

Московский государственный
университет инженерной экологии

На правах рукописи

ПОЛЯКОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА
ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Специальность 05.17.08 –
«Процессы и аппараты химических технологий»

Д и с с е р т а ц и я
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ И ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МАССОПЕРЕНОСА	12
1.1. Формулировка метода	18
1.2. Решение задачи концентрационной поляризации в обратноосмотической ячейке с плоской мембраной при отсутствии перемешивания	22
1.3. Решение задачи с переменным коэффициентом молекулярной диффузии	27
1.4. Общие рекомендации	31
ГЛАВА 2. НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МОДУЛЯХ	33
2.1. Постановка задачи	36
2.2. Решения для случая постоянного трансмембранного давления	46
2.2.1. Численное решение	47
2.2.2. Приближенное решение	50
2.2.3. Приближенное решение при $\alpha = 0$	60
2.3. Приближенное решение для случая постоянной производительности	62
2.4. Сравнение с экспериментальными данными	63
2.5. Результаты расчетов и обсуждение	73
2.5.1. Трансмембранное давление	77
2.5.2. Коэффициенты осаждения и возврата частиц ..	79
2.5.3. Удельное сопротивление осадка	86
2.6. Выводы	87

ГЛАВА 3. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ С НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР	88
3.1. Постановка задачи и ее решение	92
3.2. Сравнение с экспериментальными данными	104
3.3. Результаты расчетов и обсуждение	107
ГЛАВА 4. НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВНУТРИ ПОР ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН	110
4.1. Постановка задачи	112
4.2. Приближенное решение	116
4.3. Упрощенные аналитические выражения для инженерных расчетов	121
4.4. Оценка погрешности приближенных решений и аналитических выражений	124
4.5. Результаты расчетов и обсуждение	126
4.6. Выводы	137
ГЛАВА 5. СОВМЕСТНОЕ НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН	139
5.1. Постановка задачи и ее приближенное решение ..	142
5.1.1. Приближенное решение для процесса постепенного закупоривания	143
5.1.2. Приближенное решение для процесса осадкообразования на наружной поверхности мембраны	147
5.1.3. Интерполяция для промежуточного этапа	155
5.2. Результаты расчетов и обсуждение	158
ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАВНОМЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МОДУЛЯХ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА	168
6.1. Постановка задачи	180

6.2. Случай линейного кинетического уравнения с постоянными коэффициентами	187
6.2.1. Численное решение	189
6.2.2. Приближенное решение	192
6.2.3. Результаты расчетов и обсуждение	201
6.3. Теоретическая оценка зависимостей коэффициентов осаждения и возврата броуновских частиц от проницаемости мембраны	210
6.4. Случай общего кинетического уравнения с необратимым осаждением частиц	220
6.4.1. Численное и приближенное решения	222
6.4.2. Результаты расчетов и обсуждение	227
6.5. Выводы	236
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	238
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	242
ПРИЛОЖЕНИЕ	262

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Большинство математических моделей мембранной фильтрации используют допущение о равномерности осаждения частиц на поверхности полупроницаемых мембран. Это, в первую очередь, вызвано математическими сложностями, связанными с учетом эффекта проницаемости мембран в уравнении неразрывности. Учет неравномерности осаждения частиц в этом случае часто приводит к сложным нелинейным интегро-дифференциальным уравнениям, для которых не существует приемлемых для практического использования методов решения.

Из анализа литературных данных видно, что в настоящее время традиционный подход к проектированию проточных мембранных аппаратов, суть которого состоит в том, чтобы минимизировать концентрационную поляризацию и осадкообразование на поверхности мембран, не позволяет достичь значительного улучшения рабочих характеристик мембранных фильтров. Эти меры, по сути сводящиеся к турбулизации потока в канале аппаратов и периодической очистке поверхности мембран от осадка, приводят к усложнению конструкции и росту энергопотребления. Поэтому несмотря на ряд преимуществ ультра- и микрофильтрации по сравнению с традиционными процессами очистки воды (коагуляцией, осаждением, фильтрованием) – значительное сокращение рабочих площадей, относительно небольшой объем потребляемых химических реагентов, высокая степень автоматизации и более простое обслуживание – капитальные затраты и эксплуатационные расходы ультра- и микрофильтрации в 2–3 раза выше

по сравнению с традиционными процессами. Последний факт препятствует активному внедрению ультра- и микрофльтрации для водоподготовки и очистки сточных вод.

В последнее время широкое распространение получили мембранные аппараты на основе полых волокон, в которых обрабатываемый раствор подается к наружной поверхности волокна. Эти аппараты, работающие в тупиковом режиме, используются в виде модулей, погруженных в очищаемый раствор. Процесс осаждения частиц на поверхности мембран в этом случае имеет много общего с объемной фильтрацией. Следовательно, профиль осадка по глубине фильтра не может быть равномерным и, соответственно, традиционные модели массопереноса, используемые при проектировании и расчете проточных и тупиковых аппаратов, не могут по своей природе адекватно описать экспериментальные данные.

Заметную часть очищенной воды в ряде микрофльтрационных и ультрафльтрационных аппаратов получают за счет использования режима постепенного закупоривания, при котором частицы задерживаются на внутренней поверхности мембран. Механизм постепенного закупоривания имеет много общего с механизмом фильтрования через зернистые слои, где очищенный продукт получают именно за счет неравномерности осаждения частиц внутри пор. Поэтому, традиционная модель постепенного закупоривания, основывающаяся на допущении равномерности толщины слоя осадка частиц внутри поры, не может адекватно описать экспериментальные данные.

Из вышеизложенного следует, что дальнейшее развитие мембранной технологии требует разработки математических моделей, учитывающих влияние неравномерности осаждения

частиц, и эффективных методов решения соответствующих уравнений. На основе такого математического описания может быть достигнуто заметное улучшение рабочих характеристик мембранных аппаратов. Решению этого вопроса и посвящена данная диссертационная работа.

Цель работы

Целью данной работы является теоретическое исследование неравномерного осаждения частиц на разных пространственных масштабах мембранных фильтров на основе математических моделей, построенных с помощью уравнений объемной фильтрации (адсорбции) и традиционных уравнений мембранного разделения. Основное внимание уделено разработке:

- нелинейных математических моделей, учитывающих неравномерное осаждение частиц на внутренней и внешней поверхности мембран;
- эффективных методов их решения;
- новых принципов проектирования ультра- и микрофильтрационных аппаратов, построенных на взаимовыгодном комбинировании мембранного разделения с объемной фильтрацией;
- рекомендаций для улучшения рабочих характеристик существующих мембранных аппаратов.

Научная новизна

- на основе теоретического анализа предложен новый подход к проектированию ультра- и микрофильтрационных аппаратов, основывающийся на использовании и управлении осадкообразованием на поверхности мембран;
- предложен новый фильтрационный процесс – объемная мембранная фильтрация – с принципиально новой организацией

потоков, взаимовыгодно сочетающий в одном полуволоконном мембранном аппарате мембранное разделение и объемную фильтрацию;

– разработана математическая модель для процесса объемной мембранной фильтрации;

– разработан приближенный метод для решения интегро-дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных, который позволяет получать быстрое решение задачи для объемного мембранного фильтра и многих других задач массопереноса с достаточной для практических целей точностью;

– получены приближенные и численные решения задачи для объемного мембранного фильтра для трех практически значимых случаев кинетического уравнения, описывающего скорость прироста массы осадка;

– сформулирована математическая модель, учитывающая неравномерность осадкообразования по глубине фильтра в тупиковом полуволоконном мембранном фильтре с подачей суспензии с внешней стороны мембран; получены численные и приближенные решения для соответствующей задачи;

– разработана математическая модель для тупикового полуволоконного фильтра с подачей суспензии с внешней стороны мембран, включающая стадии постепенного закупоривания и осадкообразования. В этой модели учитывается и используется для повышения эффективности процесса неравномерность осаждения частиц как по глубине фильтра, так и по глубине пор. Получено приближенное решение этой задачи;

– разработана математическая модель процесса проточной микрофильтрации, включающая одновременно протекающие процессы полного закупоривания, постепенного закупоривания с

ростом задерживающей способности микрофильтра, образования "первичного" и основного слоев осадка. Пористая мембрана описана с помощью логарифмического нормального распределения пор по размерам;

- впервые разработана математическая модель, использующая макроскопические уравнения теории фильтрации через зернистые слои для учета пространственной неравномерности процесса осаждения частиц на стенках пор в ходе процесса постепенного закупоривания пор ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран. Показано, что профиль осажденных внутри пор частиц отличается высокой степенью неравномерности, которая оказывает существенное влияние на производительность и селективность мембраны.

Практическая ценность

- получено экспериментально подтвержденное аналитическое выражение для расчета производительности тупикового полволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью, учитывающее эффекты неравномерности осадкообразования по глубине фильтра. Данная зависимость может быть применена при проектировании бескорпусных полволоконных модулей, используемых в биологических и химических реакторах;

- сформулированы рекомендации для проектирования тупиковых полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью: исследовано влияние трансмембранного давления, скорости потока исходной смеси и геометрии фильтров. Получены соответствующие оптимальные соотношения. Сформулированы физико-химические требования к материалу мембран для данных фильтров;

- проанализировано влияние на процесс постепенного закупоривания диаметра поры, ее длины, трансмембранного давления и коэффициента осаждения частиц на внутренней поверхности пор. Предложен критерий, который позволяет оптимизировать выбор мембран и технологических параметров для ультра- и микрофльтрационных процессов, использующих процесс постепенного закупоривания пор (процесс постепенного закупоривания пор имеет место, когда размер частиц меньше размера пор);
- получено аналитическое выражение для зависимости производительности тупикового половолоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью от времени, учитывающее эффекты неравномерности осадкообразования по глубине фильтра и внутри пор. Для этого случая также определены критерии выбора размера пор;
- разработан эффективный метод решения нелинейных задач микрофльтрации, ультрафльтрации, нанофльтрации и обратного осмоса, который может быть использован при проектировании мембранных аппаратов.
- разработан и запатентован новый мембранный процесс - объемная мембранная фильтрация - использование которого может привести к заметному повышению эффективности половолоконных мембранных аппаратов. Отсутствие концентрированного выходного потока позволяет использовать данный тип фильтров для близкого к 100% извлечения воды из суспензии. Определены наилучшие соотношения основных параметров и требования к материалу мембран для объемных мембранных фильтров. Получено выражение, которое может быть использовано для описания экспериментальных данных с произвольными феноменологическими зависимостями от удельной

массовой концентрации частиц в осадке (аналогично тому, как это делается в практике объемной фильтрации).

Все обозначения в основном тексте диссертации используют международную систему единиц СИ. В особых случаях, когда размерность вводимого обозначения не очевидна, например, в случае концентраций растворов и суспензий, даны соответствующие пояснения в тексте.

ГЛАВА 1. ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ И ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МАССОПЕРЕНОСА

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [122, 123].

В связи с появлением большого количества междисциплинарных исследований, более глубоким пониманием физических явлений, развитием сложных экспериментальных методов и кардинальными успехами в области информатики, фокус теоретических исследований в химической технологии переместился от простых линейных задач к нелинейным многопараметрическим [6, 72, 133]. В современных математических моделях часто учитывают изменения в значениях физико-химических параметров и коэффициентов [6, 124], например, диффузии или вязкости, в ходе химико-технологических процессов, что значительно усложняет исследование соответствующих задач и делает невозможным получение точных аналитических решений. Идея взаимовыгодного комбинирования процессов привела к появлению новых технологий, описываемых сложными нелинейными математическими моделями. Несмотря на то, что задачи для составляющих процессов по отдельности имеют простые аналитические решения [133], соответствующие задачи для комбинированных процессов уже часто не имеют решений в аналитической форме. Поэтому большинство нелинейных задач химической технологии решают с помощью численных или приближенных методов [127].

Численные методы являются наиболее распространенным подходом для получения решений нелинейных задач химической технологии [26, 72, 79, 163]. Во многих случаях вы-

сокоскоростные компьютеры позволяют получить быстрые и достаточно точные решения сложных научных и инженерных задач. Несмотря на доступность быстродействующих компьютеров и наличие большого количества математических пакетов программ, существуют определенные ограничения, связанные с применением численных методов. Например, очень сложно провести теоретический анализ ошибки, устойчивости и сходимости численных приближений к исходным нелинейным задачам [26]. В связи с этим погрешность численного решения часто проверяют путем сравнения с другими численными решениями, построенными на основе альтернативных схем аппроксимации, или аналитическими решениями для частных случаев исходной задачи [127]. Так как многие химико-технологические задачи в итоге преобразуются к дифференциальным или интегро-дифференциальным уравнениям, не удовлетворяющим шаблонам, включенным в стандартные математические пакеты, требуется разработка новых численных схем и соответствующих программ. Для этого химику-технологу необходимо иметь профессиональные знания в областях вычислительной математики и информатики [127]. Также в связи с тем, что вычислительная сложность программ численного счета обычно достаточно высока, разработка и оптимизация химико-технологических процессов на основе численных решений может занять много времени.

