
ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОЙ МЕМБРАНЫ В ПРИМЕНЕНИИ К ОПИСАНИЮ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ

А. Н. Филиппов¹, В. М. Старов²

¹Кафедра “Высшая и прикладная математика”, МГУПП

²Department of Chemical Engineering, Loughborough University, Loughborough,
Leicestershire, UK

На основе теории гомогенной мембраны разработаны математические модели ультрафильтрации растворов ВМС с учетом образования осадка (геля), нанофильтрации водных растворов низкомолекулярных неорганических электролитов при использовании химически модифицированных заряженных мембран, концентрирования в фильтрате низкомолекулярных неорганических солей при ультрафильтрации этих солей в смеси с водорастворимым полимером, вероятностная модель ситового механизма непроточной микрофильтрации разбавленных суспензий.

Ключевые слова: модифицированная мембрана, раствор ВМС, гель-слой, нано-, ультра- и микрофильтрация, полиэлектролит, концентрирование в фильтрате, ситовой механизм.

On the base of the homogeneous membrane the mathematical models for ultrafiltration of HMS taking gel formation into account, nanofiltration of aqueous solution of low-molecular inorganic electrolytes using chemical modified charged membranes, concentrating low-molecular inorganic salts in filtrate under ultrafiltration of mixture with water-soluble polymer, probability model of sieve mechanism of dead-end microfiltration of dilute suspension were developed.

Key words: modified membrane, HMS solution, gel-layer, nano-, ultra- and microfiltration, polyelectrolyte, concentrating in filtrate, sieve mechanism.

В результате развития теоретических представлений различных фильтрационных процессов (от обратного осмоса до микрофильтрации), возникли гомогенная (Старов, Чураев) и гетерогенная (Мацуура и Сорираджан, Ярошук) модели пористой мембраны. Гетерогенная модель претендует на учет в фильтрационном процессе особенностей каждой поры мембраны с помощью введения функции распределения пор по размерам и последующем усреднении транспортных уравнений по этим порам. Гомогенная модель предполагает, что все поры мембраны это одинаковые цилиндрические капилляры и, в конечном итоге, рассматривает мембрану как своеобразный «черный ящик», имеющий определенные фильтрационные характеристики, такие как толщина селективного слоя, пористость, коэффициент равновесного распределения молекул (ионов) растворенного вещества. Что касается численных значений этих характеристик, то ввиду сложности их экспериментального определения, они обычно подбираются подгонкой

при сравнении с экспериментальными зависимостями коэффициента разделения и скорости фильтрации от приложенного давления и начальной концентрации.

Следует отметить, что основное уравнение для зависимости коэффициента селективности от скорости фильтрации, полученное Старовым и Чураевым для гомогенной мембраны, после переобозначений совпадает с полученным уравнением для поры гетерогенной мембраны, модель которой была разработана для обратного осмоса Мацуурой и Сорираджаном. Это, прежде всего, указывает на общий характер закономерностей трансмембранного переноса растворенного вещества и дает основание для использования каждой из упомянутых двух моделей в зависимости от цели исследования.

Для развития представлений о мембране как об ансамбле одиночных пор нами предложена вероятностная модель ситового механизма непроточной микрофильтрации разбавленных полидисперсных суспензий с возможностью учета

поверхностных взаимодействий коллоидных частиц с материалом мембраны. Установлено свойство подобия таких процессов, позволяющее прогнозировать ход зависимости удельной проницаемости мембраны от времени при различных трансмембранных перепадах давления (Рис.1) [1-3].

