Рис. 4.8. Схема электробаромембранного аппарата с последовательным соединением камер разделения

- 2) в промежуточной емкости раствора осуществляется режим идеального смешения;
- 3) прикатодный и прианодный пермеаты выходят из аппарата при одинаковой температуре $t_{пер}$;
- 4) $\tilde{t}_{пер} = 0,5(t_1 + t_{пен})$.

Для математического описания теплопереноса в электроультрафильтрационной и электроосмофилтрационной установке были использованы тепловые балансные соотношения.

Сначала запишем уравнение теплового баланса для электробаромембранного аппарата:

$$Q_{исх} + Q_{эл} + Q_{терм.эф} - Q_{пен} - Q_{пер} - Q_{пот} = M \frac{dt}{di}, \quad (4.71)$$

где $Q_{исх} = G_1 C_1 t_1$; $Q_{эл} = I^2 R = i^2 F_m^2 R$ – Джоулево тепло, выделяющееся в растворе, мембранах и подложках при прохождении через них электрического тока (R – суммарное электрическое сопротивление электроосмофилтрационного аппарата); $Q_{терм.эф} = V_E \Delta P$ – тепло, полученное при трении движущегося раствора в камерах аппарата; $Q_{пен} = G_{пен} C_{пен} t_{пен}$; $Q_{пер} = G_{пер} C_{пер} t_{пер}$; (по допущению 3 $t_{пер}^+ = t_{пер}^-$, причём $G_{пер}$ – суммарный расход пермеата, т.е. $G_{пер} = G_{пер}^+ = G_{пер}^-$); $Q_{пот}$ – потери тепла в окружающую среду, $M = 0,5(C_1 + C_{пер})m_p + C_{ан}m_{ан}$ ($m_p, m_{ан}$ – массы раствора в аппарате и аппарата, соответственно; $C_{ан}$ – средняя теплоёмкость материала аппарата); \tilde{t} – средняя температура аппарата с раствором.

С учётом выражений для отдельных слагаемых, уравнение (4.71) запишется в виде

$$0,5M \left(\frac{dt}{di} \right) = i^2 F_m^2 R + V_E \Delta P + (G_1 C_1 + 0,5 G_{пер} C_{пер}) t_1 -$$

$$-(G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} + 0,5G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) - Q_{\text{пот}}. \quad (4.72)$$

Приняв $\tilde{t} = 0,5(t_1 + t_{\text{пен}})$, а также учитывая допущение 4, после некоторых преобразований запишем уравнение (4.72) следующим образом:

$$0,5M \left(\frac{dt_1}{d\tau} + \frac{dt_{\text{пен}}}{d\tau} \right) = i^2 F_m^2 R + V_E \Delta P + (G_1 C_1 + 0,5G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) t_1 - (G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} + 0,5G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) - Q_{\text{пот}}. \quad (4.73)$$

Для расчёта электрического сопротивления электробаромембранного аппарата R предположим, что электрические сопротивления рабочих камер одинаковы и равны R_k . Тогда

$$R = nR_k. \quad (4.74)$$

Учитывая конструктивные особенности рабочих камер, сопротивление одной камеры можно представить как сумму сопротивлений последовательно соединённых отдельных элементов камеры (рис. 4.9):

$$R_k = R_{\text{пэ}}^{\text{л}} + R_{\text{пп}}^{\text{л}} + R_{\text{м}}^{\text{л}} + R_{\text{р}} + R_{\text{м}}^{\text{п}} + R_{\text{пп}}^{\text{п}} + R_{\text{пэ}}^{\text{п}}, \quad (4.75)$$

где $R_{\text{пэ}}, R_{\text{пп}}, R_{\text{м}}, R_{\text{р}}$ – сопротивления, соответственно, пористого электрода, пористой подложки (например, ватмана), мембраны и раствора (индексы «л» и «п» обозначают левые и правые от раствора элементы камеры).

Примем, что сопротивления соответствующих левых и правых элементов равны. С учётом этого допущения запишем уравнение (4.75) через электропроводности соответствующих элементов камеры:

$$R_k = \left(\frac{2\delta_{\text{пэ}}}{\chi_{\text{пэ}}} + \frac{2\delta_{\text{пп}}}{\chi_{\text{пп}}} + \frac{2\delta}{\chi_{\text{м}}} + \frac{X}{\chi_{\text{р}}} \right) \frac{1}{F_m}. \quad (4.76)$$

Подставив (4.76) в (4.72), можно определить общее сопротивление аппарата. Таким образом, мы получили уравнение (4.76), устанавливающее взаимосвязь между меняющимися во времени температурами t_1 и $t_{\text{пен}}$. Очевидно, для нахождения этих функциональных зависимостей (т.е. $t_1 = f(\tau)$ и $t_{\text{пен}} = f_2(\tau)$) необходимо иметь еще одно (или несколько) подобных уравнений.

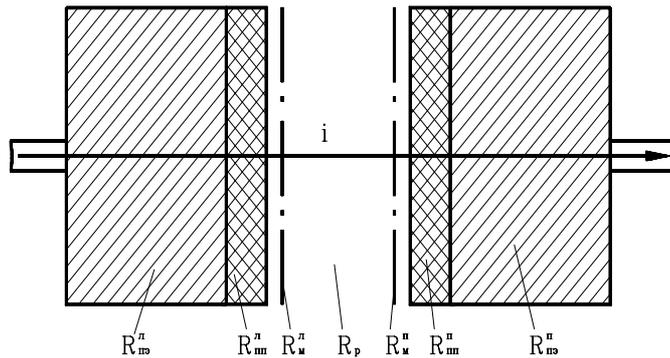


Рис. 4.9. Схема расчёта электрического сопротивления в электробаромембранном аппарате

Для получения вида второго уравнения запишем уравнение теплового баланса для промежуточной ёмкости (см. рис. 4.10):

$$G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} t_{\text{пен}} d\tau - G_1 C_1 t_1 d\tau = d(V_E C_1 \rho_1 t_1). \quad (4.77)$$

Далее для полного замыкания системы уравнений (4.73) и (4.77) запишем уравнение материального баланса (по общему объёму раствора) для промежуточной ёмкости в следующем виде:

$$-\frac{dV_E}{d\tau} = V_1 - V_{\text{пен}} = V_{\text{пер}}. \quad (4.78)$$

Для упрощения примем $\rho_1 \cong \rho_{\text{пер}}$ (т.е. $G_{\text{пер}} \cong \rho_1 V_{\text{пер}}$). Тогда, с учётом этого допущения, а также с учётом уравнения (4.78), после некоторых преобразований уравнение (4.77) может быть записано следующим образом:

$$V_E C_1 \rho_1 \frac{dt_1}{d\tau} = G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} t_{\text{пен}} - (G_1 - G_{\text{пер}}) C_1 t_1. \quad (4.79)$$

С целью упрощения расчётов сделаем еще одно допущение. Предположим, что $V_{\text{пер}} = \text{const}$. Тогда уравнение (4.79) после интегрирования запишется как

$$V_E = V_{E_0} - V_{\text{пер}} \tau, \quad (4.80)$$

где V_{E_0} – исходное количество раствора в промежуточной ёмкости.

Подставив уравнение (4.80) в (4.79), получим второе уравнение, устанавливающее взаимосвязь между t_1 и $t_{\text{пен}}$.

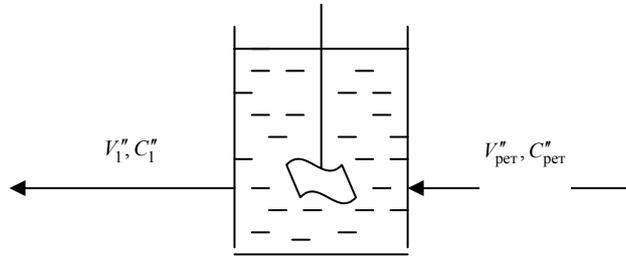


Рис. 4.10. Ёмкость для смешения раствора

В итоге для определения температур t_1 и $t_{\text{пен}}$ получена система двух уравнений. Для удобства дальнейшего использования этой системы уравнений выпишем её отдельно:

$$0,5M \left(\frac{dt_1}{d\tau} + \frac{dt}{d\tau} \right) = i^2 F_m R + (G_1 C_1 + 0,5 G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) t_1 + V_E \Delta P - (G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} + 0,5 G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) t_{\text{пен}} - Q_{\text{пот}}; \quad (4.81)$$

$$(V_{E_0} \rho_1 - G_{\text{пер}} \tau) C_1 \frac{dt_1}{d\tau} = G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} t_{\text{пен}} - (G_1 - G_{\text{пер}}) C_1 t_1. \quad (4.82)$$

Полученную систему уравнений (4.81), (4.82) можно достаточно просто решить численным методом (например, методом Рунге-Кутты [75]). Систему уравнений (4.81), (4.82) можно привести к одному дифференциальному уравнению второго порядка, которое имеет вид

$$Z_1(\tau) \frac{d^2 t}{d\tau^2} + Z_2(\tau) \frac{dt}{d\tau} + Z_3 t = i^2 F_m R + V_E \Delta P - Q_{\text{пот}}, \quad (4.83)$$

где $Z_1(\tau) = 0,5 M C_1 \rho_1 \frac{V_{E_0} - V_{\text{пер}} \tau}{G_{\text{пен}} C_{\text{пен}}}$;

$$Z_2(\tau) = 0,5 M \left[1 + \frac{(G_1 - G_{\text{пер}} - \rho V_{\text{пер}}) C_1}{G_{\text{пен}} C_{\text{пен}}} \right] + \frac{(G_{\text{пен}} C_{\text{пен}} + 0,5 G_{\text{пер}} C_{\text{пер}}) (V_{E_0} - V_{\text{пер}} \tau)}{G_{\text{пен}} C_{\text{пен}}} C_1 \rho_1;$$

$$Z_3(\tau) = \frac{0,5 G_{\text{пер}} C_{\text{пер}} C_1}{G_{\text{пен}} C_{\text{пен}}} (G_1 + G_{\text{пер}}) - G_{\text{пер}} (C_1 - 0,5 C_{\text{пер}}).$$

Из уравнений (4.81) и (4.82) при некоторых допущениях получаем уравнения для расчёта t_1 и $t_{\text{пер}}$:

$$\frac{dt_1}{d\tau} = \frac{V_1 - V_{\text{пер}}}{V_{E_0} - V_{\text{пер}} \tau} (t_{\text{пер}} - t_1); \quad (4.84)$$

$$\frac{dt_{\text{пен}}}{d\tau} = \frac{2 \left[i F_m \left(\frac{X}{\chi_p} + \frac{\delta_m}{\chi_m} + \frac{\delta_{\text{пзх}}}{\chi_{\text{пз}}} + \frac{\delta_{\text{пп}}}{\chi_{\text{пп}}} \right) + V_E \Delta P - Q_{\text{пот}} \right]}{C_p \left(X F_m n + \frac{C_{\text{ап}}}{C_p} m_{\text{ап}} \right)} + \frac{2 V_1 - V_{\text{пер}}}{X F_m n + \frac{C_{\text{ап}}}{C_p} m_{\text{ап}}} (t_1 - t_{\text{пен}}). \quad (4.85)$$

5. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

5.1. ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖАНИЯ И УДЕЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Одним из перспективных направлений применения электроосмофилтрации является использование этого метода для очистки сточных вод от органических примесей.