Приближенные методы, альтернативный подход к решению нелинейных задач, основаны на идее упрощения исходной задачи с целью получения аналитического или быстрого численного решения [124, 163]. Решение, полученное с помощью приближенного метода, позволяет глубже понять поведение процесса, осуществить проектирование аппаратов и оптими-

зировать их эффективность. В некоторых случаях точность таких решений сравнима с точностью численных решений исходной задачи [65, 112]. Распространенность применения приближенных методов в химической технологии связана с тем, что они могут быть реализованы в виде простой программы, а их погрешность часто сравнима с погрешностью экспериментальных данных, вызванной ограничениями оборудования и прочими причинами. Однако точность приближенных решений может быть оценена только с помощью их сравнения с численными или асимптотическими решениями исходной задачи. В связи с этим, численные и приближенные методы, используемые в химической технологии, часто взаимно дополняют друг друга при решении нелинейных задач [37, 65].

Чаще всего используют шесть следующих подходов для получения приближенных решений нелинейных уравнений в частных производных и интегро-дифференциальных уравнений, встречаемых в химической технологии: обобщенный метод Галеркина, интегральный, асимптотический (метод возмущений), упрощение с помощью замены одного из переменных параметров его постоянным значением, метод модельных уравнений и осреднение переменного параметра [95, 106, 124, 163].

В случае подхода Галеркина, включающего в себя методы Бубнова-Галеркина, коллокации, наименьших квадратов, и др. [124, 163], приближенное решение записывается в виде линейной или нелинейной комбинации аппроксимирующих функций, удовлетворяющих граничным условиям исходной задачи. Коэффициенты линейной комбинации находят путем приравнивания интегралов от произведения специально выбранных взвешивающих функций на остаток, получающийся в результа-

те подстановки приближенного выражения в исходную задачу, нулю для всей области определения задачи или ее подмножества. Эти методы часто позволяют получить простые аналитические выражения. В то же время их точность обычно зависит от выбора взвешивающих функций или точек коллокации, который, в свою очередь, требует глубокого понимания физики процесса [124]. Подход Галеркина редко позволяет получить решения с приемлемой погрешностью для нелинейных задач с более чем двумя параметрами во всей области определения задачи. Однако он позволяет получить приемлемые оценки некоторых интегральных характеристик исходной задачи [124].

Интегральные методы [124, 163], которые имеют много общего с подходом Галеркина, обычно основаны на использовании одной выбранной аппроксимирующей функции и определении одной или нескольких неизвестных функций, используя соответствующие интегральные соотношения. Интегральные методы обычно используют для решения краевых задач. Во многих случаях они обеспечивают высокую точность как для многопараметрических уравнений в частных производных, так и интегро-дифференциальных многопараметрических уравнений. Например, были получены достаточно точные решения нелинейных задач обратного осмоса и ультрафильтрации с переменными коэффициентами (диффузии, селективности мембран, проницаемости) [65, 112, 113]. Так как основная идея интегральных методов состоит в том, чтобы найти неизвестные коэффициенты (функции) из проинтегрированного уравнения, они редко приводят к простым аналитическим выражениям и полезны только с точки зрения уменьшения вре-

мени счета по сравнению с более точными численными решением исходной задачи.

Асимптотические приближенные методы основаны на использовании асимптотических решений исходной задачи [95, 106, 124]. В этот класс входят методы возмущений [95, 106] и различные асимптотические процедуры [95, 124]. Данные методы дают достаточно точные решения только в узкой области около асимптотического предела. Ряды, получаемые в методе возмущений, часто имеют проблемы со сходимостью и поэтому редко позволяют получить адекватные решения для всей области определения задачи. Однако именно методы возмущения позволили получить некоторые классические приближенные аналитические решения в области гидродинамики [39, 140]. Методы асимптотических интерполяции и экстраполяции, позволяющие получить решение для всей области определения задачи, обычно малоэффективны для решения многопараметрических нелинейных задач [124]. В то же самое время, другие приближенные решения этих задач могут быть уточнены с помощью процедуры асимптотической корректировки [124], обеспечивающей их сходимость к асимптотическим решениям.

Подход упрощения с помощью замены переменного параметра его постоянным значением, например, в начальный момент или на границе, позволяет сохранить основные особенности исходной задачи. В то же самое время, данный подход позволяет получить решения с малой погрешностью только в окрестности области, для которой было выбрано постоянное значение параметра. Некоторые примеры этой методики и ее модификаций обсуждены в [65, 95].

При использовании подхода модельных уравнений исходную задачу заменяют более простой на основании определенных физических соображений, оценки значений членов в исходном уравнении, определенной процедуры линеаризации, и т.д. [124]. Например, дифференциальное уравнение в частных производных может быть заменено соответствующим упрощенным обыкновенным дифференциальным уравнением. Данный подход обычно требует глубокого физического понимания задачи и приводит к достаточно точным решениям для профилей искомых функций только в узких подобластях всей области определения задачи [143]. В то же самое время, он часто приводит к простым аналитическим выражениям для некоторых интегральных характеристик исходной задачи [124]. Многие задачи гидродинамики и тепло- и массопереноса были решены с помощью этого подхода [124, 140]. Классическими примерами успешного применения метода модельных уравнений являются исследования осаждения броуновских частиц на сплошных коллекторах [130, 136, 147] и концентрационной поляризации на границе фаз при проточном обратном осмосе [67].

Методы осреднения переменного параметра [124, 125] имеют много общего с подходом замены переменного параметра его постоянным значением, так как также используют решение исходной задачи для случая, когда один из переменных параметров постоянен. Постоянное значение параметра определяют путем интегрирования соответствующего переменного параметра по всей области определения задачи. Данный подход может привести к достаточно точным оценкам интегральных характеристик исходной задачи, например, среднего числа Шервуда [125]. В то же самое время, эти методы

редко позволяют получить приемлемые оценки локальных характеристик задачи, таких как профили концентрации, тепла и скорости потока [124].

Часто различные приближенные подходы используются вместе для получения более точных решений исходной задачи. Ряд успешных примеров использования таких взаимовыгодных комбинаций описаны Поляниным и Дильманом [124].

Целью данной главы является разработка нового метода, в котором подход замены переменного параметра его постоянным значением совмещен с подходом осреднения, приводя к малой погрешности при описании как локальных, так и интегральных характеристик исходной задачи. Область применения данного метода включает в себя несколько классов нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных и интегро-дифференциальных уравнений с переменными параметрами.

1.1. Формулировка метода

Рассмотрим общее нелинейное дифференциальное или интегро-дифференциальное уравнение

$$Lu = F(t, \mathbf{x}, u, f(t, \mathbf{x}, u, u_b)), \quad (1.1)$$

в котором L , как правило, является произвольным линейным оператором; F - произвольная функция параметров t, \mathbf{x}, u, f ; $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ - обычно нелинейная функция переменной u , которая может включать производные и/или интегралы от u , или некоторая функция ее граничных значений u_b ; $\mathbf{x} = \{x_1, \dots, x_n\}$ - вектор координат. Функция F может включать в себя интегралы от $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ и производные от u

по координатам $\{x_1, \dots, x_n\}$ и/или времени t . Интегральные операторы могут присутствовать только в правой части уравнения (1.1). $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ также может присутствовать в одном из граничных условий задачи.

Уравнения такого типа с соответствующими начальными и граничными условиями часто встречаются в задачах физико-химической гидродинамики и химической технологии. Получение их решения затруднено в связи с нелинейной зависимостью F от u [124]. Поэтому ниже предложен метод решения общего уравнения (1.1), основанный на аналитических или высокоточных приближенных решениях для соответствующей линейной задачи (при постоянном значении параметра) с привлечением итеративного алгоритма и интерполяционных процедур.

Заменяем $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ постоянным значением $\langle f \rangle$, вычисляемым путем осреднения $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ в некоторой области t и \mathbf{x} , и затем решим упрощенную задачу

$$Lu = F(t, \mathbf{x}, u, \langle f \rangle), \quad (1.2)$$

полагая, что уравнение (1.2) с начальными и граничными условиями для уравнения (1.1) имеет точное аналитическое или высокоточное приближенное (численное) решение. Если одно из граничных условий зависит от функции $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$, то последнюю также заменяют на $\langle f \rangle$.

Значение $\langle f \rangle$ в момент времени t на границе S определяют путем решения интегрального уравнения

$$\langle f \rangle = \frac{1}{tS} \int_0^t \int_S f(t_1, \mathbf{x}, u[t_1, \mathbf{x}, \langle f \rangle]) \delta S dt_1 \quad (1.3)$$

с помощью итеративного алгоритма

$$\langle f \rangle^{(i+1)} = \frac{1}{t S} \int_0^t \int_S f \left(t_1, \mathbf{x}, u \left[t_1, \mathbf{x}, \langle f \rangle^{(i)} \right] \right) \delta S dt_1, \quad (1.4)$$

который фактически представляет собой метод последовательных приближений [126]. Здесь S - длина, площадь поверхности или объем, в зависимости от размерности исследуемой задачи. Выражения (1.3) и (1.4) используют зависимость u , найденную путем решения уравнения (1.2) с соответствующими граничными и начальными условиями. Для ускорения сходимости алгоритма (1.4) в качестве $\langle f \rangle^{(0)}$ можно брать начальное или граничное значение, или значение, полученное для предыдущего интервала времени (координат).

Основная идея метода строится на наблюдении для нескольких нелинейных задач химической технологии того факта, что приближенная кривая, рассчитанная на основе функции u , определенной из уравнения (1.2), максимально приближается к высокоточным численным решениям для f на конце интервала осреднения. Уравнение (1.3) просто является математической формулировкой этого факта.

Например, когда ищут временную зависимость для u , уравнение (1.3) решают для момента времени t ; т.е, для конечной точки интервала $[0, t]$. Когда зависимость $\langle f \rangle$ от t , определяемая из уравнения (1.3), не имеет явного аналитического вида, она может быть определена путем вычисления значений $\langle f \rangle$ для нескольких (3 или 4) значений t с помощью итеративного алгоритма (1.4). Затем можно использовать метод асимптотической интерполяции [156] для получения зависимости во всем временном интервале и определения коэффициентов в соответствующей интерполяционной формуле.

Так как многие одномерные нестационарные задачи химической технологии, описываемые уравнением (1.2), имеют точные аналитические решения, они наилучшим образом подходят для демонстрации и тестирования предлагаемого приближенного метода, который будем называть обобщенным методом осреднения переменного параметра.

В этом случае, уравнения (1.1)-(1.3) записываем в виде

$$L u = F(t, x_1, u, f(t, x_1, u, u_b)), \quad (1.5)$$

$$L u = F(t, x_1, u, \langle f \rangle), \quad (1.6)$$

$$\langle f \rangle = \frac{1}{t(x_1 - a)} \int_0^t \int_a^{x_1} f(t_1, x, u[t_1, x, \langle f \rangle]) dx dt_1, \quad (1.7)$$

где x_1 - координата и a ее нижняя граница.

Если искомой зависимостью является краевая функция u от t , то уравнение (1.7) преобразуется к

$$\langle f \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t f(t_1, p, u[t_1, p, \langle f \rangle]) dt_1, \quad (1.8)$$

где $p = \{a, q\}$, q - верхняя граница x_1 .

С другой стороны, если нужно определить профиль u при конкретном значении $t = T$, то уравнение (1.7) можно записать в виде

$$\langle f \rangle = \frac{1}{x_1 - a} \int_a^{x_1} f(T, x, u[T, x, \langle f \rangle]) dx. \quad (1.9)$$

Интегральные характеристики можно определять либо с помощью функции f , либо используя функцию u с подстановкой $\langle f \rangle$ до или после взятия интеграла. Выбор конкретной методики зависит от точности получаемого решения и простоты получаемых выражений.

Все другие искомые функции можно рассчитать на основе $f(t, x_1, u[t, x_1, \langle f \rangle])$ или $u[t, x_1, \langle f \rangle]$.

Рассмотрим примеры использования обобщенного метода осреднения переменного параметра для решения некоторых нестационарных одномерных задач массопереноса, описываемых уравнением (1.5) с точными аналитическими решениями задачи (1.6).

1.2. Решение задачи концентрационной поляризации в обратноосмотической ячейке с плоской мембраной при отсутствии перемешивания

Рассмотрим задачу концентрационной поляризации в обратноосмотической ячейке с плоской мембраной в условиях полного отсутствия перемешивания и бесконечно большой высоты канала, которая является удобной моделью для изучения процесса изотермического диффузионного отвода вещества от поверхности мембраны (рис. 1.1). Раствор соли с концентрацией c_0 подается в ячейку через штуцер b под давлением ΔP и передвигается по нормали к поверхности мембраны 3 , где происходит его разделение на пермеат (практически чистую воду), прошедший через поры мембраны, и молекулы соли, задержанные у ее поверхности. Под воздействием градиента концентрации, образующегося у поверхности мембраны, возникает диффузионный поток, отводящий задержанные у поверхности мембраны молекулы соли в ядро раствора, образуя таким образом переменный профиль концентрации. Концентрация соли на большом удалении от поверхности мембраны принимается постоянной и равной c_0 , а на поверхности мембраны, c_w , она растет со временем и яв-

ляется искомой величиной. Производительность мембраны падает со временем вследствие уменьшения движущей силы процесса – разнице между перепадом гидравлического давления ΔP и перепадом осмотического давления $\Delta \pi$ через мембрану, причем осмотическое давление линейно зависит от концентрации соли. Принимаем, что мембрана пропускает небольшое количество молекул соли, и ее селективность $R_p = 1 - c_p / c_w$, где c_p – концентрация пермеата, близка к единице.

