НЕЛИНЕЙНЫЙ МАССОПЕРЕНОС С ОБРАТИМОЙ АДСОРБЦИЕЙ НА ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАНАХ В ТУПИКОВЫХ ФИЛЬТРАХ

Поляков Ю.С.*, Казенин Д.А.**

*Технологический институт Нью-Джерси, Ньюарк, США, yuriypolyakov@lycos.com
**Московский государственный университет инженерной экологии

Ультра- и микрофильтрация в половолоконных аппаратах, в которых разделяемая смесь движется перпендикулярно наружной поверхности полупроницаемых волокон (Рис. 1), может быть описана с помощью следующих уравнений [1 - 3]:

1. дифференциальный закон сохранения массы:

$$\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{\partial(c\,w)}{\partial z}=-s\frac{\partial\Gamma}{\partial t}, \tag{1}$$

2. линейное уравнение обратимой адсорбции для описания скорости прироста массы осадка на поверхности мембран:

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial t}=\beta\,c-\alpha\,\Gamma\ , \tag{2}$$

3. уравнение неразрывности жидкости (в интегральной форме):

$$w=w_0-\int_0^z sV_p\,dz\ , \tag{3}$$

4. закон Дарси для падения проницаемости через мембрану:

$$V_p=\frac{P}{\mu\,(R_m+r_c\,\Gamma)}, \tag{4}$$

5. уравнение Кармана-Козени для описания удельного сопротивления осадка:

$$r_c=\frac{45\,(1-\theta)}{a^2\theta^3\rho_p}. \tag{5}$$

Здесь c - концентрация коллоидных частиц, кг/м^3; t - время, с; w - скорость потока жидкости внутри фильтра, м/с; z - расстояние от входа в фильтр, м; s - удельная поверхность фильтра, 1/с; Γ - удельная массовая концентрация осадка, кг/м^2; β, α – коэффициенты адсорбции и пептизации, м/с, 1/с; V_p – скорость потока пермеата, м/с; P – трансмембранное давление, Па; μ – вязкость жидкости, Па·с; $R_m=P/(\mu\,V_0)$ – гидравлическое сопротивление мембраны, м; r_c – удельное гидравлическое сопротивление осадка, м^3/кг.

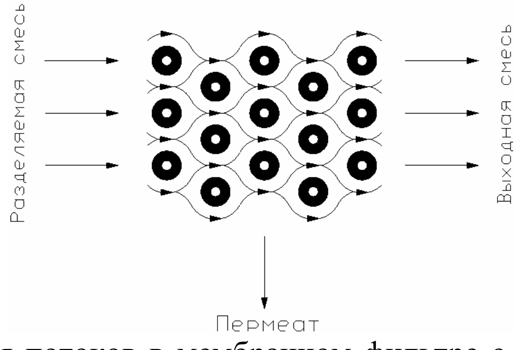

Рис. 1. Схема движения потоков в мембранном фильтре с наружной фильтрующей поверхностью

Используем начальное условие «чистого» фильтра, концентрацию суспензии на входе принимаем постоянной:

$$c = c_0 \qquad \text{при } z = 0,\ t > 0\,; \tag{6}$$

$$c = 0,\ \Gamma = 0 \qquad \text{при } t = 0,\ z > 0\,. \tag{7}$$

В модели использованы следующие допущения [1 - 3]:

- отсутствие концентрационной поляризации вблизи поверхности полых волокон;
- отсутствие дисперсии в макрообъемах фильтра;
- проницаемость волокон не зависит от геометрии мембран (обтекание полого волокна не рассматривается);
- проницаемость мембран меняется только вглубь фильтра из-за растущего слоя осадка;
- используется усредненная по поперечному сечению скорость фильтрации (индивидуальные сужения и расширения канала не учитываются, также как и локальная пористость, вызванная неравномерным расположением полых волокон в пучке);
- влияние стенок корпуса фильтра не учитывается;
- вся наружная поверхность полых волокон доступна для адсорбции и проницаемости (адсорбция происходит даже там, где уже есть слои адсорбированных частиц);
- течение жидкости вглубь фильтра и через полые волокна происходит в ламинарном режиме.