С целью проверки работоспособности предлагаемого метода очистки нами была спроектирована, изготовлена и смонтирована установка с электроосмофилтрационной разделительной ячейкой плоскокамерного типа, на которой были выполнены исследования по разделению водных растворов анилина. Из полученных данных следует, что предлагаемый метод достаточно эффективен для разделения водных растворов анилина. Кроме того, в процессе опытов обнаружено, что:

- 1) в качестве пористого нержавеющей анода следует использовать достаточно коррозионноустойчивые материалы (пористый титан, никель и т.п.);
- 2) между мембраной и электродом целесообразно применять пористую прокладку (например, ватман);
- 3) подкисление растворов целесообразно осуществлять до $\text{pH} = 3 \dots 4$.

Отметим, что подкисление анилинсодержащих сточных вод перед их электроосмофилтрацией благоприятно сказывается на различных качественных и количественных показателях процесса разделения в целом [90, 93, 95]: уменьшается осадкообразование на мембранах, расширяется область использования ретентата и пермеата, снижаются энергозатраты (за счет повышения электропроводности растворов).

При обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов большое влияние оказывает изменение pH раствора (подкисление или подщелачивание). Так, при разделении водных растворов анилина изменение pH раствора вводится в раствор серной кислоты (H_2SO_4). Зависимость коэффициента задержания и удельной производительности для водного раствора анилина от pH раствора представлена на рис. 5.2 и 5.3.

Как видно из зависимостей, с понижением pH раствора коэффициент задержания возрастает (см. рис. 5.2). Это вероятно связано с тем, что при подкислении раствора ($\text{pH} \ll$) происходит разрушение пограничного примембранного слоя. Также при понижении pH раствора повышается растворимость анилина в кислой водной среде [95]. Кроме того, при введении в раствор анилина серной кислоты образуется соль анилина (сульфат анилина) [56], которая по молекулярной массе больше молекулярной массы анилина.

Зависимость удельной производительности от pH раствора при обратноосмотическом разделении водного раствора анилина приведена на рис. 5.3.

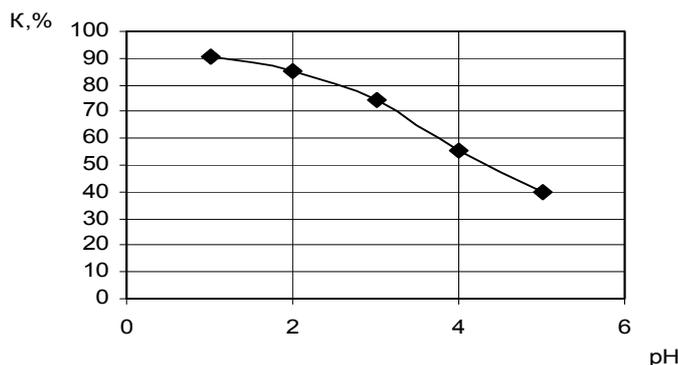


Рис. 5.2. Зависимость коэффициента задержания от pH раствора (подкислённой серной кислотой) при обратноосмотическом разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К

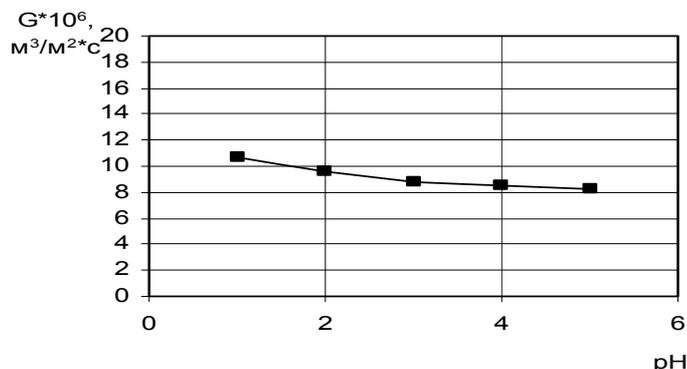


Рис. 5.3. Зависимость удельной производительности от pH раствора (подкислённой серной кислотой) при обратномосмотическом разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К

С понижением pH раствора удельная производительность на полисульфоамидной мембране (ОПМ-К) возрастает. Это, вероятно, вызвано разрушением объёмных и пограничных слоев мембраны, а также уменьшением толщины рабочего слоя мембраны, что ведёт к увеличению скорости проникновения растворителя через мембрану. Кроме того, с понижением pH раствора анилина повышается термодинамическая устойчивость раствора [96–97], что также положительно влияет на увеличение удельной производительности обратномосмотической мембраны ОПМ-К.

При разделении многокомпонентных растворов, чтобы интенсифицировать процесс разделения, часто модифицируют мембрану. В проведенных экспериментальных исследованиях с целью повышения коэффициента задержания, ацетатцеллюлозную мембрану МГА-100 хранили в водном растворе анилина ($c = 17 \text{ кг/м}^3$) в течение суток. Зависимость коэффициента задержания от времени проведения эксперимента на модифицированной мембране МГА-100 представлена на рис. 5.4.

Как видно из графика, с увеличением времени проведения эксперимента коэффициент задержания снижается. Снижение коэффициента задержания, вероятно, связано с изменениями, происходящими в активном слое мембраны МГА-100. Так как при обработке мембраны водным раствором анилина, активный слой, вероятно, пластифицируется, т.е. происходит сужение пор и, вероятно, их структурное изменение, что в первоначальный момент времени проведения эксперимента повышает коэффициент задержания по анилину.

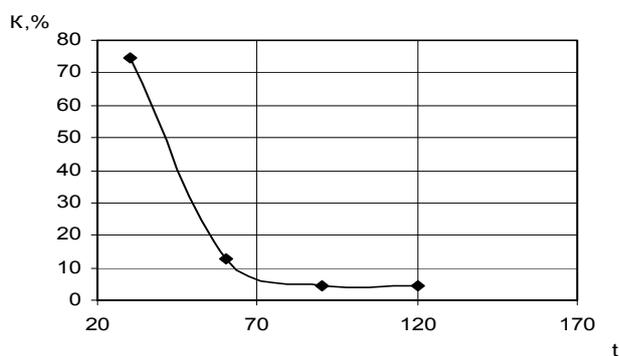


Рис. 5.4. Зависимость коэффициента задержания от времени ведения эксперимента после ночной выдержки мембраны МГА-100 в водном растворе анилина

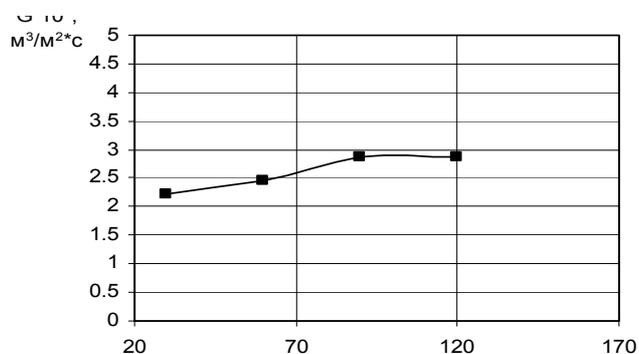


Рис. 5.5. Зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента после ночной выдержки мембраны МГА-100 в водном растворе анилина

Дальнейшее проведение эксперимента ведёт к декластификации мембраны, т.е. к увеличению радиуса пор и из распределения по радиусу активного слоя мембраны [31, 98], что влечёт снижения коэффициента задержания по анилину.

Зависимость удельной производительности от времени проведения эксперимента на модифицированной обратноосмотической мембране МГА-100 приведена на рис. 5.5. Как видно из зависимости, с увеличением времени проведения эксперимента удельная производительность мембраны возрастает. Первоначальное низкое значение удельной производительности после ночной выдержки мембраны связано с структурным изменением, как активного слоя мембраны, так и его подложки вероятно в большей степени активного (рабочего) слоя мембраны, т.е. происходит сужение пор и их структурное изменение в объёме активного слоя мембраны, что позволяет получить низкое значение удельной производительности.

Дальнейшее увеличение времени проведения эксперимента ведет к повышению удельной производительности, это, вероятно, связано с размягчением активного слоя мембраны, т.е. увеличивается размер пор и их распределения в объёме активного слоя в сторону увеличения удельной производительности [31, 98].

При обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора (анилин + сульфат натрия) на модифицированной мембране МГА-100, коэффициент задержания по анилину с увеличением времени снижается, а по сульфату натрия остается без изменения. Это различие в характере коэффициента задержания по анилину и сульфату натрия, объясняется характером взаимодействия растворенного вещества и модифицированной мембраны [99, 100]. Зависимость увеличения удельной производительности от времени проведения эксперимента на модифицированной одной мембране МГА-100 при обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора (анилин + сульфат натрия) объясняется изменением пограничного слоя мембраны, увеличением размера пор и изменением их структуры и, возможно, конфигурации пор по радиусу активного слоя мембраны. Большое значение на интенсификацию процесса массопереноса при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов оказывают изменения в пограничных и активных слоях растворов и мембраны (обработка поверхности активного слоя). В экспериментальных исследованиях исследовался водный раствор морфолина при обратноосмотическом разделении на мембране МГА-100 и ОПМ-К. На рисунке 5.6 приведены зависимости коэффициента задержания от времени проведения эксперимента. С увеличением времени проведения эксперимента коэффициент задержания уменьшается – это, вероятно, связано с изменениями, происходящими в активном слое мембраны, а также изменениями в пограничном (рабочем) слое, который определяет физику процесса обратноосмотического разделения водного раствора морфолина на модифицированных мембранах (см. рис. 5.6).

На рисунке 5.7 приведена зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента на обратноосмотических мембранах МГА-100 и ОПМ-К. С увеличением времени проведения эксперимента удельная производительность уменьшается, что, вероятно, обусловлено изменением в пограничном слое и активном слое мембраны [98–99].

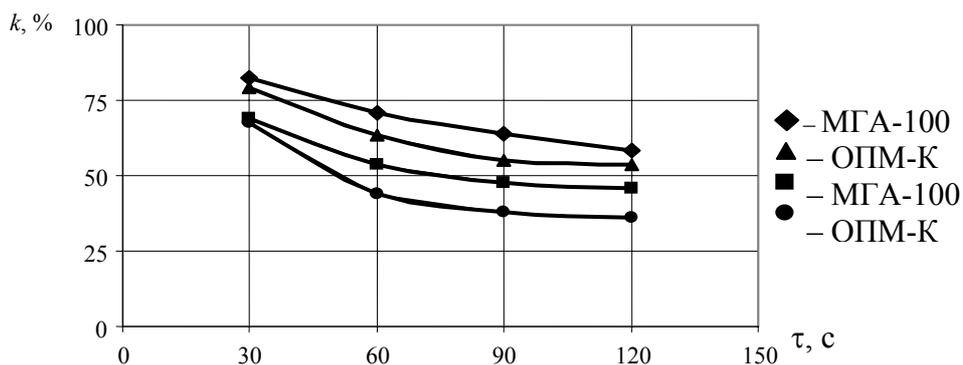


Рис. 5.6. Зависимость коэффициента задержания от обработки поверхности активного слоя мембраны МГА-100 ацетоном

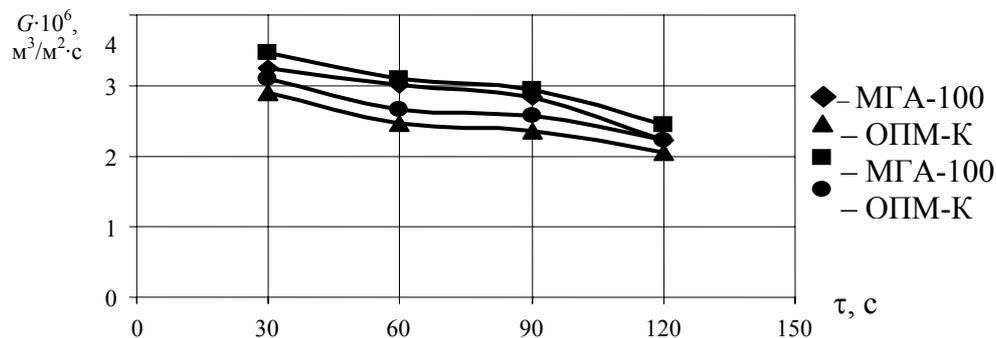


Рис. 5.7. Зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента при обработке поверхности активного слоя мембраны МГА-100 ацетоном

5.2. ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА ДИФфуЗИОННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕМБРАН

Диффузионная проницаемость мембраны – это процесс переноса растворённых веществ через мембрану, вызванный разностью концентраций в объёмах раствора по обе стороны мембраны.