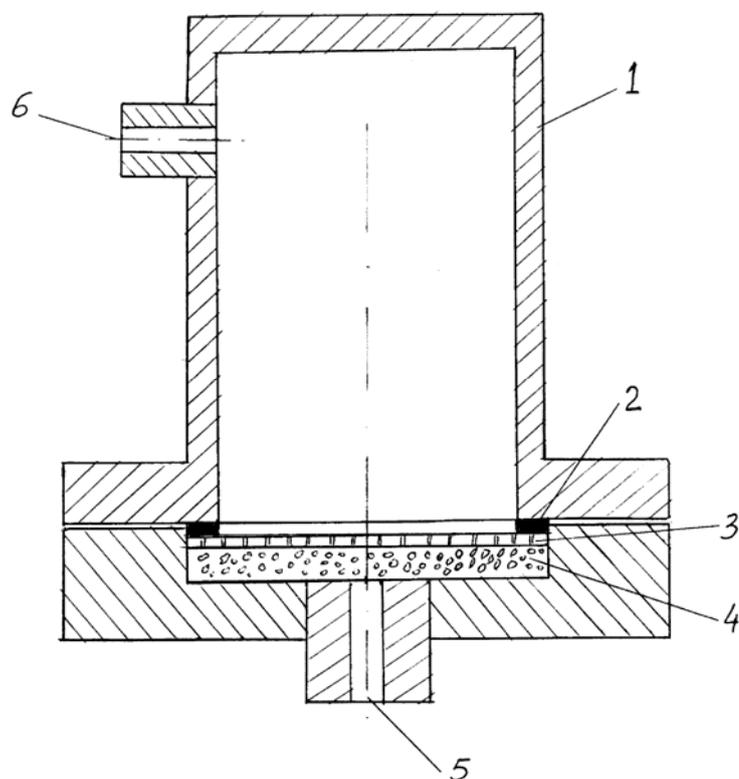


Рис. 1.1. Обратноосмотическая ячейка с плоской мембраной без перемешивания раствора соли: 1 – корпус, 2 – уплотнение, 3 – полупроницаемая мембрана, 4 – пористая подложка, 5 – штуцер отвода пермеата, 6 – штуцер подвода раствора соли.

В этом случае процесс отвода вещества от мембраны описывается одномерным нестационарным уравнением диффузии [95]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + V_0 (1 - \delta c_w / c_0) \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (1.10)$$

$$t = 0, \quad c = c_0;$$

$$y = 0, \quad D \frac{\partial c_w}{\partial y} = -V_0 (1 - \delta c_w / c_0) R_p c_w; \quad (1.11)$$

$$y \rightarrow \infty, \quad c \rightarrow c_0.$$

Здесь $V_p = A (\Delta P - \Delta \pi)$ – скорость пермеата; $\Delta \pi = \pi_w - \pi_p$ – перепад осмотического давления через мембрану; π_w – осмотическое давление на поверхности мембраны; π_p – осмотическое давление пермеата; A – константа проницаемости мембраны; $\delta = R \pi_0 / \Delta P$; π_0 – осмотическое давление, соответствующее c_0 ; V_0 – скорость пермеата в начальный момент времени; D – коэффициент диффузии соли в воде.

В безразмерном виде уравнения (1.10) и (1.11) имеют вид [95]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + (1 - \delta C_w) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (1.12)$$

$$\tau = 0, \quad C = 1;$$

$$Y = 0, \quad \frac{\partial C_w}{\partial Y} = -R C_w (1 - \delta C_w); \quad (1.13)$$

$$Y \rightarrow \infty, \quad C \rightarrow 1.$$

Здесь $\tau = V_{p0}^2 t / D$, $Y = V_0 x / D$, $C = c / c_0$, $C_w = c_w / c_0$.

Применяя осреднение безразмерной проницаемости $v = V_p / V_0$ по времени, получаем

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} + \langle v \rangle \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (1.14)$$

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau (1 - \delta C_w) d\tau_1, \quad (1.15)$$

$$\tau = 0, C = 1;$$

$$Y = 0, \frac{\partial C_w}{\partial Y} = -R \langle v \rangle C_w ; \quad (1.16)$$

$$Y \rightarrow \infty, C \rightarrow 1.$$

После перехода к новым независимым переменным $\lambda = Y \langle v \rangle$, $\theta = \tau \langle v \rangle^2$ и решения с помощью преобразования Лапласа (95), получаем

$$\begin{aligned} C = 1 + \frac{R}{2(1-R)} \exp[-\lambda] \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\theta}} - \frac{\sqrt{\theta}}{2} \right) - \\ - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\theta}} + \frac{\sqrt{\theta}}{2} \right) - \\ - \frac{2R-1}{2(1-R)} \exp[-R\lambda - R(1-R)\theta] \times \\ \times \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\theta}} - (2R-1) \frac{\sqrt{\theta}}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Запишем решение для случая, когда $R = 1$. После взятия предела, получаем

$$\begin{aligned} c = 1 + \frac{1}{2} (1 + \theta - \lambda) \exp[-\lambda] \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\theta}} - \frac{\sqrt{\theta}}{2} \right) - \\ - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{2\sqrt{\theta}} + \frac{\sqrt{\theta}}{2} \right) + \sqrt{\frac{\theta}{\pi}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \theta)^2}{4\theta} \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

Для описания зависимости $\langle v \rangle$ от времени, использовали интерполяцию вида [156]

$$\langle v \rangle = \left(1 + a_1 \tau^{a_2} \right)^{-a_3}, \quad (1.19)$$

где a_1, a_2, a_3 - положительные постоянные коэффициенты.

На рис. 1.2 и 1.3 показано сравнение результатов расчета изменения проницаемости во времени разными методами для нескольких значений селективности мембраны R и параметра δ .

Видно, что обобщенный метод осреднения переменного параметра дает наименьшее отклонение от численного решения во всем интервале времени и лучше других решений передает форму численной кривой.

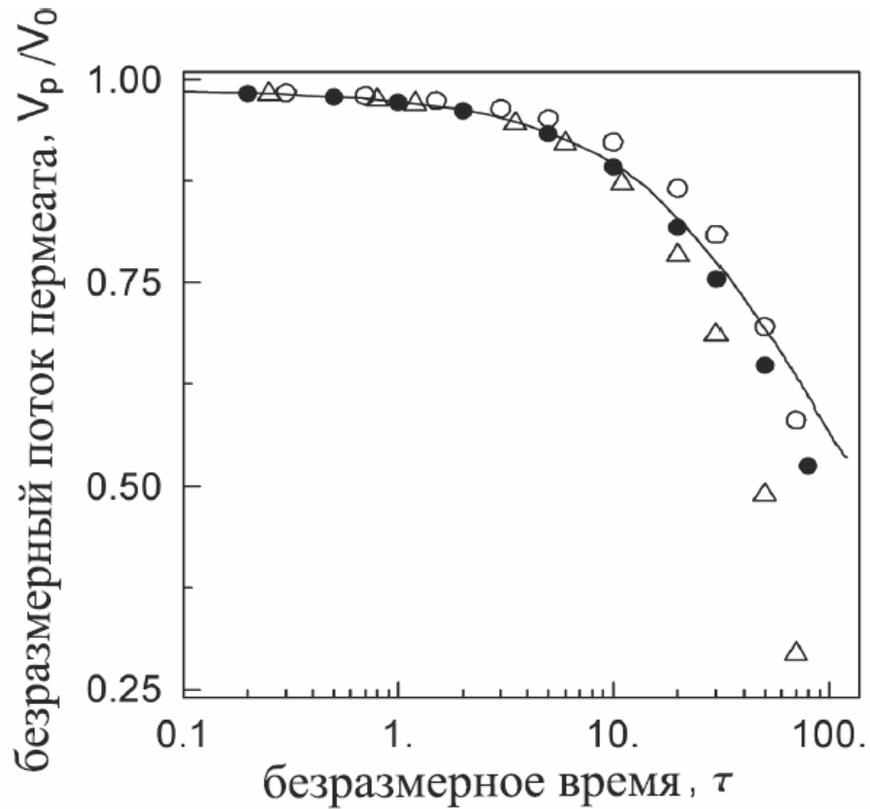


Рис. 1.2. Изменение скорости пермеата со временем ($R = 1$, $\delta = 0.01$, $Y = 0$): сплошная линия – численное решение [37], треугольники – уравнение (1.18) при постоянном $\langle v \rangle = (1 - \delta)$, заполненные круги – обобщенный метод осреднения переменного параметра с использованием (1.18), незаполненные круги – приближенный метод с постоянным интервалом осреднения с использованием (1.18).

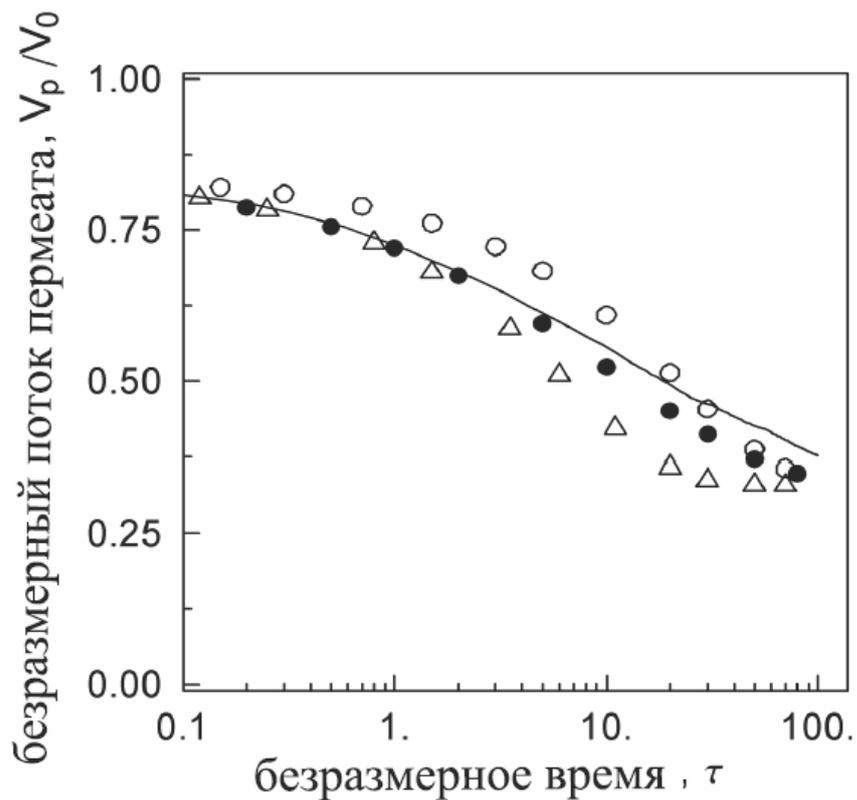


Рис. 1.3. Изменение скорости пермеата со временем ($R = 0.77$, $\delta = 0.154$, $Y = 0$): сплошная линия – численное решение [36], треугольники – уравнение (1.17) при постоянном $\langle v \rangle = (1 - \delta)$, заполненные круги – приближенный метод с переменным интервалом осреднения с использованием (1.17), незаполненные круги – приближенный метод с постоянным интервалом осреднения с использованием (1.17).

1.3. Решение задачи с переменным коэффициентом молекулярной диффузии

В качестве следующего примера, иллюстрирующего область применения метода с переменным интервалом осреднения, рассмотрим решение задачи с переменным коэффициентом молекулярной диффузии, являющимся функцией концентрации раствора. В реальных условиях химико-технологических процессов зависимость коэффициента диффузии от концентрации раствора может оказывать заметное влияние на скорость

массопередачи. Исследование этого влияния осложняется тем, что нет единой корреляции, которая всегда была бы удовлетворительной для учета влияния концентрации на коэффициент диффузии в жидкостях [132]. В разбавленных растворах наблюдается зависимость

$$D = D_0(1 - b\sqrt{c}), \quad (1.20)$$

где D - коэффициент диффузии, D_0 - коэффициент диффузии в бесконечно разбавленном растворе, b - константа, c - концентрация соли в растворе. Справедливость выражения (1.20) экспериментально подтверждается для различных солей и ряда других растворов [132].

Уравнение диффузии с переменным коэффициентом диффузии в условиях нестационарного одномерного процесса имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left[D_0 (1 - b\sqrt{c}) \frac{\partial c}{\partial y} \right], \quad (1.21)$$

где t - время, y - вертикальная координата.

Решение этого уравнения ищем при условиях

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad 0 \leq y \leq H, & \quad c = 0 \\ t > 0, & \quad y = 0, & \quad c = c_*; \\ y = H, & & \quad \partial c / \partial y = 0. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Здесь H - толщина диффузионного пограничного слоя, c_* - концентрация соли на границе раздела фаз.

Численное решение задачи (1.21)-(1.22) может быть получено с помощью стандартного пакета `рdere`, включенного в `Matlab`.

Записав задачу (1.21)-(1.22) в безразмерном виде и применив осреднение по времени и координате для коэффициента диффузии D , получаем

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \langle D \rangle \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}, \quad \langle D \rangle = \frac{1}{\tau Y} \int_0^\tau \int_0^Y (1 - B\sqrt{C(Y_1, \tau_1)}) dY_1 d\tau_1 \quad (1.23)$$

$$\begin{aligned} \tau = 0, & \quad 0 \leq Y \leq 1, & \quad c = 0 \\ \tau > 0, & \quad Y = 0, & \quad c = 1; \\ Y = 1, & & \quad \partial c / \partial x = 0; \end{aligned} \quad (1.24)$$

где $C = \frac{c}{c_*}$, $Y = \frac{y}{H}$, $\tau = \frac{D_0 t}{H^2}$, $B = b \sqrt{c_*}$.