В отличие от традиционной модели для описания процессов объемной фильтрации или хроматографии, в которой скорость фильтрации постоянна, в данной модели скорость потока жидкости внутри фильтра падает из-за распределенного по объему фильтра отсоса воды через мембраны. Эта особенность процесса массопереноса в половолоконном фильтре приводит к нелинейному интегродифференциальному уравнению в частных производных, методы решения которого разрабатывались в [1 - 3]. Физически это уравнение описывает совмещенные в одном аппарате процессы разделения компонентов смеси путем селективного отсоса одного из компонентов смеси через пористую поверхность и задержание второго компонента путем его захвата (адсорбции) на этой же поверхности. Процессы, которые могут быть описаны этим уравнением, возникают в быстрорастущей области химических технологий, использующей биологические и химические реакторы с распределенным по объему реактора селективным отсосом одного из компонентов смеси для поддержания скорости происходящей в реакторе реакции.

В случае ультра- и микрофильтрации искомыми зависимостями являются c, Γ и усредненная по глубине скорость пермеата (производительность) в случае постоянного давления

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{d}\int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \tag{8}$$

или трансмембранное давление в случае постоянной производительности

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{1}{d}\int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}\right)^{-1}, \tag{9}$$

где d – глубина фильтра, м; $\chi_1 = r_c / R_m$, м^2/кг, $P_0 = \frac{\mu}{d} R_m \int_0^d V_p\, dz$.

Рассмотрим фильтрование в тупиковом половолоконном фильтре, где пермеат является единственным выходным потоком. Коэффициенты адсорбции и пептизации принимаем постоянными. Возможны два режима фильтрования: с постоянным давлением при падающей производительности и с постоянной производительностью при растущем давлении.

РЕЖИМ С ПОСТОЯННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

В этом случае задача (1)-(7) для Γ принимает следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2}+\alpha\frac{\partial \Gamma}{\partial t}+sV_0\frac{\partial}{\partial z}\left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t}+\alpha\Gamma\right)\times\int_z^d\frac{1}{1+\chi_1\Gamma}dz\right)=-s\beta\frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \tag{10}$$

$$\Gamma=\beta c_0\left(1-\exp[-\alpha\, t]\right)/\alpha \qquad \text{при } z=0,\ t>0; \tag{11}$$

$$\Gamma=0,\ \partial\Gamma/\partial t=0 \qquad \text{при } t=0,\ z>0. \tag{12}$$

Концентрация коллоидных частиц c и усредненная скорость пермеата V могут быть вычислены по формулам (2) и (8).

После перехода к безразмерному виду задача (10) - (12) записывается как

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2}+\left(1+N_\alpha\right)\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}+\frac{1}{N_\beta}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}+N_\alpha\gamma\right)\times\int_Z^1\frac{1}{1+N_\chi\gamma}dZ\right)=0, \tag{13}$$

$$\gamma=\left(1-\exp[-N_\alpha\tau]\right)/N_\alpha \qquad \text{при } Z=0,\ \tau>0; \tag{14}$$

$$\gamma=0,\ \partial\gamma/\partial\tau=0 \qquad \text{при } \tau=0,\ Z>0, \tag{15}$$

где $\gamma=\Gamma\, s/c_0,\ N_\beta=\beta/V_0,\ \tau=s\beta t,\ Z=z/d,\ N_\chi=\chi_1 c_0/s,\ N_\alpha=s\beta/\alpha.$

Нахождение точного аналитического решения этой задачи практически невозможно. Ее численное решение "в лоб" также представляет практически неосуществимую задачу из-за наличия интеграла в третьем члене. Поэтому нами было предложено трансформировать это интегродифференциальное уравнение к уравнению в частных производных, содержащему одну функцию двух независимых переменных.