Диффузионная проницаемость складывается из следующих стадий: подвод растворённых веществ к активному слою мембраны, сорбция активным слоем мембраны растворённых веществ, диффузия растворённых веществ через мембрану, десорбция растворённых веществ с обратной стороны мембраны, отвод растворённых веществ в объём раствора.

Мерой диффузионной проницаемости мембраны является коэффициент диффузионной проницаемости P_d .

Исследования по выявлению влияния природы растворённых веществ, концентрации и температуры раствора на коэффициент диффузионной проницаемости мембран МГА-95К и ОПМ-К проводились по методике и на экспериментальной установке, приведённой ниже.

Схема экспериментальной установки для исследования диффузионной проницаемости многокомпонентных растворов мембран представлена на рис. 5.8.

Установка состоит из термостатируемой ячейки (I – II), измерительных капилляров (1), ёмкостей для исходных (2, 3) и отработанных (4, 5) растворов.

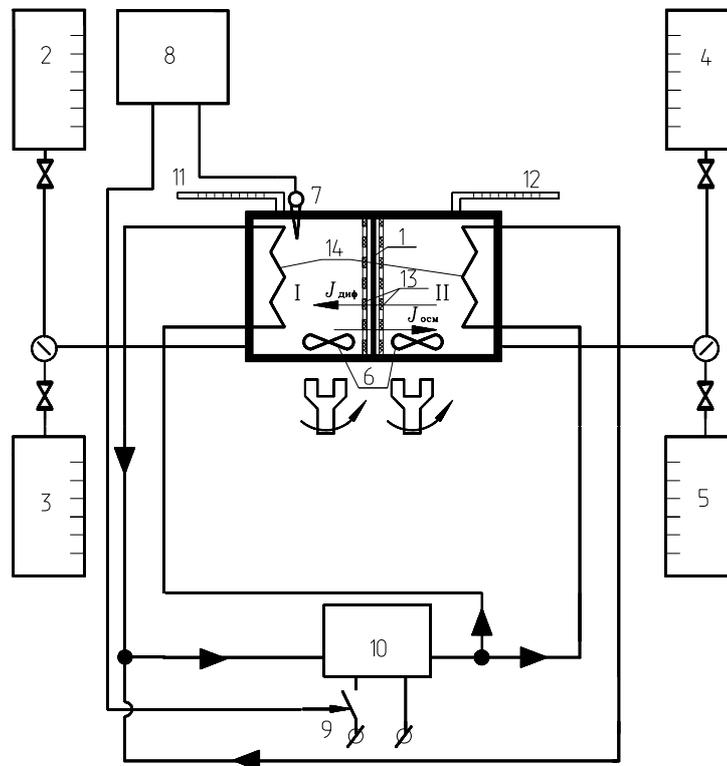


Рис. 5.8. Схема экспериментальной установки для исследования диффузионной и осмотической проницаемости

Основным элементом установки является ячейка (I – II), состоящая из двух камер (I) (II), которые разделены исследуемой мембраной (1).

Во избежание прогиба под действием температурных напряжений и гидростатического давления, мембрана зажимается между решётками (13), изготовленными из оргстекла.

Перемешивание в камерах I и II осуществляется с помощью магнитных мешалок (6). Для поддержания необходимой температуры растворов в камерах ячейки встроены теплообменники (14), в которых циркулирует теплоноситель (вода) и термостата (10). Контроль за температурой в камерах (I) и (II) осуществляется с помощью термопар (7) градуировки ХК, подключенных к потенциометру (8).

Поддержание постоянной температуры в камерах осуществляется автоматически.

Объём камер ячейки – $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, рабочая площадь мембран – 10^{-3} м^2 . Камеры (I) и (II) были изготовлены из оргстекла.

Исследования по определению диффузионной проницаемости осуществляется по следующей методике.

Предварительно подготовленная мембрана (см. выше) размещалась в установке для обратноосмотического разделения, заполненной дистиллированной водой, и обжималась при работе давления в течение четырёх часов. Затем мембрана извлекалась из обратноосмотической установки и размещалась в ячейке для исследования диффузионной проницаемости.

Камера (II) заполнялась раствором определённой концентрации, а камера (I) – дистиллированной водой. Для установления стационарного диффузионного и осмотического потоков растворы оставались в камерах продолжительное время (11 – 13 ч), а затем сливались. После этого камеры ячейки в течение 15 минут промывались дистиллированной водой. Затем проводили заполнение камер, как и в предшествующем опыте: камеру (II) заполняли раствором той же концентрации, а камеру (I) дистиллированной водой. Затем проводили отбор проб из камер через ёмкости отработанных растворов (4) и (5) и дополняли камеры (I) и (II) через ёмкости исходных растворов (2) и (3) и проводили опыт по определению диффузионной проницаемости. Продолжительность эксперимента составляла три часа.

Во время опыта осуществлялось интенсивное перемешивание растворов магнитными мешалками. Необходимая интенсивность перемешивания определялась по литературным данным и из дополнительных экспериментов.

По количеству перенесённых растворённых веществ рассчитывали диффузионные проницаемости по формуле, полученной из дифференциальных балансовых соотношений:

$$P_d = \frac{\delta}{S \tau} \cdot \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot \ln \frac{(V_1 + V_2) C_2 - C_2 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_{21}^0)}{(V_1 + V_2) C_2^0 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_{21}^0)}, \quad (5.1)$$

где P_d – коэффициент диффузионной проницаемости; $V_{1,2}$ – объём первой и второй камер; C_1^0, C_2^0 – исходная концентрация растворённого вещества в первой и второй камерах; C_2 – концентрация растворённого вещества во второй камере при времени τ .

Диффузионные проницаемости веществ и многокомпонентных растворов можно рассчитать по

$$P_d = \frac{C_2 V_2 \delta}{(C_1 - C_2) S \tau}. \quad (5.2)$$

Зависимости коэффициента диффузионной проницаемости исследованных мембран от концентрации и температур многокомпонентного раствора анилина и уротропина представлены на рис. 5.9 – 5.24.

Из экспериментальных данных следует, что диффузионная проницаемость нелинейно зависит как от концентрации, так и от температуры исследуемого раствора, диффузионная проницаемость по одному компоненту нелинейно зависит от концентрации другого компонента.

Рассмотрим поведение диффузионной проницаемости в зависимости от концентрации растворов. Предварительно отметим, что величина диффузионной проницаемости зависит от значительного количества параметров: природы мембран и растворов [100]; характера взаимодействия растворённого вещества – растворителя, растворённого вещества – мембраны, растворителя – мембраны [10]. Трансмембранный перенос растворённого вещества, при диффузионной проницаемости, может осуществляться как через поровое пространство, заполненное раствором, так и через аморфные области набухшей мембраны [4]. В совокупности вышеприведённые факторы и приводят к сложным зависимостям диффузионной проницаемости от концентрации раствора.

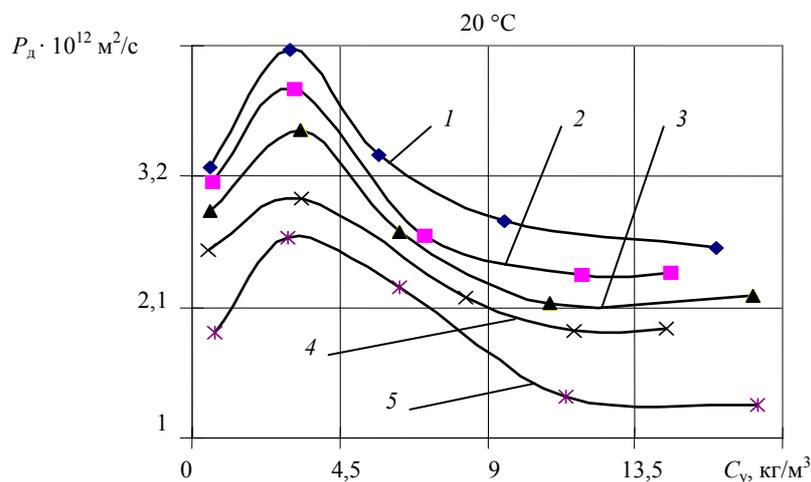


Рис. 5.9. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 293 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

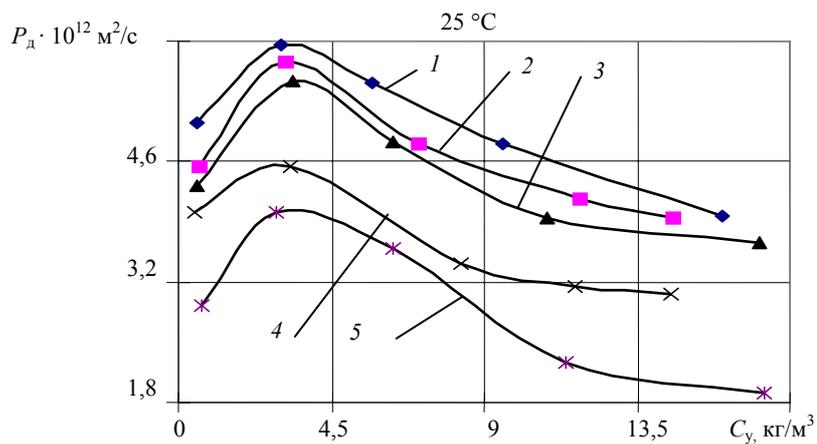


Рис. 5.10. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 298 \text{ К}$:
концентрации анилина $C_a, \text{ кг/м}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

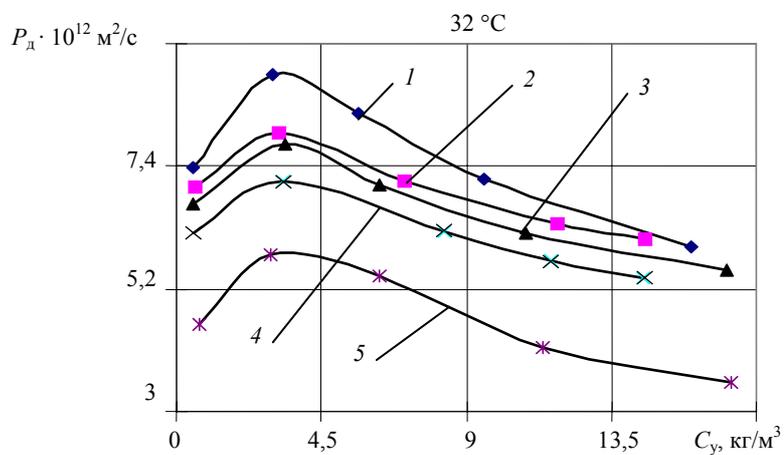


Рис. 5.11. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 305 \text{ К}$:
концентрации анилина $C_a, \text{ кг/м}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