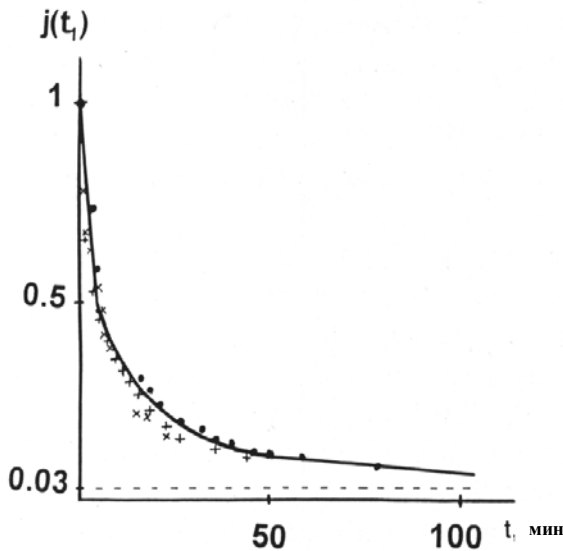


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические зависимости безразмерной производительности $j(t)$ мембран ММФ (на основе фторопласта) от времени \times - $\Delta p_1 = 55$ кПа; \bullet - $\Delta p_2 = 180$ кПа; $+$ - $\Delta p_3 = 105$ кПа. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости

Нами также была разработана математическая модель ультрафильтрации растворов ВМС с учетом образования обратимого неселективного и селективного геля на поверхности мембраны, для которой используется гомогенная модель. С учетом процессов, происходящих на поверхности мембраны, предложена классификация режимов ультрафильтрации и разработана методика расчета различных режимов ультрафильтрации [4-8].

Развита математическая модель нанофильтрации водных растворов низкомолекулярных неорганических электролитов, при использовании химически модифицированных ультра-

фильтрационных мембран. Предложена методика и составлена компьютерная программа расчета таких характеристик мембран и процесса как толщина селективного и неперемешиваемого слоев, объемная плотность привитого заряда (Рис.2) [9].

Предложена математическая модель обнаруженного впервые явления концентрирования в фильтрате низкомолекулярных неорганических солей при проведении процесса ультрафильтрации этих солей в смеси с водорастворимым полимером, полностью задерживаемым мембраной (Рис.3) [10-11].

Практическое значение работы

Полученные в работе результаты были использованы в НПО «Биотехника» для создания методики расчетов режимов ультрафильтрации с учетом образования геля-слоя на поверхности УФ мембран.

Вероятностно-ситовая модель микрофильтрации и расчетные формулы для селективности и удельной производительности МФ мембран были использованы во ВНИИ высокочистых веществ, при расчете процесса очистки водопроводной воды для нужд микроэлектронной промышленности. Модель может быть применена после соответствующей модификации и для расчета режима проточной микрофильтрации полидисперсной суспензии на МФ мембранах, имеющих любое известное распределение пор по размерам.

Практические приложения исследованного явления концентрирования низкомолекулярных электролитов в пермеате при ультрафильтрации в присутствии полиэлектролита представляются достаточно обширными: от разделения высоко- и низкомолекулярных компонентов растворов до разделения многокомпонентных смесей низкомолекулярных электролитов.

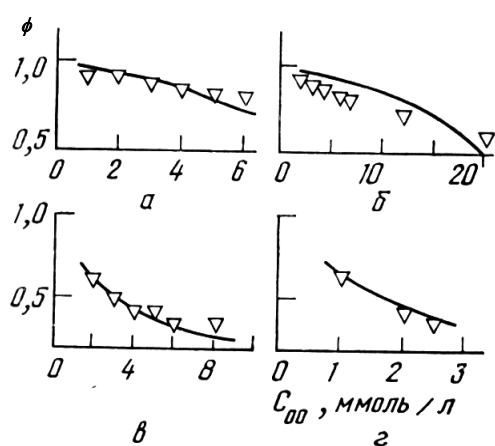


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и теоретические (кривые) зависимости коэффициента разделения ϕ от концентрации C_{00} питающего раствора при $\Delta P=0,5$ МПа и использовании химически модифицированных мембран УАМ-100: раствор $MgCl_2$, мембрана 1 (а); раствор $MgCl_2$, мембрана 2 (б); раствор $NaCl$, мембрана 2 (в); раствор Na_2SO_4 , мембрана 2 (г)