Задача (1.23) имеет известное строгое аналитическое решение

$$C = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp\left[-\frac{\pi^2}{4} (2n+1)^2 \langle D \rangle \tau\right] \times \cos\left[\frac{\pi}{2} (2n+1) (1-Y)\right]. \quad (1.25)$$

При сравнении численного и приближенных решений воспользуемся экспериментальной зависимостью $D = D_0(1 - 0,55 \sqrt{c})$, рекомендованной для ряда одновалентных солей при концентрации $c \leq 0,1$ моль/литр [132].

На рис. 1.4 приведены зависимости безразмерной концентрации от безразмерных координаты и времени. В первом случае для описания зависимости $\langle D \rangle$ от координаты Y использовали интерполяцию вида

$$\langle D \rangle = (1 - B) \exp(-a_1 Y^m) + (1 - \exp(-a_2 Y^n)). \quad (1.26)$$

Во втором случае для описания зависимости $\langle D \rangle$ от времени τ применяли интерполяцию

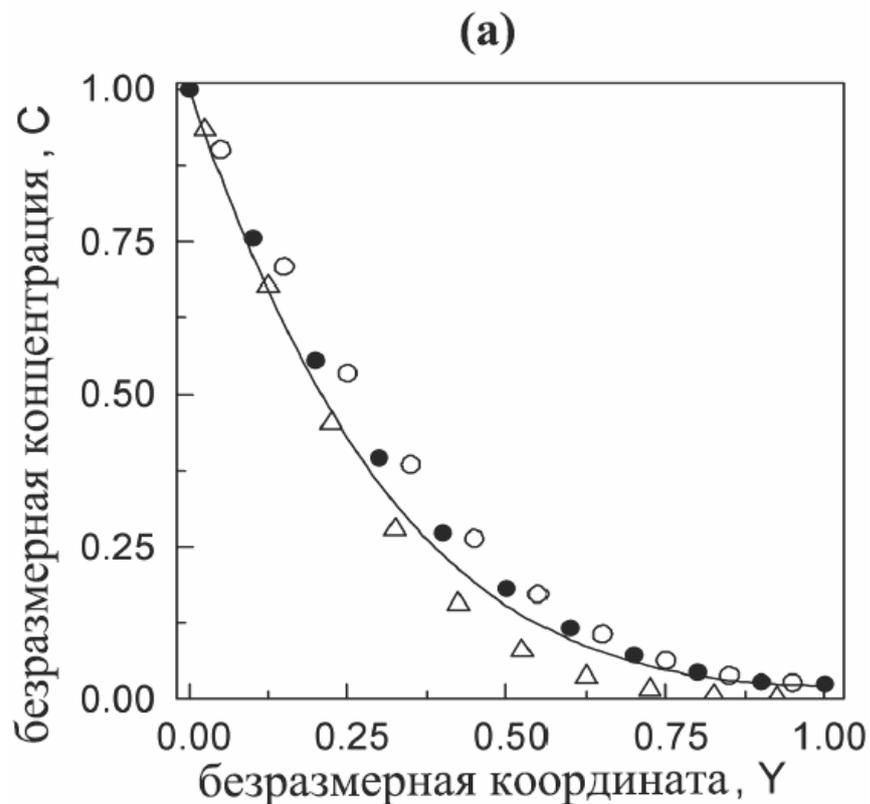
$$\langle D \rangle = \left[1 + a_1 \left(1 - \exp[-a_2 \tau^n]\right)\right]^{-1}. \quad (1.27)$$

Здесь a_1, a_2, n, m - положительные константы.

Видно, что обобщенный метод осреднения переменного параметра хорошо описывает профиль концентрации по координате во всем диапазоне ее изменения, тогда как метод с

постоянным интервалом осреднения вносит заметную ошибку в сторону завышения концентрации в области промежуточных значений координаты (Рис. 1.4а). Кривая, рассчитанная при постоянном коэффициенте диффузии $D = D_0$ достаточно хорошо описывает профиль концентрации только вблизи границы раздела, заметно занижая значение концентрации по мере удаления от этой границы.

В то же время для описания изменения профиля концентрации во времени можно с успехом использовать оба приближенных метода осреднения (Рис. 1.4б). Метод с постоянным $D = D_0$ в этом случае сильно завышает значение концентрации, начиная с самого начала процесса.



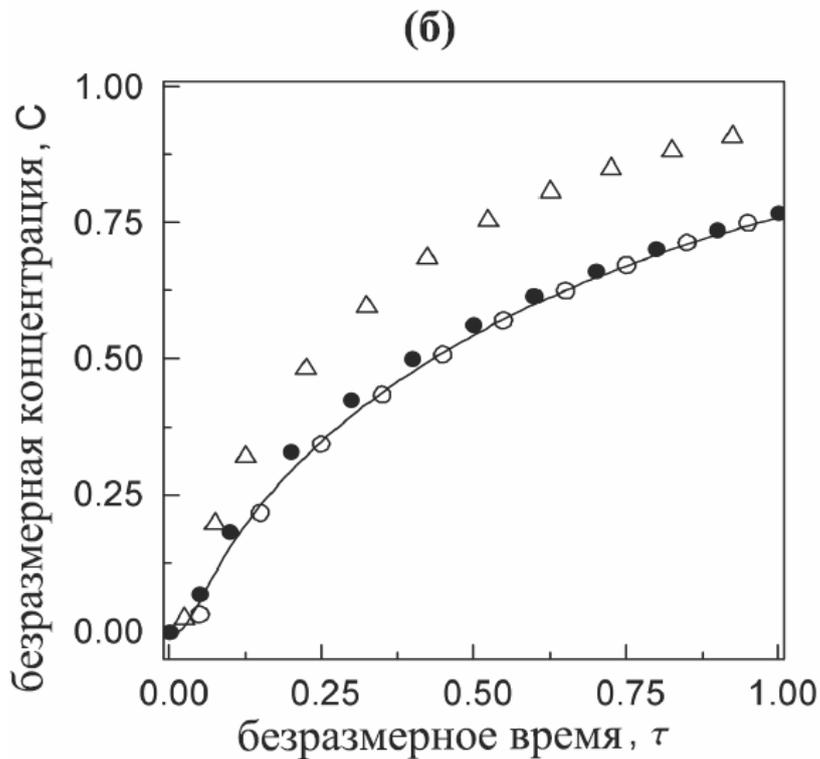


Рис. 1.4. Зависимость концентрации от координаты (а) при $\tau = 0.1$ и времени (б) при $Y = 0.5$: сплошная линия – численное решение, заполненные круги – приближенный метод с переменным интервалом осреднения, незаполненные круги – приближенный метод с постоянным интервалом осреднения, треугольники – метод с $D = D_0$.

1.4. Общие рекомендации

Проведенное исследование показало, что обобщенный метод осреднения переменного параметра можно использовать для решения математических задач следующего типа:

- (1) Нелинейные дифференциальные уравнения в частных производных, включая те, в которых присутствует краевая зависимость для искомой функции.
- (2) Нелинейные интегро-дифференциальные уравнения.
- (3) Задачи с нелинейными граничными условиями.

(4) Нелинейные задачи, в которых осредняемый переменный параметр присутствует больше одного раза.

Анализ также показал, что метод дает наилучшие результаты при решении нелинейных задач, в которых:

(1) Переменный параметр умножен на линейный член, как в случае коэффициентов переноса.

(2) Переменный параметр является монотонной функцией искомой функции.

(3) Исследуемый процесс нестационарен или стационарен с развивающимися профилями.

(4) Исследуемый процесс происходит в ограниченном объеме (фильтре, реакторе, и т.д.).

(5) Задача с постоянным значением осредняемого параметра имеет точное или приближенное аналитическое решение, либо быстрое численное решение.

В частности, обобщенный метод осреднения переменного параметра можно использовать для получения достаточно точных решений задач для баромембранных процессов и уравнений переноса импульса, тепла или массы.

Обобщенный метод осреднения переменного параметра прост для программирования и использует аналитические либо быстрые численные решения исходной задачи с постоянным значением переменного параметра.

Разработанный метод дает наименьшую ошибку в случае, когда искомая зависимость является алгебраической функцией осредняемого переменного параметра.

ГЛАВА 2. НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МОДУЛЯХ

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [15, 20, 114-116, 119, 123].

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на использование ультрафильтрации и микрофильтрации для водоподготовки и очистки сточных вод [25, 134, 162]. Внедрение процессов проточной (crossflow) ультра- и микрофильтрации в эти области сдерживается более высокими (в 2-3 раза) по отношению к традиционным технологиям капитальными затратами и эксплуатационными расходами [57, 107, 157, 158]. Значительная часть этих затрат и расходов является результатом мер по борьбе с образованием осадка на поверхности мембран, присутствие которого может резко снизить производительность установок и степень извлечения чистой воды. Эти меры, по сути сводящиеся к турбулизации потока в канале аппаратов и периодической очистке поверхности мембран от осадка, приводят к усложнению конструкции и росту энергопотребления.

В качестве альтернативы энергозатратным проточным ультрафильтрационным и микрофильтрационным аппаратам выступают тупиковые полволоконные фильтры с наружной фильтрующей поверхностью, способные обеспечить высокие степени извлечения чистой воды при относительно низком энергопотреблении [25, 49, 50, 57, 159, 162]. В этих аппаратах, содержащих несколько сотен или тысяч полупроницаемых полых волокон (наружный диаметр волокна от 0.3 до 3 мм, толщина стенок от 0.1 до 0.75 мм), обрабатываемая смесь подается к наружной поверхности полых волокон, а

пермеат отводится по их внутренним каналам. Эти фильтры в бескорпусном исполнении нашли применение в биореакторных установках очистки воды [49, 50, 159]. Последние имеют неоспоримые экологические преимущества по отношению к традиционным (осаждение, коагуляция и т.п.) системам водоочистки, которым присущи значительные производственные площади, большие объемы потребляемых химических реагентов и длительные циклы очистки [108]. Недостатком полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью является довольно резкое падение проницаемости мембран из-за быстрого роста слоя осадка на их поверхности. Понятно, что исследование механизма осадкообразования в таких фильтрах может помочь в поиске инженерного решения, способного повысить их эффективность и производительность.

В тупиковых полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью значение скорости жидкости, обтекающей наружную поверхность полых волокон с наружным диаметром порядка 1 мм, проницаемостью $10^{-6} - 10^{-5}$ м/с и плотностью упаковки мембран 0.5, не превышает 1 см/с. Из-за конфузorno-диффузорной геометрии межволоконного пространства и малого значения эквивалентной высоты межволоконных каналов (~ 1 мм) – факторов, способствующих активному перемешиванию потока, процесс массопереноса в таких фильтрах должен иметь много общего с массопереносом в узких каналах с турбулизаторами в рулонных мембранных элементах. Расчеты, проведенные по уравнениям из [10, 75] показывают, что возможное превышение концентрации на поверхности полых волокон над концентрацией за пределами концентрационного пограничного слоя не должно превышать нескольких десятков процентов. В реальном полволоконном

фильтре осуществляется более активный (по сравнению с моделями [10, 75]) режим перемешивания за счет пристенных неустойчивостей и вихрей, вызванных поперечным обтеканием цилиндрических волокон, поэтому реальное значение модуля концентрационной поляризации должно быть еще ниже. Таким образом, концентрационной поляризацией в полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью можно пренебречь, что практически исключает использование для описания процесса осадкообразования в этом типе фильтров пленочных и конвективно-диффузионных моделей [44, 134].

Подход, не построенный на явлении концентрационной поляризации, а рассматривающий процессы ультра- и микрофильтрации аналогично процессу традиционной фильтрации частиц через пористые перегородки за счет конвективного механизма, представлен во многих работах, например [44, 93, 162], которые можно объединить под названием модели последовательных сопротивлений. Принимают, что взвешенные вещества подводятся к поверхности волокон потоком жидкости, проходящей через полупроницаемую мембрану. При этом все содержащиеся в потоке частицы переходят в осадок, образующийся на поверхности мембраны. Этот подход базируется на уравнении Дарси, в котором проницаемость прямо пропорциональна перепаду давления через мембрану и обратно пропорциональна суммарному гидравлическому сопротивлению мембраны и осадка. Уравнение для описания процесса фильтрования с образованием осадка находят из допущения, что масса образовавшегося осадка прямо пропорциональна объему прошедшего пермеата. При этом принимают, что толщина осадка на поверхности полых волокон растет одинаково по всему объему фильтра. Аппроксимация экспериментальных

данных с помощью этого подхода показала, что теория не позволяет достаточно хорошо описать ход кинетических кривых во времени и неудовлетворительно описывает зависимость от трансмембранного давления.