Численное решение

Введением новой функции $v=\int_Z^1\frac{dZ}{1+N_\chi\gamma}$, соответствующей потоку пермеата из области фильтра, лежащей между поверхностью с координатой Z и задней стенкой фильтра, задача сводится к решению уравнения:

$$\begin{gathered}-2v\frac{\partial^2 v}{\partial Z^2}\frac{\partial^2 v}{\partial Z\,\partial\tau}+v\frac{\partial v}{\partial Z}\frac{\partial^3 v}{\partial Z^2\,\partial\tau}+N_\beta\frac{\partial v}{\partial Z}\frac{\partial^3 v}{\partial Z\,\partial\tau^2}+N_\alpha v\frac{\partial v}{\partial Z}\frac{\partial^2 v}{\partial Z^2}+\left(\frac{\partial v}{\partial Z}\right)^2\frac{\partial^2 v}{\partial Z\,\partial\tau}+N_\beta\frac{\partial v}{\partial Z}\frac{\partial^2 v}{\partial Z\,\partial\tau}+\\+N_\alpha N_\beta\frac{\partial v}{\partial Z}\frac{\partial^2 v}{\partial Z\,\partial\tau}-2N_\beta\left(\frac{\partial^2 v}{\partial Z\,\partial\tau}\right)^2-N_\alpha\left(\frac{\partial v}{\partial Z}\right)^3-N_\alpha\left(\frac{\partial v}{\partial Z}\right)^4=0\end{gathered} \tag{16}$$

с начальными и граничными условиями

$$v(0,Z)=1-Z,\quad \frac{\partial v(0,Z)}{\partial\tau}=0,\quad \frac{\partial v(\tau,0)}{\partial Z}=-\frac{1}{1+N_\chi\left(1-\exp[-N_\alpha\tau]\right)/N_\alpha},\quad v(\tau,1)=0. \tag{17}$$

Её решение может быть получено с помощью неявного метода центральных конечных разностей, включенного в некоторые современные математические пакеты, например, Maple v.9.

В случае режима постоянного давления искомая зависимость усредненного безразмерного потока фильтрата V/V_0 представляет собой функцию v в точке $Z=0$.

<u>Приближенное решение в случае необратимой адсорбции</u>

При $\alpha = 0$ уравнение (10) с учетом (11) и (12) преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \times \int_z^d \frac{1}{1+\chi_1 \Gamma} dz \right) = -s\beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \qquad (18)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями

$$\Gamma(0,z) = 0,\ \frac{\partial \Gamma(0,z)}{\partial t} = 0,\ \Gamma(t,0) = c_0 \beta t\,. \qquad (19)$$

Запишем эту задачу в безразмерном виде

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + \frac{1}{N_\beta}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times \int_Z^1 \frac{1}{1+N_\chi \gamma} dZ \right) = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \qquad (20)$$

$$\gamma(0,Z) = 0,\ \frac{\partial \gamma(0,Z)}{\partial \tau} = 0,\ \gamma(\tau, 0) = \tau\,. \qquad (21)$$

Исходя из анализа кривых производительности, полученных путем численного решения, предлагается аппроксимация, приближенно описывающая изменение проницаемости во времени:

$$\int_Z^1 \frac{1}{1+N_\chi \gamma} dZ \approx \frac{1-Z}{\left(1+N_\chi \tau\right)^{\omega}}, \quad 0 \le \omega < 1\,. \qquad (22)$$

После введения функции $y = \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times (1-Z)$ и переменной $X = -\ln(1-Z)$ получаем

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta \left(1+N_\chi \tau\right)^{\omega}} \frac{\partial y}{\partial X} + y = 0\,, \qquad (23)$$

$$y(0,X) = 0,\ y(\tau,0) = 1\,. \qquad (24)$$

Записывая общее решение уравнения (23) и используя частное решение задачи (23) - (24) при $\omega = 0$, соответствующее случаю постоянной проницаемости, получаем [1 - 3]:

$$y = 0 \qquad \text{при } X > \frac{\left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1-\omega)}. \qquad (25)$$

$$y = \exp\left\{ -\tau + \frac{1}{N_\chi}\left(-1 + \left\{ -N_\beta N_\chi (1-\omega) X + \left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right) \right\} \qquad \text{при } X < \frac{\left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1-\omega)}. \qquad (26)$$

После возвращения к функции γ, приходим к уравнениям:

$$\gamma = 0 \qquad \text{при } X > \frac{\left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1-\omega)}\ . \qquad (27)$$

$$\gamma = \exp\left[X - \frac{1}{N_\chi} \right] \times \int_0^{\tau-\tau_0} \exp\left\{ -\tau + \frac{1}{N_\chi} \left\{ -N_\beta N_\chi (1-\omega) X + \left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right\} d\tau \ \text{ при } X < \frac{\left(1+N_\chi \tau\right)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1-\omega)}. \qquad (28)$$