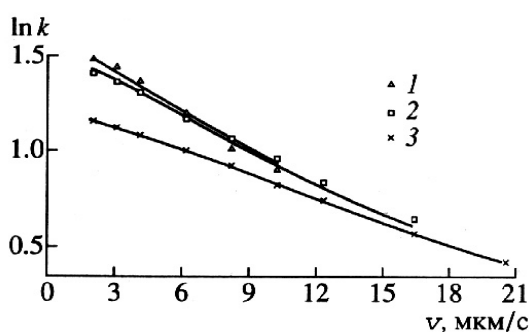


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и теоретические (кривые) зависимости натурального логарифма коэффициента концентрирования k соли $RbCl$ в фильтрате от линейной скорости фильтрации v для различных концентраций полиэлектролита в питающем растворе ($\Delta - C_{0+}/C_{0p}=1,40$; $\square - 2,61$; $\times - 5,38$)

Разработанная численная процедура определения толщины селективного и непреремешиваемых слоев и обменной ёмкости химически модифицированной ультрафильтрационной мембраны позволяет количественно оценивать эти характеристики тогда, когда другими способами это сделать невозможно.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзном семинаре по электроповерхностным явлениям и мембранным процессам (1988, Киев); 7-ой Международной конференции «Свойства жидкостей в малых

объемах» (1989, Киев); Third Annual Meeting of the NAMS, Austin, TEXAS (1989, USA); Международном симпозиуме "Membranes and Membrane Separations Processes", Torun (1989, Poland); VI National Congress on Theoretical and Applied Mechanics, Varna (1989, Bulgaria); 1-ом Всесоюзном семинаре «Физико-химическая гидродинамика и поверхностные явления», (1990, Москва); Всесоюзном семинаре «Электрохимия, синтез и модификация ионообменных мембран», (1990, Краснодар), IV Республиканском семинаре по мембранам и мембранной технологии (1990, Одесса); Всесоюзном семинаре по электроповерхностным явлениям и мембранным процессам (1990, Киев); International Congress on Membranes and Membrane Processes, Chicago, ILLINOIS, (1990, USA); European Conference on Membrane Science and Technology CHISA-90, Prague (1990, Czechoslovakia); 2-ом Всесоюзном семинаре «Физико-химическая гидродинамика и поверхностные явления» (1991, Москва); Всесоюзном семинаре «Ионообменные мембраны и их применение в электродиализе» (1991, Краснодар); International Symposium "Progress in Membrane Science and Technology", Enschede, University of Twente, (1991, the Netherlands); 5-th European Colloid and Interface Society Conference "Trends in Colloid and Interface Science", Mainz University (1991, Germany); 2-ой Республиканской конференции по мембранам и мембранной технологии (1991, Киев); 9-th International Symposium on Surfactants in Solution, Varna (1992, Bulgaria); Научном семинаре проф. И.Рубинштейна, Center for Energy and Environmental Physics, The Jacob Blaustein Institute for Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev (1993, Israel); Научном семинаре проф. О.Кедэм, Weizmann Institute of Science, Rehovot (1993, Israel); Ion-Ex'93 Conference, North East Wales, Institute in Wrexham, (1993, U.K.); International Conference "Advances in Filtration and Separation Technology" (1993, USA); EUROMEMBRANE-95, University of Bath (1995, U.K.); 3-rd Liquid Matter Conference, University of East Anglia, Norwich (1996, U.K.); ECIS-96, A VO Academi University, Porthansgatan