В то же самое время, тупиковый половолоконный фильтр с наружной фильтрующей поверхностью имеет много общего с традиционными объемными фильтрами и адсорбционными колонками. Плотность упаковки половолоконных фильтров достигает значений 0.5 – 0.6, что близко к значениям характерным для адсорбционных колонок и зернистых слоев. У половолоконных фильтров сильно развита мембранная поверхность. Тангенциальные к поверхности мембраны скорости движения потока очень малы. Взвешенные частицы в суспензии, подаваемой на вход тупикового половолоконного фильтра, садятся на внешней поверхности полых волокон, т.е., полые волокна выступают в качестве коллекторов частиц. Все вышеуказанное говорит о том, что толщина слоя осадка не может быть одинаковой по всей длине фильтра, а, следовательно, работу половолоконных фильтров можно описать с помощью теорий объемной фильтрации и адсорбции.

В настоящей работе предлагается математическая модель для описания процесса осадкообразования в тупиковых половолоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью, основанная на модифицированной теории объемной фильтрации.

2.1. Постановка задачи

Рассмотрим процесс очистки разбавленной суспензии с постоянной плотностью и вязкостью с помощью тупикового

половолоконного фильтра (рис. 2.1). Со стороны внутренних каналов волокон создается разрежение, обеспечивающее постоянный перепад трансмембранного давления – движущую силу процесса очистки. Считаем, что пористые полволоконные мембраны обладают абсолютной задерживающей способностью по отношению к взвешенным частицам, при этом концентрация суспензии на входе в фильтр и ее температура остаются постоянными. Пренебрегаем диффузией частиц за пределами слоя поверхностных сил. При этом принимаем идеальное перемешивание суспензии в плоскости, перпендикулярной к потоку жидкости в связи с локальной неустойчивостью потока и наличием межволоконных вихрей [49]. Эффекты дисперсии частиц и стенок фильтра считаем пренебрежимо малыми.

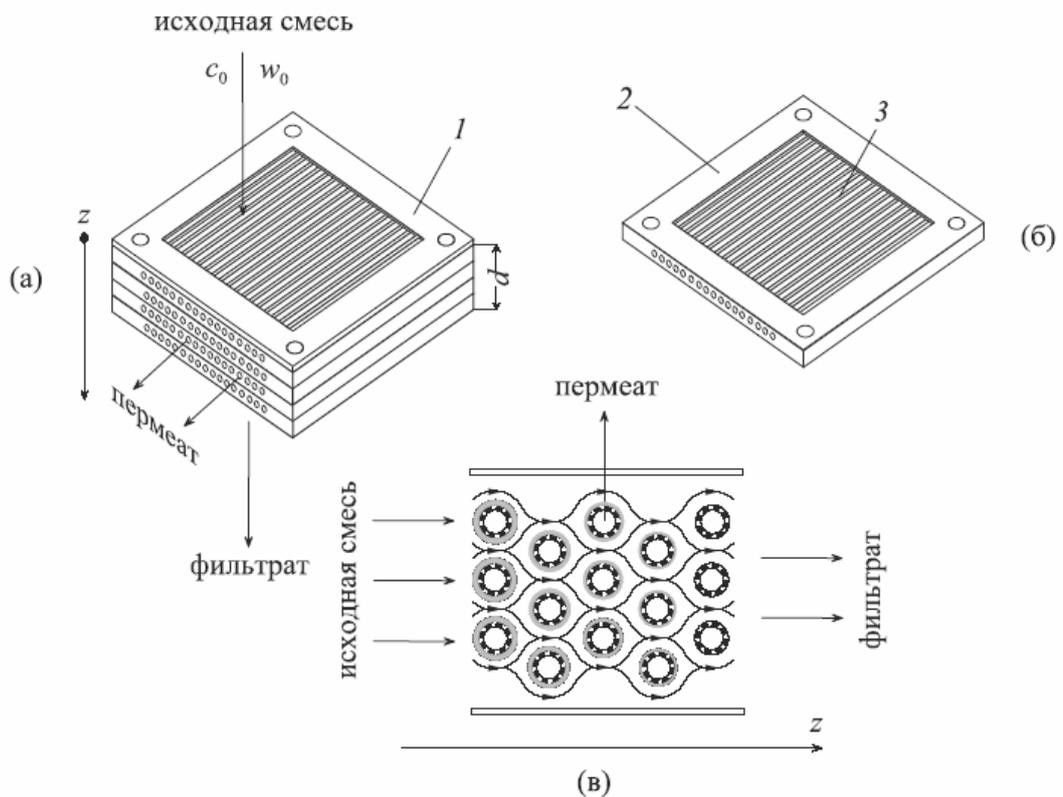


Рис. 2.1. Прямоугольный тупиковый картриджный фильтр: (а) картридж модулей с полволоконными мембранами (1, верхняя пластина), (б) отдельный модуль (2, перфорированная рама; 3, полволоконная мембрана), и (в) схема потоков (серые сплошные кольца – слои осадка; пористые кольца – полые волокна).

Дифференциальный закон сохранения массы частиц в полволоконном фильтре тогда записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (c w)}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.1)$$

где c - концентрация взвешенных частиц; t - время; z - координата; скорость жидкости w - скорость, усредненная по поперечному сечению всех межволоконных каналов на расстоянии z от входа в фильтр; $s = S_m / (S d)$, отношение внешней поверхности мембран к объему фильтра, занимаемому суспензией; Γ - удельная масса осадка на 1 м^2 наружной поверхности мембран; S_m - суммарная площадь наружной поверхности мембран; S - суммарная площадь поперечного сечения межволоконного пространства; d - общая глубина фильтра.

Проницаемость полволоконной мембраны можно описать с помощью закона Дарси:

$$V_p = \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)}, \quad (2.2)$$

где V_p - проницаемость; P - трансмембранное давление; μ - динамическая вязкость жидкости; $R_m = P / (\mu V_0)$ - сопротивление чистой мембраны; и r_c - удельное сопротивление осадка.

Уравнение неразрывности для жидкости принимает следующий вид:

$$\frac{\partial w}{\partial z} = -s V_p. \quad (2.3)$$

Интегрирование уравнения (2.3) по z приводит к

$$w = w_0 - \int_0^z s V_p dz, \quad (2.4)$$

где w_0 – зависящая от времени скорость подачи суспензии в фильтр

$$w_0 = \int_0^d s V_p dz. \quad (2.5)$$

В итоге уравнение неразрывности для жидкости в интегральной форме записываем в виде

$$w = \int_z^d s V_p dz. \quad (2.6)$$

Используем начальное условие чистого фильтра. Концентрацию суспензии на входе в фильтр принимаем постоянной:

$$c = c_0 \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (2.7)$$

$$c = 0, \Gamma = 0 \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (2.8)$$

Для того, чтобы замкнуть систему уравнений, необходимо выбрать конкретное выражение для скорости осаждения частиц в уравнении (2.1). Как было указано в книге Тьена [153]: «Этот выбор во многом произволен. В общем, наличие большего числа констант, т.е., феноменологических параметров, в выражении для скорости осаждения частиц позволяет лучше описать экспериментальные данные». Например, список различных выражений для описания скорости осаждения частиц в объемных фильтрах, приведенный в [153], содержит 9 различных формул.

Сначала рассмотрим классический механизм осадкообразования, часто используемый в моделях последовательных сопротивлений [162]:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = V_p c. \quad (2.9)$$

Как было показано в [15], классическая модель осаждения частиц приводит к равномерному концентрационному профилю практически во всем фильтре после того, как изначально чистая вода уже во многом вытеснена суспензией, что обычно занимает только несколько секунд. Это объясняет причину, по которой классический механизм осаждения частиц, предполагающий зависимость Γ в виде квадратного корня от времени, не может описать изменение профиля концентрации частиц вглубь фильтра, имеющее место в полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью [49, 56].

В общем случае уравнение скорости осаждения частиц для полволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью, т.е., для объемного фильтра с полупроницаемыми коллекторами частиц, можно записать как

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_1 (\psi_1, \Gamma) c - k_2 (\psi_2, \Gamma) \Gamma + k_3 V_p c, \quad (2.10)$$

где k_1 - коэффициент осаждения, k_2 - коэффициент возврата частиц из осадка, k_3 - константа, ψ_1, ψ_2 - векторы феноменологических параметров.

Первый член в правой части уравнения (2.10) заимствован из теорий объемной фильтрации [69, 153] и описывает поток частиц, осаждающихся на поверхности мембраны или на уже образовавшемся слое осадка. В случае броуновских (субмикронных) частиц, осаждение обычно происходит за счет броуновской диффузии и поверхностных (коллоидных) сил взаимодействия, таких как силы Ван-дер-Ваальса и двойного электрического слоя. В случае микронных частиц, осаждение обычно осуществляется за счет инерционных эффектов, перехвата, седиментации, электростатических и по-

верхностных сил. В общем случае коэффициент осаждения k_1 зависит от удельной массовой концентрации осадка Γ , что позволяет учесть эффект уже осажденных частиц на скорость осаждения взвешенных частиц [69, 153].

Второй член в правой части уравнения (2.10) заимствован из теорий объемной фильтрации [102, 153] и обратимой адсорбции [90, 137, 138] и описывает обратный поток частиц от поверхности мембраны или слоя осадка. Для броуновских частиц, возврат обычно вызван десорбцией частиц от поверхности коллектора. Несмотря на то, что ряд экспериментальных исследований показывает, что осаждение коллоидных частиц иногда бывает обратимым [96, 98-100], физические механизмы возврата коллоидных частиц пока не ясны [152]. В случае микронных частиц, возврат обычно вызван неблагоприятными гидродинамическими условиями (неустойчивостью потока) [31, 87]. Неблагоприятные поверхностные взаимодействия могут приводить к обратимому осаждению микробных клеток в проточной микрофильтрации [86]. В общем случае коэффициент возврата может быть переменным.

Последний член в уравнении (2.10) описывает увеличение скорости осаждения, вызванное проницаемостью мембран. Линейная зависимость скорости осаждения от произведения скорости пермеата на концентрацию частиц выбрана таким образом, потому что классическое уравнение осадкообразования, соответствующее $k_1 = 0$, $k_2 = 0$, $k_3 = 1$, позволяет описать падение проницаемости для ряда поверхностных фильтрационных экспериментов без аксиального потока [86, 162].

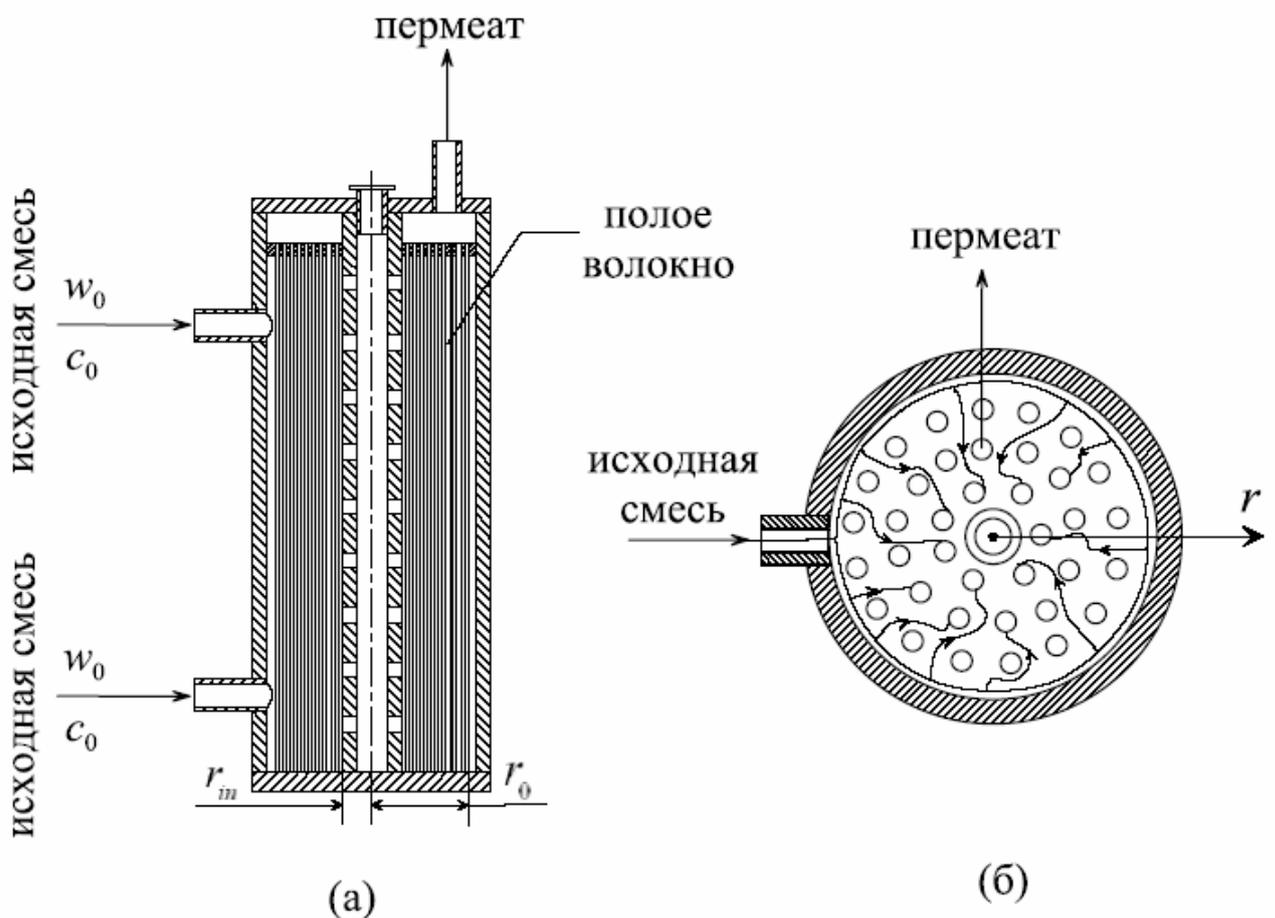


Рис. 2.2. Радиальный тупиковый полуволоконный мембранный фильтр с наружной фильтрующей поверхностью: (а) схема потоков в вертикальном сечении, (б) схема потоков в горизонтальном сечении.