Здесь $\tau_0 = \frac{1}{N_\chi}\left\{ \left(1 + X N_\chi (1-\omega)\right)^{\frac{1}{1-\omega}} - 1 \right\}$. Выражения для нахождения параметра ω могут быть найдены в виде зависимостей от безразмерных параметров путем сравнения с результатами численного решения. Ниже приведены выражения, при которых погрешность приближенного решения будет не более 6%:

$$\omega = \frac{0.846 - 0.0574 \ln\left[N_\chi K_t t_0 \right]}{N_\beta + 0.16} \qquad \text{при } 1 \le N_\beta < 10\,. \qquad (29)$$

$$\omega = \left(1.358 - 0.0841 \ln\left[N_\chi K_\tau t_0 \right]\right) \times \left(-0.548 N_\beta + 1.05\right) \ \text{ при } 0.25 \le N_\beta < 1\,. \qquad (30)$$

Здесь $K_\tau = s\beta$, а t_0 – это масштаб времени (длительность цикла фильтрования), для которого строится график.

РЕЖИМ С ПОСТОЯННОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ

Для этого случая зависимость трансмембранного давления от времени может быть найдена численно, используя функцию $1/v$ в точке $Z=0$, рассчитанную в результате решения задачи (16)-(17).

В то же время здесь возможно получение достаточно простого и точного приближенного решения. Для этого нужно использовать допущение о том, что проницаемость V_p постоянна по глубине фильтра, что вполне оправдано для режима с постоянной производительностью фильтра. В этом случае задача для Γ приобретает следующий вид

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + \alpha \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z}\left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times (d-z) \right) = -s\beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \tag{31}$$

$$\Gamma = \beta c_0 \left(1-\exp[-\alpha t]\right)/\alpha \quad \text{при } z=0,\ t>0; \tag{32}$$

$$\Gamma = 0,\ \partial\Gamma/\partial t = 0 \quad \text{при } t=0,\ z>0. \tag{33}$$

Аналогично [2], после перехода к безразмерному виду и решения этой задачи с помощью преобразования Лапласа по времени получаем

$$\gamma = 0 \quad \text{при } \tau < N_\beta \bar{X}. \tag{34}$$

$$\gamma = \frac{1}{N_\alpha}\exp\left[\bar{X} - N_\alpha \tau - N_\beta \bar{X} + N_\alpha N_\beta \bar{X}\right] \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m\left[2\sqrt{N_\alpha N_\beta \bar{X}\left(\tau - N_\beta \bar{X}\right)}\right] \left(\frac{N_\alpha\left(\tau - N_\beta \bar{X}\right)}{N_\beta \bar{X}}\right)^{\frac{m}{2}} \quad \text{при } \tau > N_\beta \bar{X}. \tag{35}$$

где $x = -d\ln(1-z/d)$, $\bar{X} = x/d$.

Расчетные кривые для концентрации коллоидных частиц c и давления P могут быть получены с помощью формул (2) и (9).

Таким образом, нами показано, что практически стандартизованные процедуры численного расчета и операционных преобразований могут быть успешно применены для получения решения задачи нелинейного массопереноса, осложненного адсорбцией и распределенным селективным отсосом одного из компонентов смеси, возникающей при описании работы тупиковых половолоконных мембранных фильтров.

1. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Разработка мембранных половолоконных фильтров нового типа для создания замкнутых по воде контуров на лакокрасочных производствах, тепловых электростанциях и авторемонтных предприятиях // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: Материалы I международной научно-практической конференции. Т. 1. 2004. Донецк: Лебедь. С. 221.
2. Поляков Ю.С. Ультра– и микрофильтрация в половолоконных аппаратах с образованием осадка на поверхности мембран. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Москва: МГУИЭ, 2004.
3. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Мембранная фильтрация с обратимой адсорбцией: использование половолоконных мембран в качестве коллекторов коллоидных частиц // ТОХТ. 2005. Т. 39. № 2.