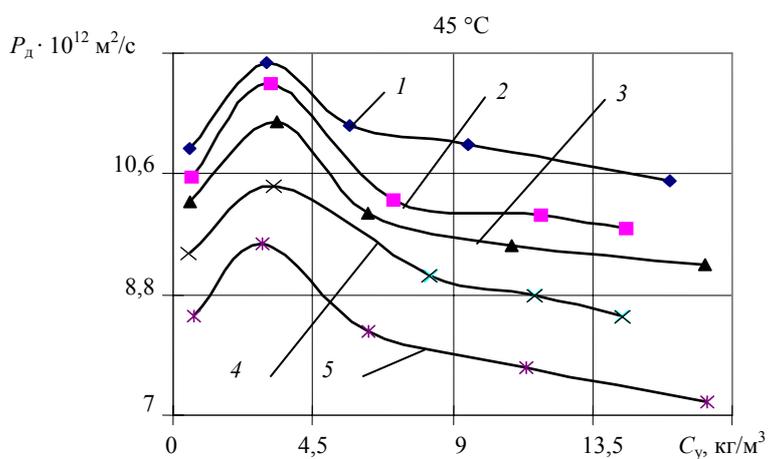


Рис. 5.12. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 318 \text{ К}$:
концентрации анилина $C_a, \text{ кг/м}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

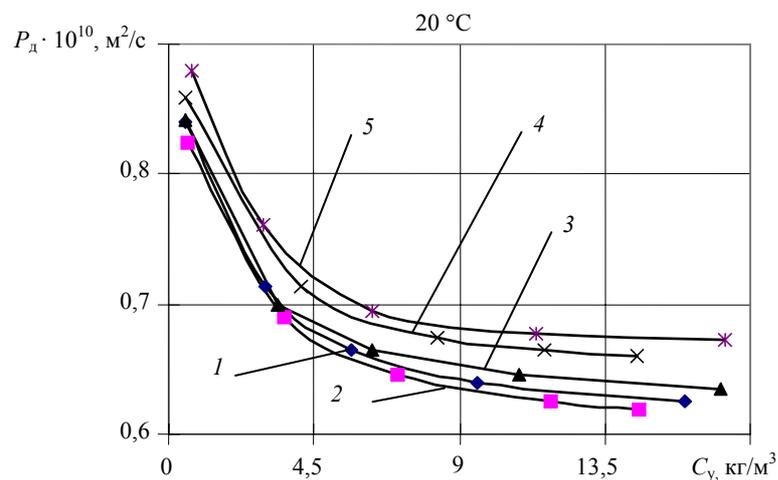


Рис. 5.13. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 293 \text{ K}$:
концентрации анилина $C_a, \text{kg}/\text{m}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

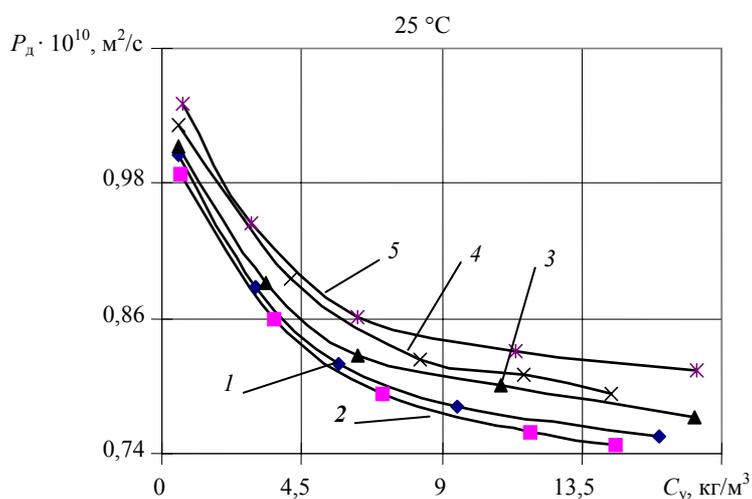


Рис. 5.14. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 298 \text{ K}$:
концентрации анилина $C_a, \text{kg}/\text{m}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

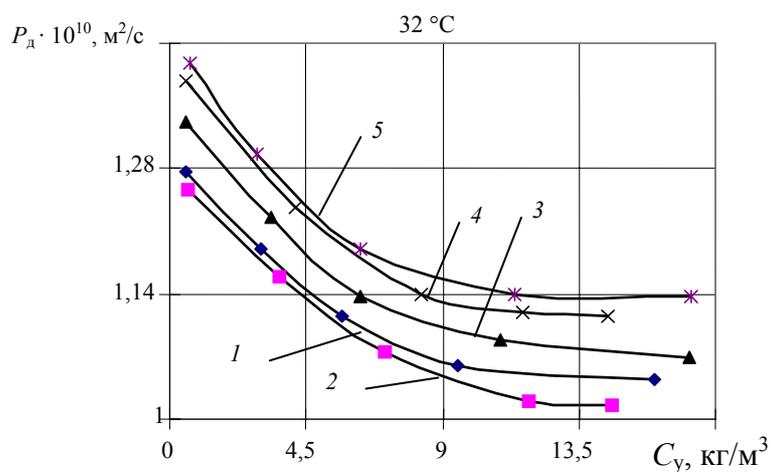


Рис. 5.15. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 305 \text{ K}$:
концентрации анилина $C_a, \text{kg}/\text{m}^3$:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

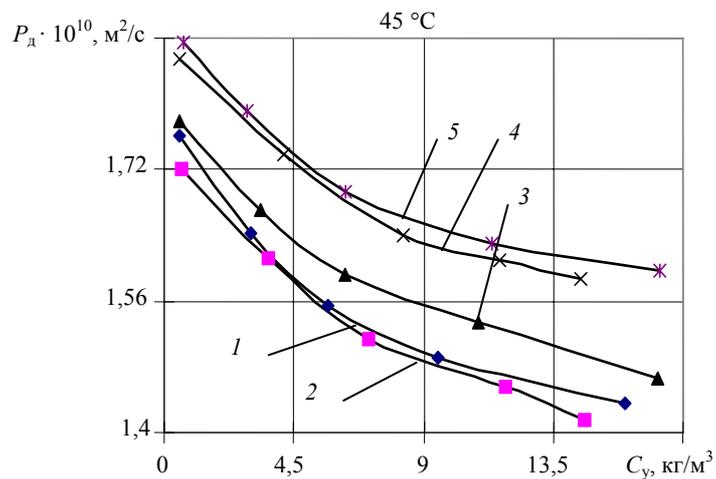


Рис. 5.16. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 318 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

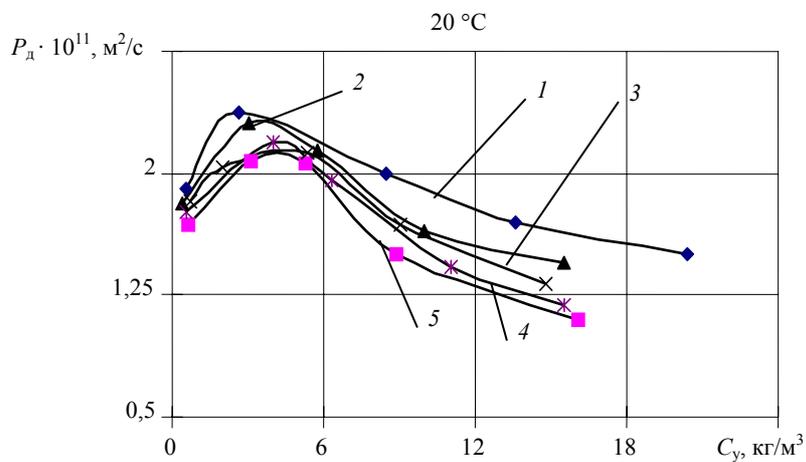


Рис. 5.17. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 293 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

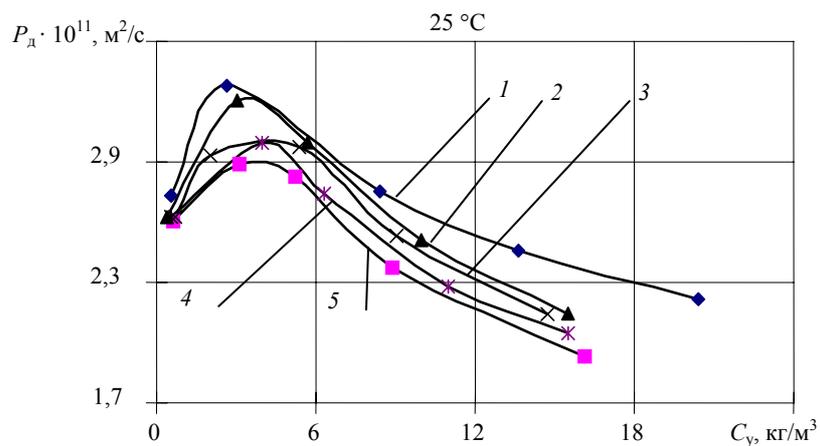


Рис. 5.18. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 298 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

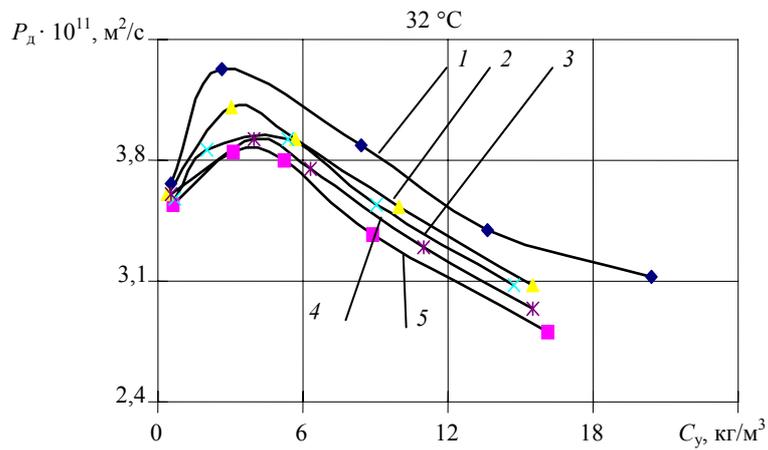


Рис. 5.19. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПИМ-К по уротропину, $T = 305$ К:
концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

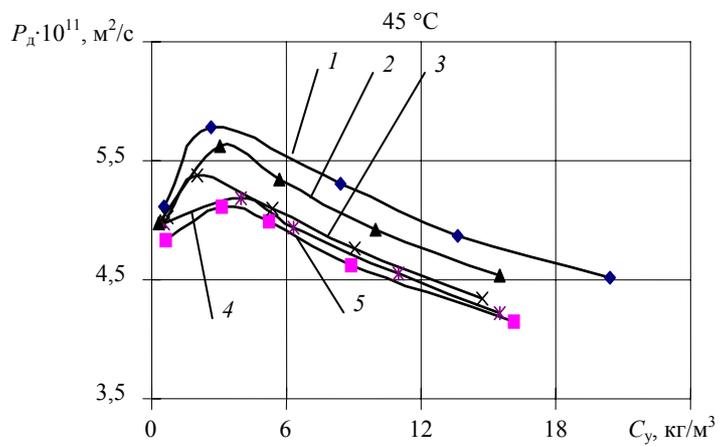


Рис. 5.20. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПИМ-К по уротропину, $T = 318$ К:
концентрации анилина C_a , кг/м³:
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

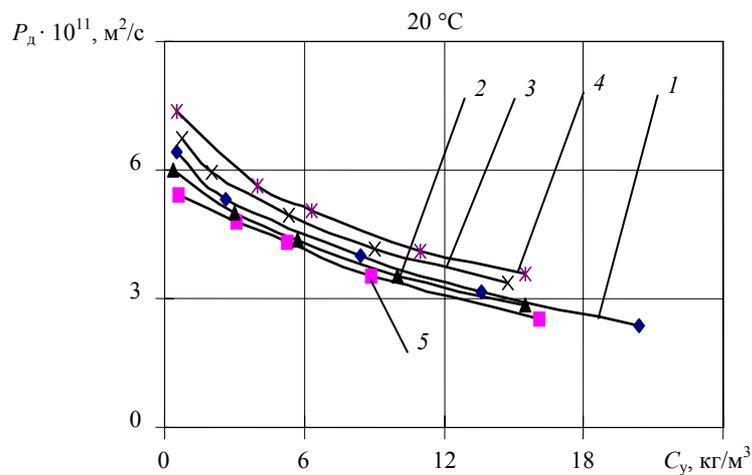


Рис. 5.21. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПИМ-К по анилину, $T = 293$ К:
концентрации анилина C_a , кг/м³ обозначены
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