Систему уравнений (2.1), (2.2), (2.6)–(2.8), (2.10) можно использовать для прямоугольных картриджных фильтров (рис. 2.1) и радиальных фильтров (рис. 2.2), как в корпусном так и бескорпусном (внутри биореактора) исполнении. В случае прямоугольного фильтра z соответствует расстоянию от входной плоскости фильтра. В случае радиального фильтра можно показать с помощью уравнений (2.1) и (2.6), что текущий радиус r связан с эффективной координатой z соотношением

$$z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}, \quad (2.11)$$

где r_0 - внешний радиус пучка полых волокон.

Закон сохранения массы для радиального фильтра записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (2.12)$$

Уравнение неразрывности в этом случае принимает форму

$$\frac{dw}{dr} + \frac{w}{r} = s V_p. \quad (2.13)$$

Производя интегрирование уравнения (2.13) по r , получаем

$$w = \frac{w_0 r_0}{r} \left[1 - \frac{1}{w_0 r_0} \int_r^{r_0} s V_p r dr \right], \quad (2.14)$$

где

$$w_0 = \frac{1}{r_0} \int_{r_{in}}^{r_0} s V_p r dr. \quad (2.15)$$

Уравнение (2.14) можно записать как

$$w = \frac{1}{r} \int_{r_{in}}^r s V_p r dr. \quad (2.16)$$

Тогда

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[c \int_{r_{in}}^r s V_p r dr \right]. \quad (2.17)$$

После введения новой переменной $z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}$ и ее подстановки в правую часть уравнения (2.17) получаем

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left[c \int_z^d s V_p dz \right].$$

Таким образом уравнение (2.12) с новой переменной z преобразуется к уравнению (2.1).

Переход к новой переменной z в (2.15) приводит к

$$w_0 = \int_0^d s V_p dz ,$$

где

$$d = \frac{r_0^2 - r_{in}^2}{2r_0} ,$$

что идентично уравнению (2.5).

В отличие от традиционных моделей объемной фильтрации и хроматографического разделения, в которых скорость движения жидкости постоянна, в исследуемом процессе скорость течения суспензии уменьшается по мере прохождения жидкости в глубь фильтра из-за отсоса чистой воды через полволоконные мембраны, распределенные по всему пространству фильтра. Эта особенность массопереноса в полволоконном фильтре с наружной фильтрующей поверхностью приводит к нелинейному интегро-дифференциальному уравнению. Физически это уравнение описывает комбинацию двух одновременных процессов: (1) отсос чистой воды через полупроницаемую мембранную поверхность и (2) захват частиц этой же поверхностью. Процессы, описываемые этим уравнением, могут иметь место в биологических и химических мембранных реакторах, в которых распределенный по всему объему аппарата отсос одного из компонентов используется для поддержания определенной скорости реакции.

Характеристиками полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью, представляющими интерес для технолога, являются s , Γ , скорость потока пермеата (производительность) в случае постоянного давления и трансмембранное давление в случае постоянной производительности.

В случае «тупикового» фильтра, производительность равна скорости подачи исходной суспензии на входе в аппарат. Так как поперечное сечение фильтра остается постоянным, удобно ввести в рассмотрение линейную скорость пермеата V , определяемую как объемный поток пермеата на 1 м^2 наружной поверхности мембран. Тогда имеем

$$V S_m = w_0 S. \quad (2.18)$$

Используя уравнения (2.2) и (2.5), получаем

$$V = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)} dz. \quad (2.19)$$

Поделив обе части уравнения (2.19) на $V_0 = P / (\mu R_m)$, приходим к

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (2.20)$$

где $\chi_1 = r_c / R_m$.

Выражение (2.20) определяет основную характеристику «тупикового» фильтра с постоянным трансмембранным давлением, учитывающую изменение локальной скорости пермеата с расстоянием от входа аппарат.

Рассмотрим случай, когда скорость пермеата V постоянна. Предполагая, что P имеет одинаковое значение во всей области фильтра в определенный момент времени, уравнение (2.19) преобразуется к виду

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right)^{-1}, \quad (2.21)$$

где $P_0 = \mu R_m V$ - начальное значение трансмембранного давления.

2.2. Решения для случая постоянного трансмембранного давления

Рассмотрим линеаризированную форму общего уравнения (2.10), которая сохраняет основные свойства выражения (2.10):

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma, \quad (2.22)$$

где β и α - феноменологические (усредненные) константы. Первый член в правой части уравнения (2.22) описывает поток осаждаемых частиц. Второй член учитывает эффекты уменьшения скорости осаждения и возможного возврата частиц, вызванных ростом слоя осадка на поверхности мембран. Математически уравнение (2.22) имеет форму линейного уравнения обратимой адсорбции, в котором β соответствует способности мембран захватывать взвешенные частицы. В связи с этим, используя аналогию с теориями адсорбции и объемной фильтрации, β будем называть коэффициентом адсорбции (осаждения), а α - коэффициентом пептизации (возврата).

Задачу (2.1), (2.2), (2.6)-(2.8), (2.22) с помощью простых математических преобразований можно привести к виду

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + \alpha \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + s V_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \int_z^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right) = -s \beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.23)$$

$$\Gamma = \beta c_0 (1 - \exp[-\alpha t]) / \alpha \quad \text{при } z = 0, t > 0, \quad (2.24)$$

$$\Gamma = 0, \quad \partial \Gamma / \partial t = 0 \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (2.25)$$

Концентрацию c и усредненную по глубине фильтра скорость пермеата V можно рассчитать с помощью формул (2.22) и (2.20), соответственно.

Задача (2.23) – (2.25) в безразмерном виде записывается как

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + (1 + N_\alpha) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma \right) \times \int_Z^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma} \right) = 0, \quad (2.26)$$

$$\gamma = (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0, \quad (2.27)$$

$$\gamma = 0, \quad \partial \gamma / \partial \tau = 0 \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0, \quad (2.28)$$

где

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

Данная нелинейная задача не имеет точного аналитического решения. Ее прямое численное решение осложнено в связи с наличием интеграла в третьем члене уравнения (2.26). Поэтому ниже предложено преобразовать интегро-дифференциальное уравнение (2.26) к дифференциальному уравнению для функции с двумя независимыми переменными.

2.2.1. Численное решение

С помощью введения новой функции $v = \int_Z^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}$, которая представляет собой скорость потока пермеата из объема фильтра между координатой Z и конечной стенкой фильтра с координатой «единица», получаем:

$$\begin{aligned}
& -2v \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial \tau} + v \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^3 v}{\partial z^2 \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^3 v}{\partial z \partial \tau^2} + \\
& + N_\alpha v \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial \tau} + \\
& + N_\beta (1 + N_\alpha) \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^2 v}{\partial z \partial \tau} - 2N_\beta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z \partial \tau} \right)^2 - \\
& - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^3 - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^4 = 0
\end{aligned} \tag{2.29}$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned}
v(0, z) &= 1 - z, \quad \frac{\partial v(0, z)}{\partial \tau} = 0, \\
\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial z} &= - \frac{1}{1 + N_\chi (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha}, \\
v(\tau, 1) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

После перехода к системе уравнений с производной по времени первого порядка имеем

$$u = \partial v / \partial \tau, \tag{2.31}$$

$$\begin{aligned}
& -2v \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \frac{\partial u}{\partial z} + v \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial \tau} + \\
& + N_\alpha v \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \frac{\partial u}{\partial z} + \\
& + N_\beta (1 + N_\alpha) \frac{\partial v}{\partial z} \frac{\partial u}{\partial z} - 2N_\beta \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 - \\
& - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^3 - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^4 = 0
\end{aligned} \tag{2.32}$$

$$\begin{aligned}
v(0, z) &= 1 - z, \quad u(0, z) = 0, \\
\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial z} &= - \frac{1}{1 + N_\chi (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha}, \\
v(\tau, 1) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Задачу (2.31)–(2.33) можно решить с помощью обобщенной неявной схемы Кранка–Николсона с приближениями второго порядка для производных по координате и времени, алгоритм которой встроен в математический пакет программ Maple 9.5. Для функции $f = (u, v)$, конечно-разностные приближения с постоянными шагами по времени k и координате h записываются в виде

$$\hat{f} = \frac{f_i^{n+1} + f_i^n}{2}, \quad \frac{\partial \hat{f}}{\partial Z} = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{2h} + \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2h} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial Z^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - 2f_i^{n+1} + f_{i-1}^{n+1}}{h^2} + \frac{f_{i+1}^n - 2f_i^n + f_{i-1}^n}{h^2} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial \tau \partial Z} = \frac{1}{k} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{2h} - \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2h} \right),$$

где $i = 1..H$ – координатный индекс, а n – временной индекс.

Для того, чтобы определить функцию v в момент времени $(n + 1) k$, будем использовать следующую систему нелинейных уравнений, решаемую методом Ньютона:

$$\frac{-v_3^{n+1} + 4v_2^{n+1} - 3v_1^{n+1}}{2h} = - \frac{1}{1 + N_\chi \left(1 - \exp[-N_\alpha (n + 1) k] \right) / N_\alpha},$$

$$-\frac{u_i^{n+1}}{2} + \frac{v_i^{n+1}}{k} - \frac{u_i^n}{2} - \frac{v_i^n}{k} = 0, \quad i = 1..H,$$

$$-2v \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial Z^2} \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} + v \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial Z^2} + N_\beta \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial Z \partial \tau} + N_\alpha \hat{v} \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial Z^2} +$$

$$+ \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} + N_\beta (1 + N_\alpha) \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} - 2N_\beta \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} \right)^2 -$$

$$-N_\alpha \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^3 - N_\alpha \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^4 = 0$$

$$i = 2..H - 1,$$

$$v_H^{n+1} = 0.$$

Теоретическое исследование сходимости конечно-разностных схем для нелинейных нестационарных задач, таких как (2.31) – (2.33), сопряжено с большими трудностями. Во-первых, это связано с тем, что общая теория исследования погрешности, устойчивости и сходимости линейных разностных схем не может быть в общем случае применена к нелинейным схемам [26]. Во-вторых, возникает необходимость исследования сходимости метода Ньютона. В связи с этим сходимость разностной схемы может быть оценена путем сравнения с аналитическими решениями для частных случаев и/или имеющимися экспериментальными кривыми. Оценку погрешности можно провести с помощью сеток альтернативного шага.

Для режима с постоянным давлением, искомая безразмерная усредненная по глубине фильтра скорость пермеата V / V_0 вычисляется как функция v в точке $Z = 0$.

2.2.2. Приближенное решение

Применим обобщенный метод осреднения переменного параметра, представленный в главе 1.

Уравнения (2.1), (2.2), (2.6)–(2.8), (2.22) для случая, когда $V_p = \langle V_p \rangle = \text{Const}$ и $w = w_0 - s \langle V_p \rangle z$, где $w_0 = s \langle V_p \rangle d$, можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial q_c}{\partial t} + w_0 \frac{\partial q_c}{\partial x} = -s \frac{\partial q_\gamma}{\partial t}, \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial q_\gamma}{\partial t} = \beta q_c - \alpha q_\gamma, \quad (2.35)$$

$$q_c = c_0 w_0 ; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.36)$$

$$q_c = 0, \quad q_\gamma = 0; \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.37)$$

где

$$q_c = c \left(w_0 - s \langle V_p \rangle z \right), \quad q_\gamma = \Gamma \left(w_0 - s \langle V_p \rangle z \right), \\ x = -d \ln \left(1 - \frac{z}{d} \right).$$

Задача (2.34) - (2.37) может быть сведена к соотношению

$$q_\gamma(t, x) = \beta \int_0^t \exp[-\alpha(t - t_1)] q_c(t, x) dt_1 \quad (2.38)$$

для функции $q_\gamma(t, x)$ и следующему гиперболическому дифференциальному уравнению для $q_c(t, x)$ с соответствующими начальными и граничными условиями

$$\frac{\partial^2 q_c}{\partial t^2} + w_0 \frac{\partial^2 q_c}{\partial t \partial x} + (\alpha + s \beta) \frac{\partial q_c}{\partial t} + \alpha w_0 \frac{\partial q_c}{\partial x} = 0, \quad (2.39)$$

$$q_c = c_0 w_0 \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.40)$$

$$q_c = 0, \quad \frac{\partial q_c}{\partial t} = 0 \quad \text{при } t = 0, x > 0. \quad (2.41)$$

Аналогично [90], с помощью преобразования Лапласа получаем решение задачи (2.39) - (2.41):

$$\text{При } t < \frac{x}{w_0}$$

$$c = 0. \quad (2.42)$$

$$\text{При } t > \frac{x}{w_0}$$

$$\begin{aligned}
q_c &= c_0 w_0 \exp \left[-\alpha \left(t - \frac{x}{w_0} \right) - \frac{s \beta x}{w_0} \right] \times \\
&\times I_0 \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] + \\
&+ \alpha \exp \left[-\frac{s \beta x}{w_0} \right] \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp [-\alpha t_1] I_0 \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}} \right] dt_1
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Представляя модифицированную функцию Бесселя нулевого порядка под интегралом в виде степенного ряда, вычисляя этот интеграл и преобразуя полученный ряд так, чтобы использовать модифицированную функцию Бесселя порядка m , мы приходим к следующим формулам для $Q_c = q_c / (c_0 w_0)$ [27]:

При $\tau < N_\beta^* X$

$$Q_c = 0, \tag{2.44}$$

При $\tau > N_\beta^* X$

$$\begin{aligned}
Q_c &= \exp \left[-N_\alpha \tau - N_\beta^* X + N_\alpha N_\beta^* X \right] \times \\
&\times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2 \sqrt{N_\alpha N_\beta^* X (\tau - N_\beta^* X)} \right] \left(\frac{N_\alpha (\tau - N_\beta^* X)}{N_\beta^* X} \right)^{\frac{m}{2}},
\end{aligned} \tag{2.45}$$

где $\tau = s \beta t$, $N_\alpha = \frac{\alpha}{s \beta}$, $N_\beta^* = \frac{\beta}{\langle V_p \rangle}$, $X = \frac{x}{d}$.

