

РАЗРАБОТКА МЕМБРАННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ ФИЛЬТРОВ НОВОГО ТИПА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАМКНУТЫХ ПО ВОДЕ КОНТУРОВ НА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ, ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ И АВТОРЕМОНТНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Ю.С. Поляков, Д.А. Казенин

Московский государственный университет инженерной экологии, Москва,
Российская Федерация

Математически описана работа полволоконного патронного фильтра, работающего с постоянной производительностью при постоянном давлении. В фильтре осуществляется процесс проточной ультрафильтрации для очистки латексной суспензии от частиц размером 40 нм. Обсуждены вопросы создания многоступенчатой схемы на основе таких фильтров для достижения практически полного извлечения чистой воды из промышленных стоков.

Развитие мегаполисов сопряжено с растущими потребностями в питьевой воде и, как правило, приводит ко все более жестким ограничениям на потребление чистой водопроводной воды промышленными предприятиями [1]. Заметно растущая стоимость водоподготовки, вызванная загрязнением поверхностных вод промышленными предприятиями, заставляет городские власти обязать промышленные предприятия создавать практически замкнутые по воде контуры [2, 3].

Ультрафильтрация (УФ) является одним из самых эффективных и экологически здоровых методов очистки водных растворов от взвешенных и коллоидных частиц [4]. Однако, ее применение для создания замкнутых контуров промышленных предприятий сдерживается наличием ряда недостатков. Вынужденная борьба с образованием осадка на поверхности мембран в аппаратах проточного типа приводит к тому, что скорость жидкости в мембранных каналах должна достигать нескольких метров в секунду, при этом коэффициент извлечения пермеата в одном модуле составляет не более нескольких процентов. Установки этого типа отличаются заметным потреблением электроэнергии и производят достаточно большие объемы концентрированных растворов, подлежащих утилизации более энерго- или ресурсоемкими методами. Использование полволоконных (ПВ) фильтров тупикового типа сталкивается с их невысокой эффективностью. Например, ПВ фильтры, работающие при

постоянном давлении, показывают достаточно резкое падение производительности со временем, вызванное интенсивной адсорбцией частиц на поверхности мембран, что практически исключает их использование в установках непрерывного действия. В то же время ПВ фильтры, работающие при постоянной производительности за счет роста давления, приводят к росту затрат и усложнению оборудования. Самая низкая эффективность УФ установок наблюдается при обработке суспензий, содержащих, в основном, частицы с размером несколько десятков нанометров. К таким растворам и относятся стоки лакокрасочных и авторемонтных предприятий, а также ТЭЦ [3, 5].

Нами разработан новый принцип организации процесса проточной ультрафильтрации в полволоконных фильтрах, при котором осветленный продукт состоит из пермеата и фильтрата, причем последний получается за счет осуществления процесса адсорбции на наружной поверхности полых волокон (Рис. 1). Этот новый процесс разделения, названный объемной мембранной фильтрацией (ОМФ), позволяет получить ПВ фильтр, обеспечивающий постоянную производительность при постоянном давлении на входе в фильтр. При этом, в отличие от обычных проточных УФ аппаратов, ОМФ фильтр не производит подлежащего последующей утилизации потока концентрата и потребляет практически столько же энергии, сколько тупиковый УФ ПВ фильтр с постоянным давлением.

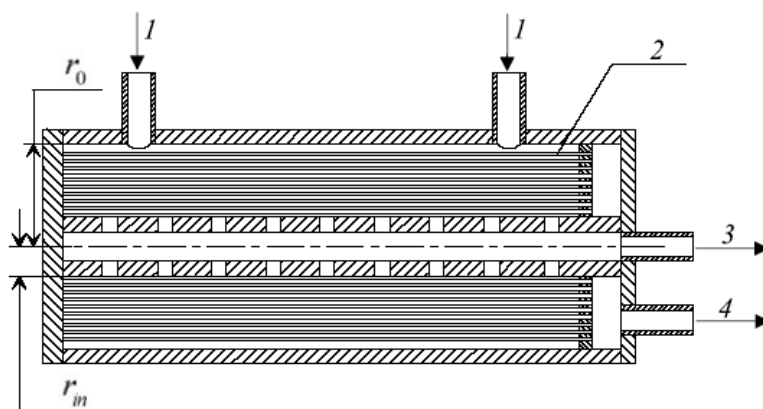


Рис. 1. Радиальный ОМФ фильтр. 1 - исходная смесь, 2 - полые волокна, 3 - фильтрат, 4 - пермеат.

При разработке математической модели работы ОМФ фильтра были использованы следующие основные допущения: концентрация на входе и рабочая температура постоянны, пористые ПВ мембраны обладают абсолютной задерживающей способностью по отношению к взвешенным частицам, электрокинетические свойства поверхности мембраны (или слоя осадка) и предельно устойчивых взвешенных частиц описываются с помощью парного потенциала взаимодействия с двумя минимумами и максимумом, влияние диффузии за пределами пограничного слоя поверхностных сил пренебрежимо мало.