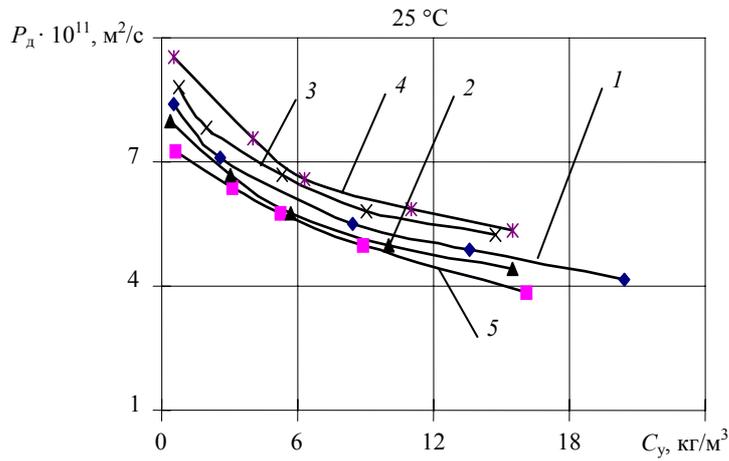


Рис. 5.22. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 298 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

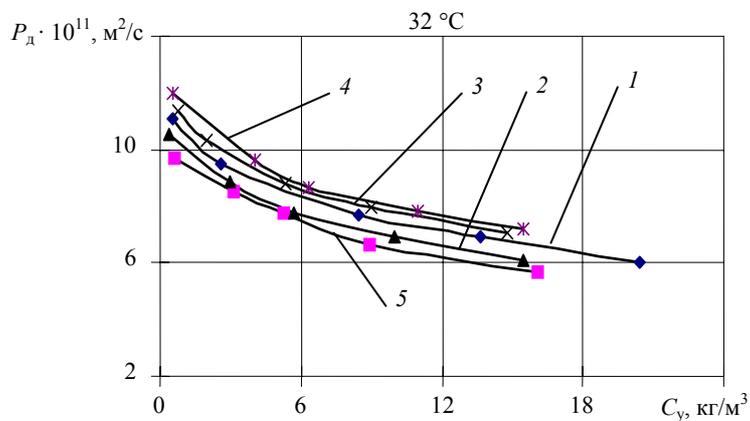


Рис. 5.23. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 305 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

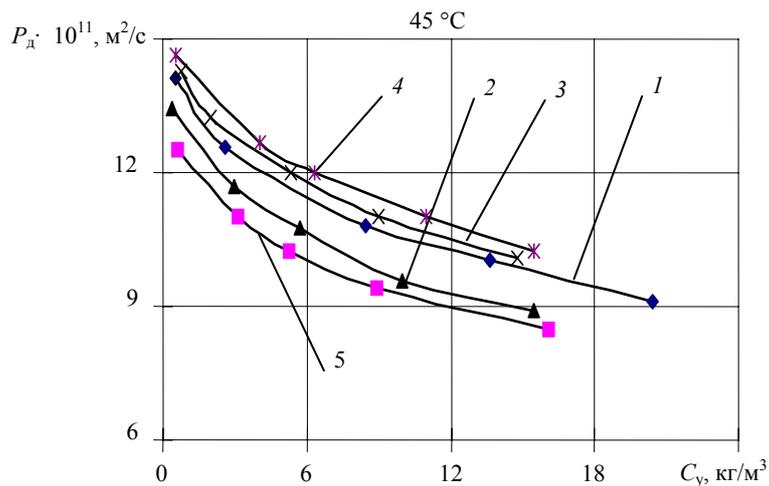


Рис. 5.24. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 318 \text{ K}$:
концентрации анилина C_a , кг/м^3 :
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

Рассмотрим влияние многокомпонентности на диффузионную проницаемость многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина для обеих типов мембран. Как следует из рис. 5.9 – 5.24, диффузионная проницаемость по каждому компоненту несколько меньше, чем для однокомпонентных растворов данных веществ.

Вероятно, это связано с наличием конкурирующих потоков растворённых компонентов как через поровое пространство, так и через матрицу мембраны. Диффузионная проницаемость по уротропину для обеих мембран сначала возрастает, при концентрации уротропина около 3,5 кг/м³ достигает максимума, затем убывает.

Для водных растворов низкомолекулярных органических веществ существуют узкие области концентраций, при которых вязкость растворов, коэффициент диффузии в свободном объёме, коэффициент поверхностного натяжения и другие физико-химические характеристики растворов принимают экстремальные значения [62 – 64].

Точка перегиба диффузионной проницаемости по уротропину вероятно связана с наличием такой области для многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина. Диффузионная проницаемость по анилину для обеих типов мембран с ростом концентрации анилина в многокомпонентном водном растворе, сначала понижается, а затем увеличивается. Это связано с одной стороны с закупоркой порового пространства молекулами анилина (что приводит к снижению диффузионной проницаемости мембраны), с другой стороны при увеличении концентрации анилина во внешнем растворе происходит обезвоживание активного слоя мембраны (при этом диффузионная проницаемость возрастает). Для расчёта коэффициента диффузионной проницаемости нами предложена формула (5.3). Значения экспериментальных коэффициентов представлены в табл. 5.1.

$$P_d = k_1 \left(1 - k_2 C_1^a C_2^b\right) C_1^n \cdot \exp(C_1 g_1) \cdot \exp(C_2 g_2) \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right). \quad (5.3)$$

Таблица 5.1

Тип мембраны	Водный раствор	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>A</i>
		МГА-95К	Анилин +	0,03	-0,045	-0,046	1,31	-5,92	0,008
Уротропин	-0,58		-0,483	0,0681	5,02·10 ⁻⁶	0,1446	-0,0632	-0,0539	-3975
ПМ-К	Анилин +	0,02	-0,11	0,06	3,5·10 ⁻⁷	-3,76	-0,02	-0,01	-2979
	Уротропин	-0,52	-1,646	-0,052	4,39·10 ⁻⁷	0,27	-0,001	-0,03	-2801

Сорбция растворенных веществ мембранами. Исследования сорбционных характеристик мембран проводились согласно методике, описанной ниже.

Исследования сорбции мембранами растворенных веществ проводились на установке, основными элементами которой являлись весы, стеклянная тара, принадлежности для измерения линейных размеров мембран и термостат. В экспериментальных исследованиях использовались аналитические весы типа А-31, обеспечивающие точность ± 0,5·10⁻⁴ грамма.

В качестве стеклянной тары применялись бюксы (*V* = 50 мл), в которые помещали исследуемые образцы мембран, и колбы (*V* = 250 мл) с растворами веществ различных концентраций.

Измерительные принадлежности использовались для измерения линейных размеров (длины, ширины, толщины) исследуемого образца мембраны. Для этих целей использовалась линейка с ценой деления 0,5 мм и микрометр.

Водяной термостат представлял собой массивный металлический ящик с обогреваемой внутри водяной рубашкой, рабочим объёмом 0,024 м³ и регулируемой температурой 0...60 °С.

Элементы методики исследования сорбции в мембранах были частично заимствованы из работы [57]. В данной работе определение сорбционной способности мембран производилось следующим образом.

Из листов обратноосмотических мембран вырезались образцы размером (14 × 4) · 10⁻² м. После предварительной подготовки мембран к работе и замера толщины мембран микрометром мембраны помещались в герметичные бюксы и заливались заранее приготовленными водными растворами различных концентраций. Эти бюксы с растворами и образ-

цами мембран помещались в предварительно выведенный на заданный температурный режим термостат. После достижения равновесия (не менее чем через 24 часа при периодической смене раствора), мембраны извлекались из бюкса, фильтрованной бумагой с поверхности мембран снималась пленка раствора. Затем измерялись геометрические размеры образца мембраны (длина, ширина, толщина). После этого образцы мембран помещались в бюксы с дистиллированной водой для вымывания растворённого вещества из мембраны. Через каждые 24 часа воду в бюксах обновляли, при этом «старую» воду сливали в определённые для этого колбы. Как правило, четырёхкратной смены воды было достаточно для полной десорбции растворённого вещества из мембран. Далее измеряли объём промывной воды и концентрацию в ней десорбированного вещества из мембраны в каждой колбе.

Концентрация растворённого вещества в образцах обратноосмотических мембран рассчитывалась по объёмам промывной воды, концентрациям в них десорбированного вещества и по объёмам образца мембраны.

По концентрациям растворённого вещества в образцах обратноосмотических мембран и в исходных растворах рассчитывались коэффициенты распределения:

$$k = \frac{\bar{C}}{C_{исх}}, \quad (5.4)$$

где \bar{C} – концентрация растворённого вещества в мембране; $C_{исх}$ – концентрация растворённого вещества в исходном растворе.

Следует отметить, что данная методика, несмотря на её простоту и доступность, имеет недостатки, которые могут значительно не снижать точность проведённых исследований. Погрешности при проведении экспериментов по сорбции могут возникнуть по следующим причинам: во-первых, неполное удаление плёнки раствора с поверхности мембраны фильтровальной бумагой, во вторых, малое количество сорбированного поверхностью мембраны вещества, что приводит к неточности определения концентрации растворённого вещества в вымывающем растворе. Погрешности могут снизить точность экспериментальных данных по сорбции, однако для анализа массопереноса и расчётов отдельных характеристик мембран полученные данные вполне могут использоваться. Следует отметить, что поскольку разделяющими свойствами для мембран обладает активный слой (который по своим характеристикам может отличаться от характеристик подложки), то наиболее желательным было бы получение изотерм сорбции активного слоя, однако нам провести данные эксперименты не удалось.

Нами исследовались сорбционные характеристики мембран МГА-95К и ОПМ-К по отношению к многокомпонентному водному раствору анилина и уротропина в зависимости от концентраций данных веществ и температур растворов.

Полученные экспериментальные зависимости приведены на рис. 5.25 – 5.36, из которых следует, что мембрана МГА-95К обладает большей сорбционной ёмкостью по сравнению с мембраной ОПМ-К.