Деление на ноль в (2.45), которое может иметь место при $X = 0$, легко можно избежать путем представления I_m в виде степенного ряда и простейших преобразований его членов.

Переходя к безразмерной концентрации $C = c / c_0$, получаем конечное выражение для C :

При $\tau < N_\beta^* X$

$$C = 0, \quad (2.46)$$

При $\tau > N_{\beta}^* X$

$$C = \frac{Q_c}{W} = \exp \left[X - N_{\alpha} \tau - N_{\beta}^* X + N_{\alpha} N_{\beta}^* X \right] \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}^* X (\tau - N_{\beta}^* X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha} (\tau - N_{\beta}^* X)}{N_{\beta}^* X} \right)^{\frac{m}{2}} \quad (2.47)$$

где $W = \frac{w}{w_0} = 1 - \frac{z}{d} = \exp [-X]$.

Используя формулы (2.38), (2.44) – (2.45) и выражение для безразмерной удельной массовой концентрации осаждаемых частиц $\gamma = \frac{\Gamma}{c_0 / s}$, получаем:

При $\tau < N_{\beta}^* X$

$$\gamma = 0. \quad (2.48)$$

При $\tau > N_{\beta}^* X$

$$\gamma = \exp \left[X - N_{\alpha} \tau - N_{\beta}^* X + N_{\alpha} N_{\beta}^* X \right] \times \\ \int_{N_{\beta}^* X}^{\tau} \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}^* X (\tau_1 - N_{\beta}^* X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha} (\tau_1 - N_{\beta}^* X)}{N_{\beta}^* X} \right)^{\frac{m}{2}} d\tau_1 \quad (2.49)$$

С помощью формулы

$$\int_{N_{\beta}^* X}^{\tau} \sum_{m=i}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}^* X (\tau_1 - N_{\beta}^* X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha} (\tau_1 - N_{\beta}^* X)}{N_{\beta}^* X} \right)^{\frac{m}{2}} d\tau_1 = \\ = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{m=i+1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}^* X (\tau - N_{\beta}^* X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha} (\tau - N_{\beta}^* X)}{N_{\beta}^* X} \right)^{\frac{m}{2}}, \quad (2.50)$$

которая была выведена путем представления I_m в виде степенного ряда для целых значений i с последующим вычисле-

нием интеграла, получаем выражение для расчета γ при $\tau > N_\beta^* X$:

$$\gamma = \frac{1}{N_\alpha} \exp \left[X - N_\alpha \tau - N_\beta^* X + N_\alpha N_\beta^* X \right] \times$$

$$\times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_\alpha N_\beta^* X (\tau - N_\beta^* X)} \right] \left(\frac{N_\alpha (\tau - N_\beta^* X)}{N_\beta^* X} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.51)$$

Докажем сходимость рядов, присутствующих в выражениях (2.47) и (2.51). Используя определение производящей функции для модифицированной функции Бесселя I_m и свойство четности I_m относительно порядка [27], получаем:

$$\sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_\alpha N_\beta^* X (\tau - N_\beta^* X)} \right] \left(\frac{N_\alpha (\tau - N_\beta^* X)}{N_\beta^* X} \right)^{\frac{m}{2}} =$$

$$\exp \left[N_\alpha (\tau - N_\beta^* X) + N_\beta^* X \right] - I_0 \left[2\sqrt{N_\alpha N_\beta^* X (\tau - N_\beta^* X)} \right] -$$

$$- \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_\alpha N_\beta^* X (\tau - N_\beta^* X)} \right] \left(\frac{N_\beta^* X}{N_\alpha (\tau - N_\beta^* X)} \right)^{\frac{m}{2}} \quad (2.52)$$

Тогда очевидно, что $C < \exp[X]$ и $\gamma < \frac{\exp[X]}{N_\alpha}$, так как значения рядов в выражениях (2.47) и (2.51) меньше $\exp \left[N_\alpha (\tau - N_\beta^* X) + N_\beta^* X \right]$, которое необходимо для того, чтобы компенсировать падение экспоненты в выражениях для C и γ .

Рассмотрим поведение этих рядов при $\tau \rightarrow \infty$. Очевидно, что ряд в правой части уравнения (2.52) становится пренебрежимо мал, а следовательно $C \rightarrow \exp[X]$. Модифицированная функция Бесселя нулевого порядка растет медленнее экспоненты с увеличением τ , так как имеет квадрат факториала в знаменателе при представлении ее в виде ряда,

следовательно $\gamma \rightarrow \frac{\exp[X]}{N_\alpha}$. Таким образом сходимость рядов в выражениях (2.47) и (2.51) доказана.

Достоверность выражений (2.46), (2.47) и (2.48), (2.51) была проверена путем их прямой подстановки в исходную задачу.

В случае необратимого осаждения, $N_\alpha = 0$, выражения (2.46) - (2.47) и (2.48), (2.51) преобразуются к виду

При $\tau < N_\beta^* X$

$$C = 0. \quad (2.53)$$

При $\tau > N_\beta^* X$

$$C = \exp[X - N_\beta^* X]. \quad (2.54)$$

При $\tau < N_\beta^* X$

$$\gamma = 0. \quad (2.55)$$

При $\tau > N_\beta^* X$

$$\gamma = (\tau - N_\beta^* X) \times \exp[X - N_\beta^* X]. \quad (2.56)$$

Рассмотрим два различных подхода для определения $\langle v_p \rangle = \langle v_p \rangle / V_0$: (1) осреднение самой скорости пермеата и (2) осреднение удельной массовой концентрации осадка и ее использование для нахождения $\langle v_p \rangle$.

В первом случае,

$$\langle v_p \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \int_0^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma(Z, \tau_1)} dZ d\tau_1, \quad (2.57)$$

где $Z = 1 - \exp(-X)$.

Во втором случае, $\langle v_p \rangle$ определяем как

$$\langle v_p \rangle = (1 + N_\chi \langle \gamma \rangle)^{-1}, \quad (2.58)$$

где

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \int_0^1 \gamma(Z, \tau_1) dZ d\tau_1.$$

В формулах (2.44)–(2.56), $N_{\beta}^* = N_{\beta} / \langle v_p \rangle$.

Итеративный алгоритм для нахождения $\langle v_p \rangle$ записывается в виде:

ПУСТЬ T_w – заданное время работы фильтра, $v_{(i)}^*$ – усредненное значение безразмерной скорости пермеата $\langle v \rangle$ на i -ой итерации, ε_v – заданная максимальная относительная разность между двумя последовательными значениями $\langle v_p \rangle$.

ШАГ 1. $t := T_w$, $v_{(0)}^* := 1$ (задать время t и начальное значение для $\langle v_p \rangle$).

ШАГ 2. ЕСЛИ $i > 0$ И $(v_{(i+1)}^* - v_{(i)}^*) / v_{(i)}^* < \varepsilon_v$, ТОГДА ЗАВЕРШИТЬ ПРОГРАММУ (выполнять последующие шаги до тех пор, пока разность между двумя последовательными значениями $\langle v_p \rangle$ не станет меньше ε_v).

ШАГ 3. ВЫЧИСЛИТЬ $v_{(i+1)}^*$ по формуле (2.57) или (2.58), в зависимости от методики осреднения, используя значение γ , определенное при $v_{(i)}^*$.

ШАГ 4. ЕСЛИ $i > 1$, ТО $v_{(i+1)}^* := (v_{(i+1)}^* + v_{(i)}^*) / 2$ (ускорение сходимости).

ШАГ 5. ПЕРЕЙТИ К ШАГУ 2.

Проиллюстрируем на этом примере основную идею обобщенного метода осреднения переменного параметра. Для этого вначале рассмотрим упрощенную версию алгоритма, которая использует значения не только в конечных точках интервалов.

Сравнение приближенных решений с численным решением (2.29)–(2.30) для безразмерной производительности, определяемой с помощью уравнения (2.20), показано на рис. 2.3. Видно, что итеративный алгоритм с усреднением удельной массовой концентрацией частиц в осадке (штрихпунктирная линия) приводит к значительно завышенным значениям производительности. Это связано с тем фактом, что толщина слоя осадка в этом случае принимается равномерной, что приводит к значительно меньшему среднему значению скорости пермеата. Как было показано в [116], чем меньше скорость пермеата, которая прямо пропорциональна трансмембранному давлению, тем медленнее падение безразмерной производительности.

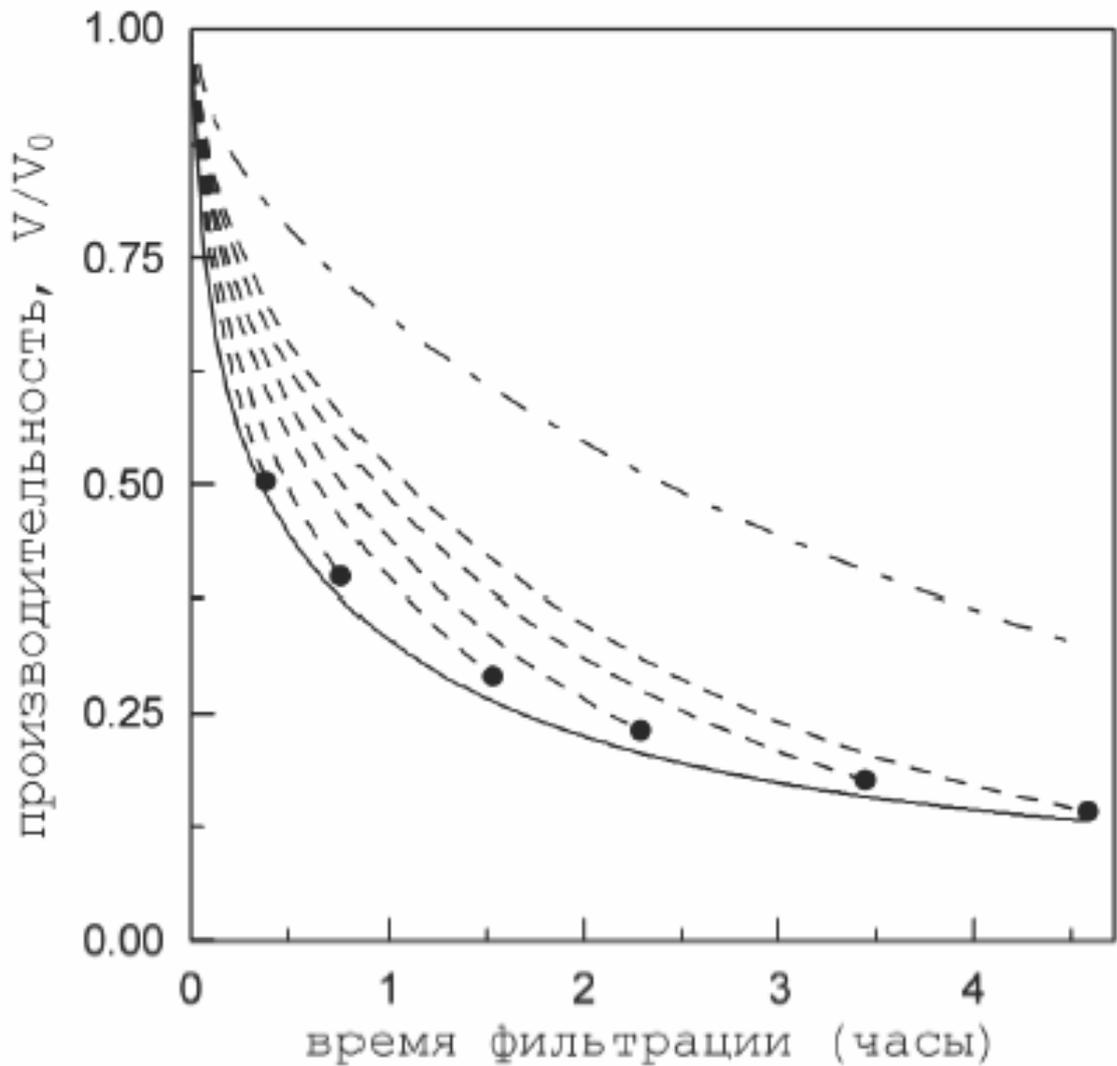


Рис. 2.3. Падение производительности со временем: штрих-пунктирная линия – итеративный алгоритм с усредненным значением удельной массовой концентрации частиц в осадке; пунктирная линия – итеративный алгоритм с усреднением проницаемости; сплошная линия – численное решение ($N_\beta = 2.6$, $N_\chi = 0.0072$, $s\beta = 0.7 \text{ s}^{-1}$, $N_\alpha = 0.0006$).