В основу математической модели процесса положены конвективное уравнение материального баланса с начальным условием, соответствующим «чистому» фильтру, уравнение для скорости обратимой адсорбции, закон Дарси, и формула Кармана-Казени:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rwc)}{\partial r} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma, \quad (2)$$

$$c(t, r_0) = c_0 \quad \text{при } r = r_0, t > 0; \quad (3)$$

$$c(0, r) = 0, \Gamma(0, r) = 0 \quad \text{при } t = 0, r_0 > r \geq r_{in}. \quad (4)$$

Здесь

$$w = \frac{w_0 r_0}{r} \left[1 - \frac{1}{w_0 r_0} \int_r^{r_0} G_p r dr \right], \quad G_p = \chi_1 V_p, \quad V_p = \frac{V_0}{1 + \chi_2 \Gamma}, \quad (5) \text{ где}$$

$\chi_1 = \frac{4\varepsilon_h D_{in}}{(1 - \varepsilon_h) D_{ext}^2}$; $\chi_2 = \frac{45(1 - \theta)\mu V_0}{a^2 \theta^3 \rho_p \Delta P}$; c – концентрация частиц в суспензии, кг/м³; t – время, с; r – радиальная координата, м; w – скорость фильтрации, м/с; $s = 4\varepsilon_h / (D_{ext}(1 - \varepsilon_h))$ – удельная поверхность ОМФ фильтра, м⁻¹; Γ – абсолютная адсорбция частиц, кг/м²; β – коэффициент адсорбции, м/с; α – коэффициент пептизации, 1/с; r_0, r_{in} – внешний и внутренний радиусы пучка полых волокон, м; w_0 – скорость подачи исходной смеси, м/с; V_p, V_0 – начальная и текущая скорости пермеата, м/с; ε_h – плотность упаковки фильтра; D_{ext}, D_{in} – внешний и внутренний диаметры полого волокна, м; θ – пористость осадка; μ – постоянный коэффициент динамической вязкости, Па·с; a – радиус частиц, м; ρ_p – плотность частиц, кг/м³; ΔP – трансмембранное давление, Па.

Искомые технологическими зависимостями являются концентрации взвешенных частиц в осветленном продукте (пермеат плюс фильтрат) и значения задерживающей способности фильтра:

$$c_{pf} = \frac{1}{w_0 r_0} \left(c_0 w_0 r_0 - s \cdot \int_{r_{in}}^{r_0} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} r dr - \int_{r_{in}}^{r_0} \frac{\partial c}{\partial t} r dr \right), \quad (6)$$

$$R = 1 - c_{pf} / c_0 \quad (7)$$

для непрерывного режима работы, при котором осветленный продукт, отводимый из аппарата, непрерывно подается для использования в другом процессе, и

$$c'_{pf} = \frac{1}{w_0 r_0 t} \left(c_0 w_0 r_0 t - s \cdot \int_{r_{in}}^{r_0} \Gamma r dr - \int_{r_{in}}^{r_0} c r dr \right), \quad (8)$$

$$R' = 1 - c'_{pf} / c_0 \quad (9)$$

для периодического режима работы, при котором осветленный продукт собирается в отдельную емкость до тех пор, пока не будет переработана вся порция суспензии.

Выражения для β и α были найдены с помощью метода, предложенного в [6], для случая, когда коллекторы частиц представлены полупроницаемыми волокнами:

$$\beta = D_\infty \exp \left[\frac{\Phi(h_2)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h_2) \right] \times \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp \left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h) \right] \frac{dh}{f_1(h/a)} \right)^{-1}, \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{D_\infty}{\delta} \exp \left(\frac{\Phi(h_1)}{kT} \right) \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp \left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h) \right] \frac{dh}{f_1(h/a)} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где

$$F_1(h) = \int_{h_1}^h \frac{dy}{f_1(y/a)} = h - h_1 + a \ln \frac{h}{h_1}, \quad D_\infty - \text{коэффициент диффузии на}$$

большом удалении от захватывающей поверхности, $\text{м}^2/\text{с}$; Φ – суммарный потенциал взаимодействия, представленный в [6], Дж; h_1, h_2 – расстояния от наружной поверхности полого волокна до точки первичного и вторичного минимумов, м; k – константа Больцмана, Дж/К; T – температура, К;

$f_1(h/a) = \frac{h/a}{1+h/a}$ – безразмерный гидродинамический

фактор Бреннера; $\delta = 2a + \frac{1}{\Phi(h_m) - \Phi(h_1)} \int_{h_1}^{h_m} (\Phi(h_m) - \Phi(h)) dh$ – глубина

адсорбции, м.