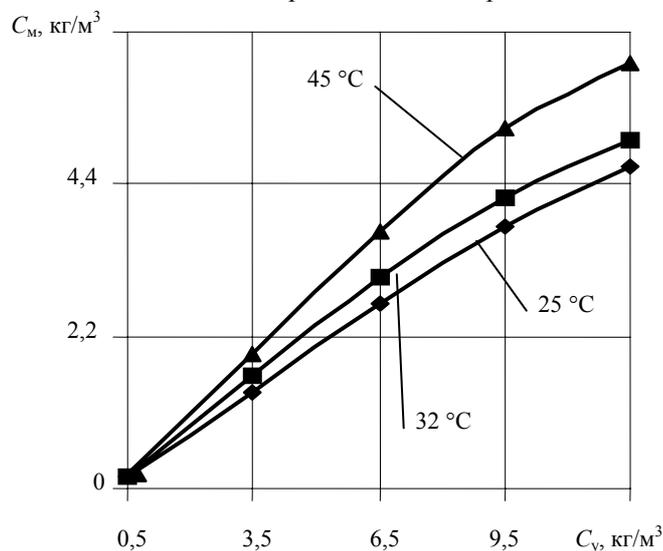


Рис. 5.25. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 0,5 кг/м³

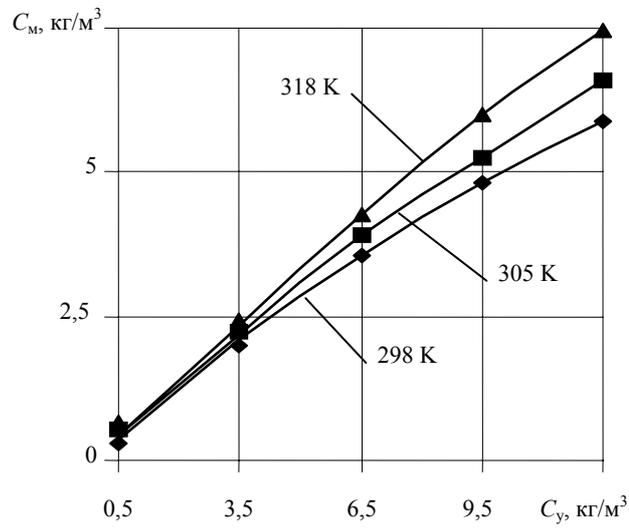


Рис. 5.26. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 6,5 кг/м³**

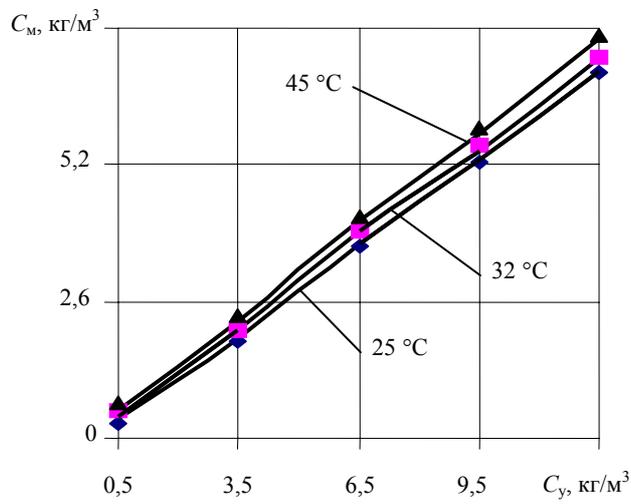


Рис. 5.27. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 12,5 кг/м³**

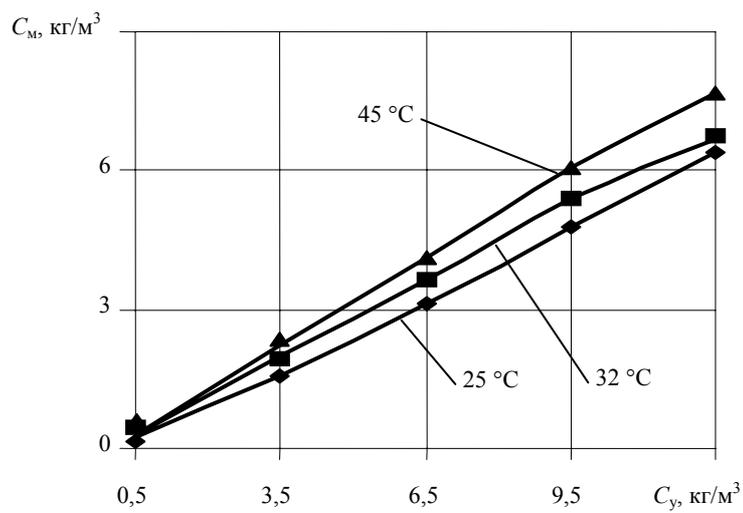


Рис. 5.28. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 0,5 кг/м³**

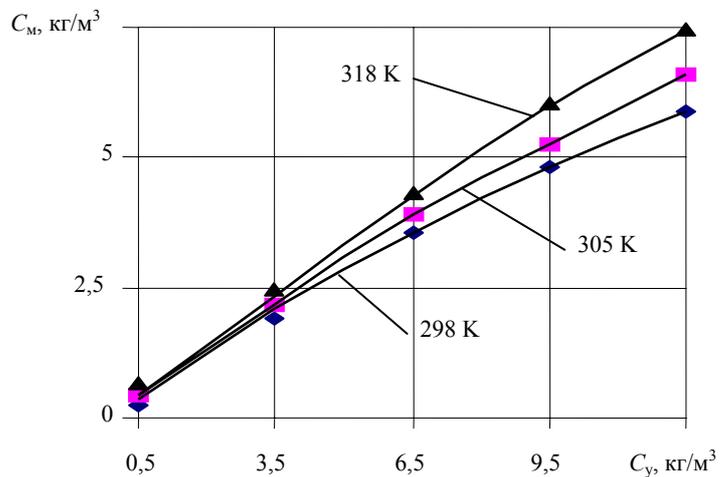


Рис. 5.29. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 6,5 кг/м³**

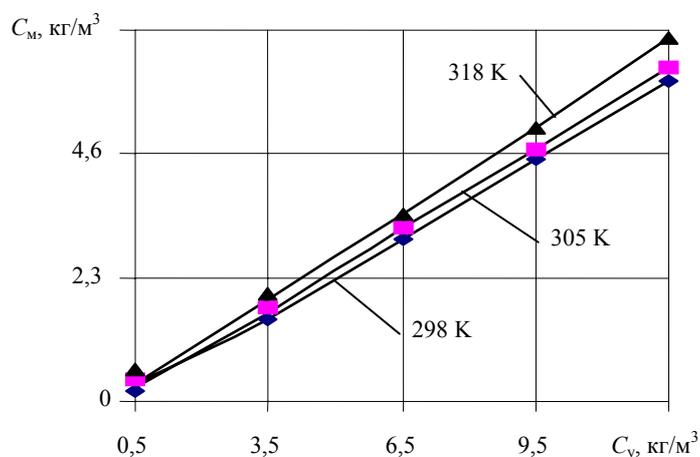


Рис. 5.30. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 12,5 кг/м³**

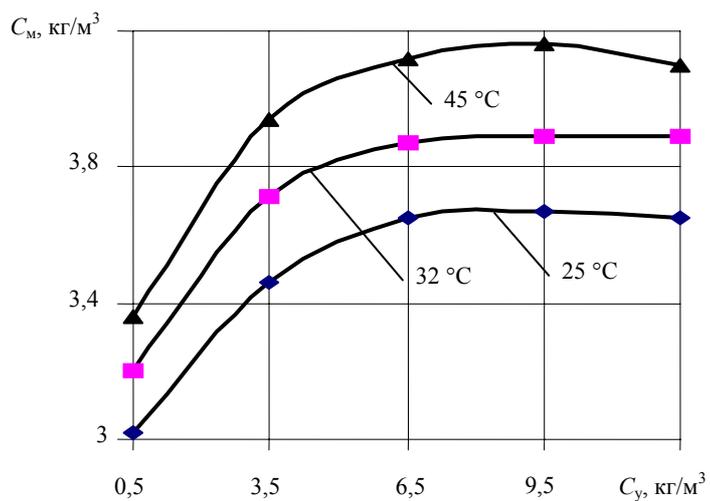


Рис. 5.31. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 0,5 кг/м³**

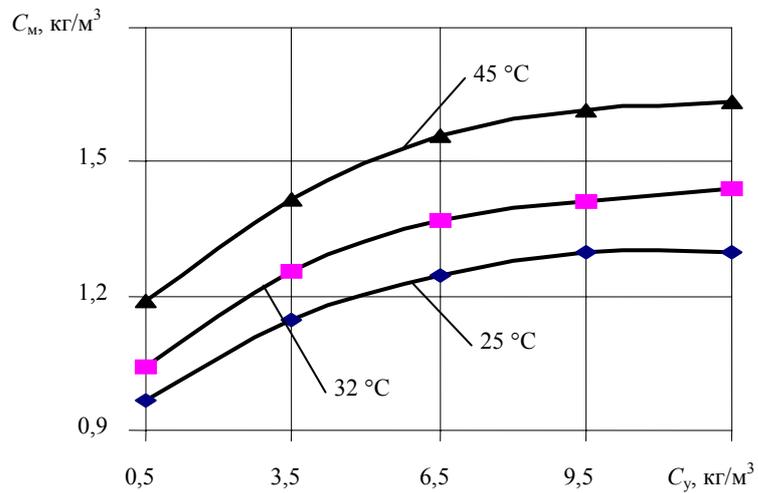


Рис. 5.32. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 0,5 кг/м³**

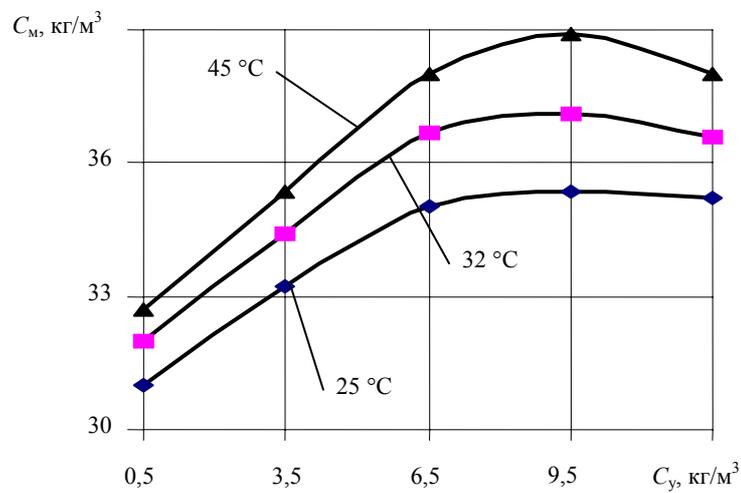


Рис. 5.33. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 6,5 кг/м³**

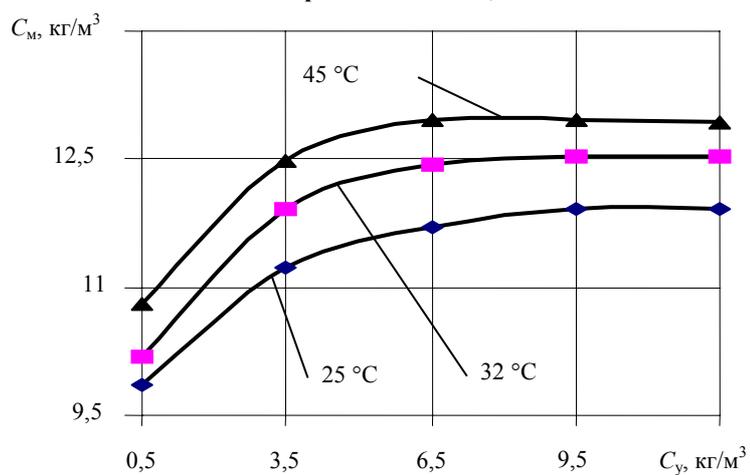


Рис. 5.34. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: **концентрация анилина 6,5 кг/м³**