(1996, Finland); International Conference on Membrane Electrochemistry "Ion-Exchange Membranes: from Synthesis to Application", 23-th Spring Meeting, Anapa (1997, Russia); Научном семинаре проф. В.Р.Бовена, Biochemical Engineering Group, Department of Chemical Engineering, University of Wales Swansea, Swansea (1997, United Kingdom); International Conference "Interfaces Against Pollution" - IAP97, Wageningen, (1997, the Netherlands); XI Украинском семинаре по мембранам и мембранной технологии (1997, Киев); International Symposium "Electrokinetic Phenomena'98", Salzburg (1998, Austria); International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rehbinder, Moscow (1998, Russia); Международной научно-практической конференции «Индустрия продуктов здорового питания – третье тысячелетие. Человек, наука, технология, экономика», (1999, Москва); 25-й весенней конференции по мембранной электрохимии «Ионообменные мембраны: от синтеза к применению. Шаг в XXI век» (1999, Краснодар); Международной конференции "Euromembrane 2000", Ma'ale Nachamisha in the Hills of Jerusalem, Israel, 24-27 September, 2000; Российской научно-практической конференции «Математика и механика в современном мире», посвященной 180-летию со дня рождения П.Л.Чебышёва, 5-6 июня 2001 года, Калуга; Восьмом Всероссийском съезде по теоретической и прикладной механике, 23-29 августа 2001 года, Пермь.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 01-01-00276.

Литература

1. Филиппов А.Н., Старов В.М., Глейзер С.В., Ясинов А.А. Математическое моделирование процесса микрофльтрации с помощью вероятностно-ситового механизма. // Химия и технология воды, 1990. Т.12. №6. С.483-488.
2. Торкунов А.М., Филиппов А.Н., Старов В.М. Вероятностная модель ситового механизма микрофльтрации полидисперсных суспензий. // Коллоидн. журн., 1992. Т.54. №5 С.126-137.
3. Filippov A., Starov V.M., Lloyd D.R., Chakravarti S. and Glaser S. Sieve mechanism of microfiltration. // J. Membrane Sci., 1994. V.89. P.199-213.
4. Филиппов А.Н., Старов В.М., Лялин В.А. Образование гель-слоя на поверхности мембраны (Квазистационарное приближение) // Химия и технология воды, 1989. Т.11. №4. С.291-295.
5. Filippov A.N., Starov V.M., Usanov I.V. Theoretical and experimental investigations of gel formation processes on surface of ultrafiltration membranes. In book: Fouling and Cleaning in Food Processing // Proc. Third Int. Conference. June 5-7. Bavaria, F.R.G., 1989. P.323-328.
6. Filippov A.N., Starov V.M., Ljalin V.A., Usanov I.V. Theoretical and experimental investigations of gel formation processes on the surface of ultrafiltration membranes // Proc. Int. Symposium "Membranes and Membrane Separation Processes". Sept.11-15, Torun, Poland, 1989. P.163-165.
7. Старов В.М., Филиппов А.Н., Лялин В.А., Усанов И.В. Формирование гель-слоев на поверхности ультрафльтрационных мембран (Теория и эксперимент) // Химия и технология воды, 1990. Т.12. №4. С.300-305.
8. Лялин В.А., Старов В.М., Филиппов А.Н. Классификация и математическое моделирование режимов ультрафльтрации // Химия и технология воды, 1990. Т.12. №5. С.387-393.
9. Горский В.Г., Старов В.М., Филиппов А.Н., Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Разделение водных растворов бинарных неорганических электролитов на химически модифицированных заряженных ультрафльтрационных мембранах (теория и эксперимент). // Химия и технология воды, 1992. Т.14. № 2. С.93-100.
10. Старов В.М., Филиппов А.Н., Волчек К.А., Цецура Е.С., Гагаринская И.Л., Хань Шу Кай. Концентрирование неорганических низкомолекулярных компонентов растворов в пермеате при ультрафльтрации в присутствии полиэлектролита. // Химия и технология воды, 1991. Т.13. № 2. С.116-122.
11. Старов В.М., Филиппов А.Н., Цецура Е.С. Концентрирование солей в пермеате при ультрафльтрации в присутствии полиэлектролита. // Коллоид. журн., 1996. Т.58. № 5. С.677-687.