Так как задача (1)-(5) имеет сильно выраженную нелинейность, было найдено ее приближенное решение для среднего значения $V_p = V_{av}$, используя метод аналогичный описанному в [7]. Аналитическое решение приближенной задачи было получено с помощью преобразования Лапласа и формул для модифицированной функции Бесселя. При $t < \vartheta(r)/w_0$, где

$$\vartheta(r) = -\frac{1}{2\xi r_0} (r_0^2 - r_{in}^2) \ln \left[1 - \xi \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_{in}^2} \right], \quad \xi = \frac{G_{av}(r_0^2 - r_{in}^2)}{2r_0 w_0},$$

выражения для c и Γ равны нулю. При $t > \vartheta(r)/w_0$,

$$c = c_0 \left(1 - \xi \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_{in}^2} \right)^{-1} E(t, r) \times \sum_{m=0}^{\infty} H_m(t, r), \quad (12)$$

$$\Gamma = \frac{\beta_{av} c_0}{\alpha_{av}} \left(1 - \xi \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_{in}^2} \right)^{-1} E(t, r) \times \sum_{m=1}^{\infty} H_m(t, r), \quad (13)$$

где $E(t, r) = \exp \left[-\alpha_{av} t + \frac{\vartheta(r)}{w_0} (\alpha_{av} - s \beta_{av}) \right],$

$$H_m(t, r) = I_m \left[2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} \vartheta(r)}{w_0} \left(t - \frac{\vartheta(r)}{w_0} \right)} \right] \left(\frac{\alpha_{av}}{s \beta_{av}} \times \left\{ \frac{w_0 t}{\vartheta(r)} - 1 \right\} \right)^{\frac{m}{2}},$$

G_{av} , α_{av} , и β_{av} соответствуют $V_{av} = \frac{2}{T (r_0^2 - r_{in}^2)} \int_0^T \int_{r_{in}}^{r_0} \frac{V_0}{1 + \chi_2 \Gamma(r, t)} r dr dt,$

I_m – модифицированная функция Бесселя m -ого порядка;

Выражения для производных по времени от концентрации взвешенных частиц и абсолютной адсорбции частиц также равны нулю при $t < \vartheta(r)/w_0$. При $t > \vartheta(r)/w_0$,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \alpha_{av} c_0 \left(1 - \xi \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_{in}^2} \right)^{-1} E(t, r) \times H_{-1}(t, r), \quad (14)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta_{av} c_0 \left(1 - \xi \frac{r_0^2 - r^2}{r_0^2 - r_{in}^2} \right)^{-1} E(t, r) \times H_0(t, r). \quad (15)$$

На рис. 2 приведены графики зависимости задерживающих способностей фильтров непрерывного и периодического действия от времени при удалении частиц размером 40 нм. В расчете использованы значения физико-химических параметров из [6]. ПВ фильтр с площадью поверхности мембран 172 м² (длиной 1 м, диаметром 20 см, удельной поверхностью мембран 10 000 м²/м³), работающий в ОМФ режиме, может обеспечить постоянную производительность более 2 м³/ч при давлении 100 кПа, поддерживая задерживающую способность выше 0.9 в течение 3 и 5 часов соответственно для непрерывного и периодического режимов.

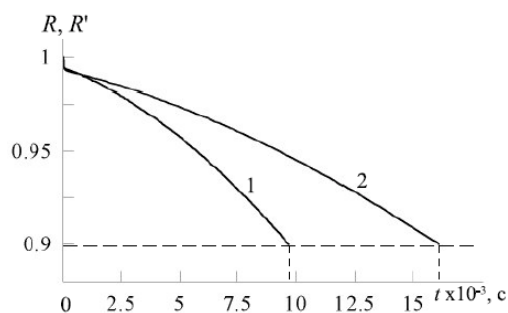


Рис. 2. Зависимости (1) R и (2) R' .

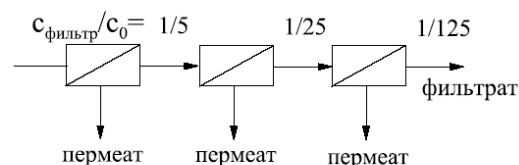


Рис. 3. Трехступенчатая схема очистки.

Отсутствие потока концентрата в ОМФ фильтре позволяет создавать многоступенчатые схемы с последовательным соединением ОМФ модулей (Рис. 3). При такой конфигурации, фильтрат из предыдущего ОМФ модуля используется как исходная смесь в последующем модуле, что позволяет практически полностью извлечь чистую воду из загрязненной исходной смеси после нескольких ступеней такого процесса.

Литература

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. и др. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия, 1983.
2. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев: Наук. думка, 1983.
3. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л.: Химия, 1982.
4. Water Treatment Membrane Processes. Odendaal P., Wiesner M., Mallevalle J., Eds. New York: McGraw-Hill, 1996.
5. Cheryan M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Lancaster: Technomic, 1998.
6. Поляков Ю.С, Казенин Д.А. и др. Кинетическая модель объемной фильтрации с обратимой адсорбцией // Теор. осн. хим. технол. 2003. Т. 37. № 5. С. 471.
7. Brian P.L.T. Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1965. V. 4. № 4. P. 439.

Поступила в редакцию 13.05.04