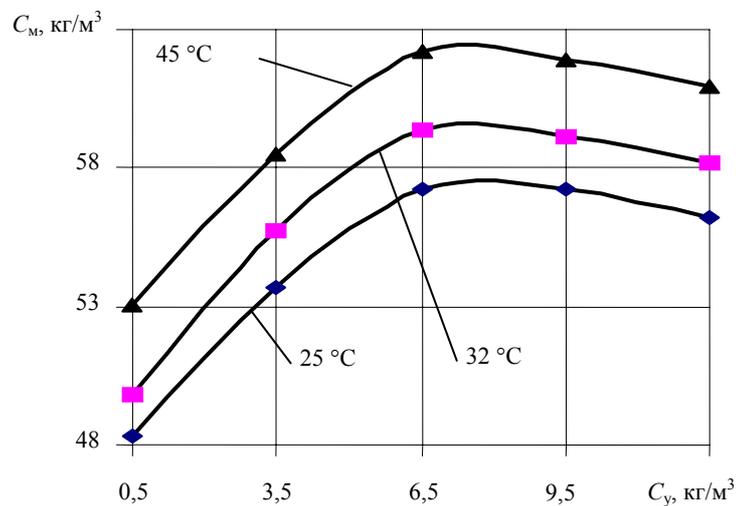


Рис. 5.35. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

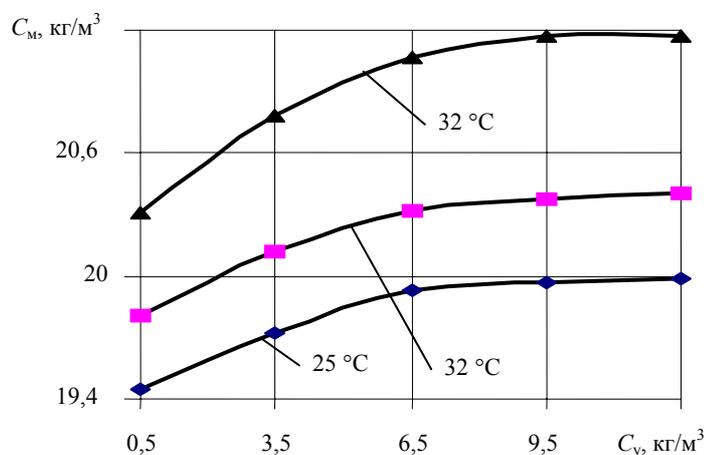


Рис. 5.36. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

Данного эффекта следовало ожидать, исходя, во-первых, из различия физико-химических свойств мембран (различная пористость, заряд поверхности и т.п.) и растворимости анилина в воде [62, 63]. Как слабо растворимый в воде анилин хорошо сорбируется поверхностью мембран, поэтому получаются значительные величины коэффициентов распределения. Меньшие по величине значения коэффициентов распределения получены для уротропина. Данное вещество является хорошо растворимым в воде, как следствие – меньшая сорбируемость по сравнению со слабо растворимыми анилином.

В случае многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина наблюдалось снижение коэффициентов распределения по каждому компоненту, по сравнению с однокомпонентными водными растворами данных веществ.

Температура неоднозначно влияет на сорбционные характеристики мембран. Для анилина при повышении температуры возрастает растворимость в воде и, как следствие, снижение коэффициента распределения. Повышение температуры при исследованиях сорбции мембранами уротропина не выявило значительного изменения коэффициентов распределения.

При адсорбции полярных органических веществ из водных растворов [62, 63] атомы углеводородных радикалов располагаются на поверхности пор мембраны, а группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды и ионогенные функциональные группы, втягиваются в глубь воды примембранного слоя, т.е. молекулы анилина могут располагаться перпендикулярно поверхности сорбции.

Следует также отметить, что за счёт заполнения объёма пор сорбированными веществами происходит изменение сечения пор, а некоторые, наиболее узкие поры могут в результате объёмного заполнения полностью блокироваться, что отражается на таких характеристиках мембран, как коэффициент задерживания и удельная производительность, и имеет важное значение для анализа массопереноса и объяснения отдельных кинетических характеристик мембран.

Приведенные зависимости достаточно хорошо описываются уравнением Френдлиха [65]. С учетом зависимости от компонентного состава и температуры уравнение Френдлиха записывается в виде

$$C_m = b_1 (1 - b_2 C_1^a C_2^b) C_1^n \left(\frac{T}{T_0} \right)^m, \quad (5.5)$$

где C_m – концентрация растворённого вещества в мембране кг/м³; $C_{1,2}$ – концентрации конкурирующих компонен-

тов в многокомпонентном растворе, кг/м^3 , b_1, b_2, a, b, n, m – экспериментальные коэффициенты; T, T_0 – рабочая и реперная (принятая как 293 К) температуры.

Коэффициенты для расчёта сорбционных характеристик мембран приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Тип мембраны	Водный раствор	b_1	b_2	a	b	n	m
МГА-95К	Анилин+	$4,05 \cdot 10^{20}$	$2,14 \cdot 10^{20}$	0,03	0,31	$\frac{0,39}{0}$	1,164
	Уротропин	0,368	0,02	-0,3	0,2	$\frac{1,15}{0}$	1,675
ОПМ-К	Анилин+	1,23	0,2	-0,518	$\frac{-}{0,634}$	0,77	0,986
	Уротропин	0,82	0,4	-0,387	$\frac{-}{0,017}$	0,85	1,4

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое мембрана?
2. Виды мембран и мембранных элементов.
3. Какие бывают мембранные элементы?
4. По какому математическому выражению рассчитывается коэффициент задержания и удельный поток растворителя?
5. Чем отличается процесс обратного осмоса от процесса ультрафильтрации?
6. Расскажите методику экспериментального определения коэффициента задержания и удельного потока растворителя.
7. Чем характеризуется напряжение электрического поля в электробаромембранных процессах?
8. Единица измерения диффузионной проницаемости и коэффициент задержания.
9. Движущие силы электробаромембранного процесса.
10. Что такое коэффициент выделения и как он рассчитывается?
11. Как влияет концентрация на удельный поток растворителя?
12. Как зависит удельный поток растворителя от давления и температуры?
13. Чем оценивается и в каких единицах измеряется удельный поток растворителя?
14. По какой зависимости изменяется коэффициент задержания от концентрации раствора?
15. Как изменяется коэффициент выделения от плотности тока?
16. Какие химические реакции протекают на аноде и катоде?
17. Какой закон используется при составлении уравнения материального баланса в мембранных процессах?
18. Какие виды переноса вещества через мембрану рассматриваются при обратном осмосе?
19. Какие движущие силы переносят растворитель в процессе электроосмофильтрации?
20. Запишите уравнения материального баланса для камеры электробаромембранного аппарата.
21. Напишите уравнения теплового баланса для электробаромембранного аппарата.
22. Как можно проверить адекватность математических моделей массопереноса и теплопереноса?
23. В чём заключается предварительная обработка исходного раствора?
24. Как влияет компонентный состав на электробаромембранное разделение многокомпонентного раствора?
25. Расскажите механизм сорбции растворённого вещества из мембраны.

ТЕМЫ КУРСОВЫХ И ДИПЛОМНЫХ ПРОЕКТОВ

1. Рассчитать электроосмофильный аппарат плоскокамерного типа.
2. Определить площадь фильтрации и основные геометрические размеры обратноосмотического аппарата плоскокамерного типа.
3. Рассчитать ультрафильтрационный аппарат для концентрации водных маслосодержащих растворов.
4. Рассчитать и спроектировать гидроаккумулятор для сглаживания пульсаций давления в процессе обратного осмоса и электроосмофильности.
5. Определить основные размеры и площадь фильтрации электроосмофильного аппарата трубчатого типа.
6. Разработать технологическую схему и конструкцию обратноосмотического аппарата для очистки сточных вод производства морфолина.
7. Аппаратурно-технологическое оформление и расчёт её элементов в процессе обратноосмотической очистки сточных вод уротропина.
8. Рассчитать обратноосмотический аппарат и спроектировать технологическую схему концентрирования промышленных растворов сульфанилата натрия.
9. Определить площадь фильтрации и разработать технологическую схему очистки сточных вод процесса сульфата морфолина.
10. Рассчитать и разработать технологию электроосмофильного концентрирования промышленных растворов, содержащих анилин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассматриваемой работе представлены кинетические характеристики переноса в электробаромембранных процессах. Рассмотрена их зависимость от условий проведения экспериментальных исследований. Приведены методики применения экспериментальных исследований и оригинальные экспериментальные установки для исследования коэффициента задержания, удельного потока растворителя и коэффициента выделения.

Приведены результаты обратноосмотического и электроосмофльтрационного разделения многокомпонентных растворов. Установлено, что коэффициент задержания, удельный поток растворителя и коэффициент выделения зависят от концентрации, давления, плотности тока, вида растворенного вещества, вида растворителя и типа мембраны.

Рассмотрены математическое описание массо- и теплопереноса в процессе баромембранного и электробаромембранного разделения растворов. В математических моделях выделены минимизирующие явления переноса веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
2. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
3. Чалых, А.Е. Современные представления о диффузии в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.Б. Злобин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 903 – 928.
4. Рейтлинг, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлинг. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
5. Яминов, А.А. Разделение растворов низкомолекулярных органических веществ методом обратного осмоса / А.А. Яминов, В.Т. Калгада, А.В. Кожевников // Химическая промышленность. – 1977. – № 2. – С. 26 – 30.
6. Перис, Агилар, Х. Явление переноса через мембрану / Х. Перис Агилар ; пер. с англ. – 1985. – 34 с.
7. Брык, М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.
8. Брок, Т. Мембранная фильтрация / Т. Брок ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 464 с.
9. Separation of aromatic substances from aqueous solution using a reverse osmosis technique with thin, dense cellulose acetate membranes / S. Tone, K. Shinohara, Y. Igarashi, T. Otake // Journal of membrane science. – 1984. – Vol. 19. – P. 195 – 208.
10. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчёт / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
11. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
12. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
13. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
14. Технологические процессы с применением мембран / Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян ; пер. с англ. ; под ред. Р.Е. Лейси и С. Леба. – М. : Мир, 1979. – 372 с.
15. Хванг, С.Т. Мембранные процессы разделения / Т.С. Хванг, К. Каммермейер ; пер. с англ.; под ред. Ю.И. Дытнерского. – М. : Химия, 1981. – 464 с.
16. Chen, J.Y. Temperature dependence of membrane transport parameters in hyperfiltration / J.Y. Chen, M. Nomura, W. Pusch // Desalination. – 1983. – Vol. 46. – P. 437 – 446.
17. Влияние концентрации раствора электролитов и температуры на проницаемость и селективность обратноосмотических мембран / Н.И. Прохоренко [и др.] // Химия и технология воды. – 1989. – № 4. – С. 315 – 318.
18. Певницкая, М.В. Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран / М.В. Певницкая, А.А. Козинав, Н.Г. Евсеев // Известия СО АН СССР. Сер. Химическая. – М. : 1974. – № 4. – С. 137 – 141.
19. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
20. Гнусин, Н.П. Транспорт воды и ионообменных мембран во внешнем электрическом поле / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // ЖПХ. – 1986. – Т. 59, № 3. – С. 679 – 682.
21. Берёзина, Н.П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н.П. Берёзина, Н.П. Гнусин, О.А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 9. – С. 1098 – 1104.
22. Влияние молекулярно-кинетических свойств водных растворов неэлектролитов на селективность обратноосмотических мембран / Н.Н. Кулов [и др.] // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, № 6. – С. 1430 – 1432.
23. Электропроводность и числа переноса в обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембранах / М.П. Сидорова [и др.] // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 6. – С. 496 – 499.
24. Гнусин, Н.П. Электрохимические свойства технических катионообменных мембран / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая // Известия СО АН СССР. Сер. Химическая. – 1985. – № 7. – Вып. 2. – С. 3 – 8.
25. Wodzki Romufl, Narebska fnnf, Czynowa Jozef. Permselectivity of ion exchange membranes from sorption data find its relation to nonuniformity of membranes // Die Angewandte Makromolekulare Chemi. – Basel. – 1982. – Vol. 106. – № 1685. – P. 23 – 25.
26. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стоке. – М. : ИИЛ, 1963. – 646 с.
27. Эрдеи-Груз, Т. Явление переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз. – М. : Мир, 1976. – 592.
28. Свойства электролитов : справочное издание / И.Н. Максимова [и др.]. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.
29. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М. : Химия, 1964. – 1008 с.
30. Иванов, А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов / А.А. Иванов // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1989. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 2 – 16.
31. Тимашев, С.Ф. Физико-химия мембран / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.
32. Горбатюк, В.В. Гидродинамика мембранных процессов при ламинарном режиме течения / В.В. Горбатюк, В.М. Старов // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 1. – С. 65 – 67.
33. Сухов, Г.Д. Разделение многокомпонентных растворов электролитов методом электроосмофильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Г.Д. Сухов. – М., 1983. – 165 с.
34. Ивара, М. Механизм разделения растворенных веществ методом обратного осмоса / М. Ивара ; пер. с яп. – Хёмэи. – 1978. – Т. 16, № 7. – С. 399 – 412.
35. Карлин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Карлин. – М., 1984. – 179 с.
36. Зыков, Е.Д. Исследования влияния электрического поля на процесс обратного осмоса : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Зыков. – М., 1978. – 120 с.
37. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Яминов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.

38. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
39. Мартынов, Г.А. К теории мембранного разделения растворов. 2. Анализ полученных решений / Г.А. Мартынов, М.В. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. 42, № 2. – С. 99 – 104.
40. Айтнулиев, К. Влияние скорости течения и концентрации электролита на селективность обратноосмотических мембран / В.И. Айтнулиев, В.Д. Соболев, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 2. – С. 211 – 217.
41. Абоносимов, О.А. Продольное перемещение в обратноосмотических аппаратах с рулонными разделительными элементами / О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // I научная конференция ТГТУ : краткие тез. докл. – Тамбов, 1994. – С. 160–161.
42. Абоносимов, О.А. Гидродинамические характеристики промышленных обратноосмотических аппаратов с рулонными разделительными элементами / О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 131 – 134.
43. Духин, С.С. Расчёт селективности мембран при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов электролитов с учетом межфазного скачка потенциалов / С.С. Духин, Р.Г. Кочаров, Л.Э.Р. Гутиеррес // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 2. – С. 99 – 103.
44. Брык, М.Т. Мембранная технология в промышленности / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твёрдый. – Киев : Тэхника, 1990. – 247 с.
45. Срибная, В.П. Влияние растворенных органических веществ на полупроницаемые мембраны и способы стабилизации их обратноосмотических свойств / В.П. Срибная, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 3. – С. 204 – 204.
46. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.
47. А.с. 581616 СССР, МКИ В 01 D 13/00. Способ разделения растворов / Ю.И. Дыгнерский [и др.] ; заявл. 15.09.75 ; опубл. 30.05.82 ; Б.И. № 20.
48. А.с. 924063 СССР МКИ С 08 J 5/22. Способ изготовления селективной мембраны / Л.Я. Алимова [и др.] ; заявл. 09.01.80 ; опубл. 30.04.82 ; Б.И. № 16.
49. Шапошник, В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
50. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы / пер. с англ. ; под ред. Ю.А. Чизмаджева. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
51. Гринчук, Н.И. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Н.И. Гринчук. – Минск : АНК «Институт тепло- и массопереноса им. А.В. Лыкова, 1991.
52. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 252 с.
53. Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – М. : Строиздат, 1986. – 172 с.
54. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производства сульфенамида Ц обратным осмосом / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, М.Б. Клиот // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – № 6. – С. 79 – 80.
55. Лазарев, С.И. Выделения анилина из водного раствора методом обратного осмоса / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Ученые вуза – производству : тез. докл. XXV обл. конф. – Тамбов, 1989. – С. 50.
56. Лазарев, С.И. Разделение анилинсодержащих сточных вод мембранными методами и кинетические характеристики процессов. Создание и внедрение современных аппаратов с активными гидродинамическими режимами для текстильной промышленности и производств химических волокон / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // III Всесоюз. конф. ЦНИИТРЭИлегром : тез. докл. – М., 1989. – С. 153.
57. Лазарев, С.И. Очистка технической воды на обратноосмотической установке плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, В.В. Мамонтов, С.В. Ковалев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 9. – С. 52 – 54.
58. Палейчук, В.С. Концентрирование водных растворов м-бензолдисульфоната натрия методом обратного осмоса / В.С. Палейчук, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1980. – Т. 2. – № 3. – С. 230 – 233.
59. Палейчук, В.С. Особенности разделения водных растворов препарата этония методом обратного осмоса / В.С. Палейчук, Д.Д. Кучерук, В.П. Срибная // Химия и технология воды. – 1982. – № 7. – С. 15 – 17.
60. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В. Дерягин [и др.] // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 2. – С. 99 – 104.
61. Souriajan, S. The science of reverse osmosis. – Mechanisms, membranes, transport and applications / S. Souriajan // Pure and applied chemistry. – 1978. – Vol. 50. – P. 593 – 615.
62. Адсорбция растворённых веществ / А.М. Когановский [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1977. – 223 с.
63. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский [и др.]. – 2 изд., перераб. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
64. Райд, К. Курс физической органической химии / К. Райд ; пер. с англ. ; под ред. В.А. Смита. – М. : Мир, 1972. – 551 с.
65. Чураев, Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в капиллярно-пористых телах / Н.В. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
66. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 396 с.
67. Дерягин, Б.В. Смачивающие пленки / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев. – М. : Наука, 1984. – 160 с.
68. Антонченко, В.Я. Микроскопическая теория воды в порах мембраны / В.Я. Антонченко. – Киев : Наукова думка, 1983. – 160 с.
69. Кульский, Л.Л. Электрохимия в процессах обработки воды / Л.Л. Кульский. – Киев : Техника, 1987. – 222 с.
70. Богданов, А.П. Физико-химические характеристики обратноосмотических мембран с тонким делящим слоем / А.П.

- Богданов, Н.В. Чураев, М.И. Эман // Коллоидный журнал. – 1988. – Т. 50, № 6. – С. 1058 – 1061.
71. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – Изд. 3-е – М. : Химия, 1987. – 496 с.
72. Мацуура, Т. Выделение веществ из водных растворов по методу обратного осмоса / Т. Мацуура ; пер. с яп. // Журнал «Йки госай кагаку кёкай си». – 1973. – Т. 31, № 9. – С. 717 – 746.
73. Рыбак, И.И. Разделение водно-фенольных смесей методами обратного осмоса / И.И. Рыбак // Нефтехимическая промышленность. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1974. – № 3. – С. 41 – 43.
74. А.с. 617041, СССР. Способ очистки водных растворов от органических соединений / Ю.А. Авдонин, Л.В. Корнева, И.И. Константинов [и др.] // Открытия, изобретения. – 1978. – № 28. – 4 с.
75. Духин, С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С. Духин, М.П. Сидорова, А.Э. Ярошук. – Л. : Химия, 1991. – 192 с.
76. Jonsson, G. The mechanism of reverse osmosis separation of organic solutes using cellulose acetate membranes / G. Jonsson and C.E. Boesen // Desalination. – 1978. – Vol. 24, № 1/3. – P. 17–18.
77. Карелин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. техн. наук / Ю.В. Карелин. – М., 1984. – 179 с.
78. Дмитриев, Н.С. Исследования влияния электрического поля на процесс ультрафильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Дмитриев. – М., 1983. – 120 с.
79. Электроосмофильная фильтрация – новый метод разделения растворов / Ю.И. Дытнерский [и др.] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1982. – Вып. 122. – С. 15 – 22.
80. Лазарев, С.И. Исследование кинетических характеристик при разделении водных растворов беллофора на электроосмофильной 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.
81. 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.
82. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.
83. Коновалов, В.И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессе электролиза / В.И. Коновалов, В.Б. Коробов // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 9. – С. 1975 – 1982.
84. Бобровник, Л.Д. Электромембранные процессы в пищевой промышленности / Л.Д. Бобровник, П.П. Загородний. – Киев : Выща школа, 1989. – 272 с.
85. Дытнерский, Ю.И. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т. 32, № 6. – С. 607 – 614.
86. Лазарев, С.И. Применение электроосмофильной фильтрации для очистки сточных вод от примесей органического характера / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Экологические проблемы производства синтетического каучука : тез. докл. Всесоюз. конф. – Воронеж, 1990. – С. 38–39.
87. Дерягин, Б.В. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В. Дерягин [и др.] // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 2. – С. 99 – 104.
88. Коржов, Е.Н. Модель электродиализа в ламинарном режиме / Е.Н. Коржов // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8, № 5. – С. 20 – 23.
89. Ясминов, А.А. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Ясминов, А.К. Орлов, Ф.Н. Карелин. – М. : Строиздат, 1978. – 122 с.
90. А.с. 1691316 СССР, МКИ С 02 Р 1/45. Способ очистки сточных вод от анилина методом электроосмофильной фильтрации / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. – № 4493659/26 ; заяв. 14.10.88 ; опубл. 15.11.91, Бюл. № 42.
91. Лазарев, С.И. Влияние рН раствора на электроосмофильное разделение анилинсодержащих водных растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 1997. – Вып. 1. – С. 16 – 20.
92. Лазарев, С.И. К вопросу о разработке конструкций мембранных аппаратов плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов // Труды ТГТУ : сб. науч. ст. для молодых учёных и студентов. – Тамбов, 2001. – Вып. 1. – С. 133 – 136.
93. Лазарев, С.И. Значение селективности в процессе обратноосмотического разделения / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // III научная конференция ТГТУ : тез. докл. – Тамбов, 1996. – С. 98.
94. Николаев, Ю.Т. Анилин / Ю.Т. Николаев, А.М. Якубсон. – М. : Химия, 1984. – 152 с.
95. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – 3-е изд. – М. : Высшая школа, 1975. – 568 с.
96. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. / С.С. Воюцкий. – 2-е изд. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
97. Нагагаки, М. Физическая химия мембран / М. Нагагаки ; пер. с яп. – М. : Мир, 1991. – 255 с.
98. А.с. 581616 СССР, МКИ В 01 D 13/00. Способ разделения растворов.
99. А.с. 924063 СССР, МКИ С 08 J 5/22. Способ изготовления селективной мембраны.
100. Некоторые особенности обратноосмотического разделения многокомпонентных водных растворов, содержащих как минеральные, так и органические компоненты / Л.С. Аксельрод [и др.] // Физическая химия. – 1979. – № 6. – С. 1403 – 1404.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ	4
1.1. Основные виды кинетических коэффициентов	4
1.2. Факторы, влияющие на электробаромембранные процессы	8
2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ОРИГИНАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ РАСТВОРЁННЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ	15
2.1. Разработка методик и установок для исследования коэффициента задерживания и удельной производительности в процессе баромембранного разделения растворов	15
2.2. Разработка методик и установок для исследования коэффициента выделения и удельной производите- льности в процессе электробаромембранного разделения растворов	19
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗ	24
3.1. Результаты экспериментальных данных по влиянию многокомпонентности на коэффициент задерживания и удельной производительности при обратноосмотиче- ском разделении растворов	24
3.2. Результаты экспериментальных данных по влиянию многокомпонентности на коэффициент выделения и удельной производительности при электробаромемб- ранном разделении растворов	33
4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССО- И ТЕПЛОПЕРЕНО- СА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ	42
4.1. Математическая модель массопереноса в баромембран- ных процессах	42
4.2. Математическая модель массопереноса в электробаромембранных процессах	48
4.3. Математическая модель теплопереноса в электробаромембранных процессах	57
5. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОБАРО- МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ	63

РАСТВОРОВ	
5.1. Влияние вида предварительной обработки на коэффициент задерживания и удельную производительность	63
5.2. Влияние многокомпонентности на диффузионную проницаемость и сорбционную способность мембран	68
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	91
ТЕМЫ КУРСОВЫХ И ДИПЛОМНЫХ ПРОЕКТОВ	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94