Также видно из рис. 2.3, что усреднение скорости пермеата может привести к ошибке до 50% в случае, когда кривая рассчитывается для большого интервала времени. Это различие вызвано тем фактом, что поток концентрации в межволоконном пространстве, т.е., второй член в уравнении (2.1), сильно зависит от скорости пермеата во время всего рабочего цикла фильтра. Эта значительная ошибка в приближенном решении с усреднением скорости пермеата по глубине

фильтра и времени не позволяет использовать данное решение для количественных оценок. В то же самое время, данное решение может быть использовано, если мы рассчитаем несколько кривых для меньших интервалов усреднения и будем использовать их значения на концах этих интервалов (точки на рис. 2.3), которые отклоняются от численной кривой не более, чем на 12%, для построения новой кривой. В последнем случае, сходимость итеративной процедуры может быть ускорена путем использования $\langle v_p \rangle$, рассчитанной для меньших интервалов времени, в качестве исходного значения при расчете для следующего по величине интервала. Именно на использовании значений в конечных точках интервалов и построена основная идея обобщенного метода осреднения переменного параметра. Для интерполяции $\langle v_p \rangle$ по трем точкам использовали уравнение (1.19).

Относительно небольшая погрешность при расчете производительности по приближенному методу в конце рабочего интервала времени по сравнению с численным расчетом связана с поведением мгновенной проницаемости мембран. В начальный момент времени в численной задаче значение проницаемости, а, следовательно, и производительности, выше, чем ее среднее значение, принятое в приближенном аналитическом решении. В области промежуточных значений времени на рассматриваемом интервале, текущее значение проницаемости в численной задаче становится близким к ее средней величине. В конце же интервала, проницаемость в численной задаче становится меньше средней. Таким образом, происходит компенсация ошибок, и относительная погрешность приближенного метода оказывается относительно небольшой.

2.2.3. Приближенное решение при $\alpha = 0$

При $\alpha = 0$, постоянном значении β и переходе к задаче для Γ уравнение (2.23) с учетом (2.24) и (2.25) преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + s V_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \times \int_z^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma} dz \right) = -s \beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (2.59)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями

$$\Gamma(0, z) = 0, \quad \frac{\partial \Gamma(0, z)}{\partial t} = 0, \quad \Gamma(t, 0) = c_0 \beta t. \quad (2.60)$$

Запишем задачу (2.59) - (2.60) в безразмерном виде

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times \int_Z^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \right) = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (2.61)$$

$$\gamma(0, Z) = 0, \quad \frac{\partial \gamma(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad \gamma(\tau, 0) = \tau, \quad (2.62)$$

где

$$\tau = s\beta t, \quad Z = \frac{z}{d}, \quad \gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma, \quad N_\chi = \chi_1 \frac{c_0}{s}, \quad N_\beta = \frac{\beta}{V_0}.$$

Исходя из анализа кривых производительности, полученных путем численного решения (2.29) и (2.30), предлагаем аппроксимацию, приближенно описывающую изменение проницаемости во времени:

$$\int_Z^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \approx \frac{1 - Z}{(1 + N_\chi \tau)^\omega}, \quad 0 \leq \omega < 1. \quad (2.63)$$

Таким образом можно уйти от допущения о постоянстве проницаемости мембран во времени при расчете профиля удельной массовой концентрации осадка.

Теперь после введения функции $y = \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times (1 - Z)$ и пере-

менной $X = -\ln(1 - Z)$ получаем

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{1}{N_{\beta} (1 + N_{\chi} \tau)^{\omega}} \frac{\partial y}{\partial X} + y = 0, \quad (2.64)$$

$$y(0, X) = 0, \quad y(\tau, 0) = 1. \quad (2.65)$$

Общее решение этой задачи имеет следующий вид (5)

$$y = F \left(X - \frac{(1 + N_{\chi} \tau)^{1-\omega}}{N_{\beta} N_{\chi} (1 - \omega)} \right) \exp[-\tau], \quad (2.66)$$

где F - произвольная функция.

Нетрудно показать, что единственное решение, которое удовлетворяет условиям (2.65) и вырождается в

$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times (1 - Z)$, где γ определяется выражениями (2.55) и

(2.56), при $\omega = 0$ записывается в виде:

$$\text{При } X > \frac{(1 + N_{\chi} \tau)^{1-\omega} - 1}{N_{\beta} N_{\chi} (1 - \omega)} \\ y = 0. \quad (2.67)$$

$$\text{При } X < \frac{(1 + N_{\chi} \tau)^{1-\omega} - 1}{N_{\beta} N_{\chi} (1 - \omega)} \\ y = \\ = \exp \left\{ -\tau + \frac{1}{N_{\chi}} \left(-1 + \left\{ -N_{\beta} N_{\chi} (1 - \omega) X + (1 + N_{\chi} \tau)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right) \right\} \quad (2.68)$$

После возвращения к функции γ , получаем

$$\text{При } X > \frac{(1 + N_{\chi} \tau)^{1-\omega} - 1}{N_{\beta} N_{\chi} (1 - \omega)} \\ \gamma = 0. \quad (2.69)$$

$$\text{При } X < \frac{(1 + N_\chi \tau)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1 - \omega)}$$

$$\gamma = \exp \left[X - \frac{1}{N_\chi} \right] \times$$

$$\times \int_0^{\tau - \tau_0} \exp \left\{ -\tau + \frac{1}{N_\chi} \left\{ -N_\beta N_\chi (1 - \omega) X + (1 + N_\chi \tau)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right\} d\tau \quad . (2.70)$$

$$\text{Здесь } \tau_0 = \frac{1}{N_\chi} \left\{ (1 + X N_\chi (1 - \omega))^{\frac{1}{1-\omega}} - 1 \right\} . \text{ Выражения для}$$

расчета ω можно найти в виде функций безразмерных параметров путем сравнения с численным решением (2.29)–(2.30) при $N_\alpha = 0$, где экспоненциальный член $\exp[-N_\alpha \tau]$ в граничном условии представляется в виде степенных рядов для разрешения неопределенности $0/0$. Выражения, полученные для практически значимых диапазонов $N_\chi = 0.001 \div 0.1$ и $N_\beta = 0.25 \div 10$, при которых максимальная ошибка приближенного решения по сравнению с численным меньше чем 10%, имеют следующий вид:

При $0.25 \leq N_\beta < 1$,

$$\omega = (0.7074 - 0.0841 \ln [N_\chi]) \times (-0.548 N_\beta + 1.05) . \quad (2.71)$$

При $1 \leq N_\beta \leq 10$,

$$\omega = (0.4018 - 0.0574 \ln [N_\chi]) / (N_\beta + 0.16) . \quad (2.72)$$

2.3. Приближенное решение для случая постоянной производительности

Легко показать, что в этом случае уравнение (2.6) преобразуется к виду

$$w = s V_0 \left(\frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right)^{-1} \int_z^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}. \quad (2.73)$$

Используя выражение (2.22), получаем следующее интегро-дифференциальное уравнение для Γ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + \alpha \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + s V_0 \left(\frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right)^{-1} \times \\ \times \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \int_z^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right) = -s \beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Уравнение (2.74) нельзя преобразовать к дифференциальному уравнению в частных производных тем же способом, с помощью которого было выведено уравнение (2.29). В то же самое время, можно получить достаточно простое приближенное решение с небольшой погрешностью. Для этого, необходимо принять, что проницаемость V_p не зависит от координаты вглубь фильтра. Данное предположение выглядит вполне оправданным для режима с постоянным давлением. В этом случае можно использовать выражения (2.44)–(2.56) при $\langle V_p \rangle = V_0$. Соответствующие кривые для трансмембранного давления P можно рассчитать с помощью формулы (2.21).

2.4. Сравнение с экспериментальными данными

Для верификации разработанной теоретической модели использовали экспериментальные данные, полученные на тупиковых микро- и ультрафильтрационных полуволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью при постоянном давлении и переменной скорости пермеата [38, 93].

Работу бескорпусного микрофильтрационного аппарата STERAPOR-S (рис. 2.4) производства Mitsubishi Rayon

Engineering Co., погруженного в реакционный сосуд биореактора, изучали в ходе пилотного эксперимента по стабилизации и извлечению воды из промышленных стоков [38]. Использовали полуволоконный фильтр с наружной фильтрующей поверхностью с площадью фильтрующей поверхности полиэтиленовых мембран 0.3 м^2 , длиной 0.32 м и размером пор 0.1 мкм . Обезвоживание производили путем создания разрежения через стенки полых волокон. Для краткосрочных экспериментов с активированным илом, поступающим из традиционного комплекса по очистке сточных вод, использовали четыре разрежения: 20 , 40 , 60 и 80 кПа . На разрежении 80 кПа отмечали заметное влияние на производительность сжимаемости осадка. Начальная скорость пермеата при разрежении внутри волокон 20 кПа составляла $2.76 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ при исходной концентрации взвешенных веществ, равной 4.47 кг/м^3 . Погрешность измерения производительности не превышала 2% . Качество очистки контролировали с помощью замеров параметра химического поглощения кислорода, концентрации взвешенных твердых веществ и концентрации летучих взвешенных твердых веществ. После замеров при одном значении разрежения мембранный модуль очищали от осадка путем продувки воздухом и промывки дистиллированной водой. Целью этих экспериментов было определить гидравлические характеристики мембран и наилучшие условия для стабильной долгосрочной работы реактора.

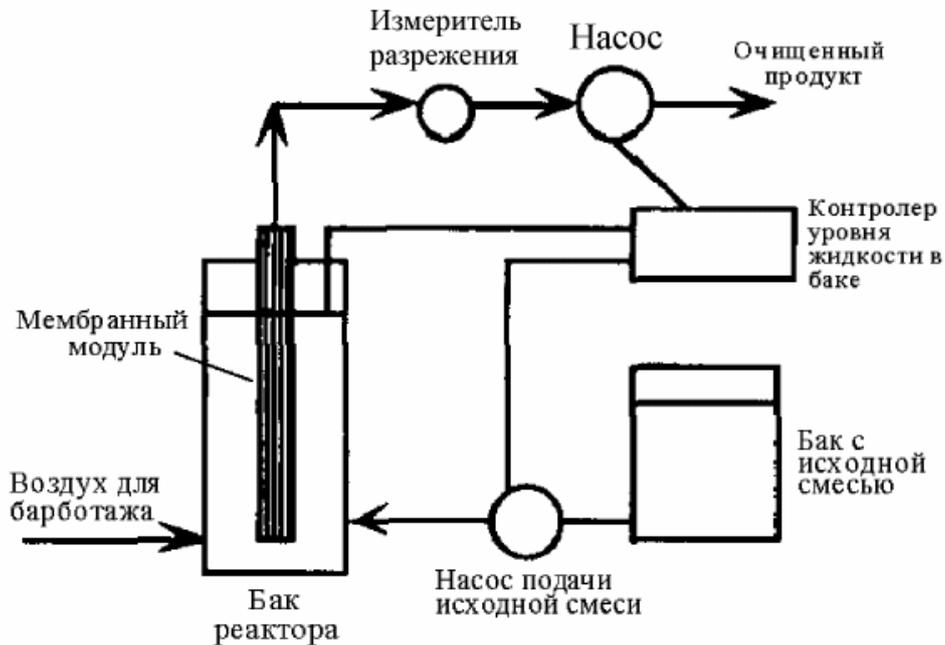


Рис. 2.4. Схема проведения эксперимента.

Для обработки экспериментальных данных использовали численное решение (2.29)–(2.30), решение уравнения (2.9) (традиционное осадкообразование на поверхности)

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4kt}} \quad (2.75)$$

и эмпирическую формулу

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{1 + a_1 N_\alpha^{0.5} (s V_0 t)^{a_2}}, \quad (2.76)$$

где $a_1 > 0$ и $0 < a_2 < 1$ – параметры, зависящие от N_α и N_β , которая была подобрана из соображений наилучшей сходимости с численным решением.

На рис. 2.5 – 2.7 показана аппроксимация экспериментальных данных, показывающих величину падения производительности фильтра со временем, с помощью численного решения и формул (2.75) и (2.76). Как в численном решении, так и в формулах (2.75) и (2.76), значения основных коэф-

фициентов и безразмерных чисел определялись эмпирически, причем эмпирические значения подбирались так, чтобы наилучшим образом отразить характер формы расчетных кривых, полученных по разным формулам, и обеспечить объективное сопоставление с формой экспериментальной кривой. Аппроксимация экспериментальных кривых с помощью численного решения и формулы (2.76) осуществлялась путем подбора коэффициентов, соответствующих наименьшему отклонению кинетической кривой от экспериментальных точек. В случае традиционного метода применяли общепринятую методику, в рамках которой строили зависимость времени процесса, деленного на объем пермеата, от объема пермеата, аппроксимировали экспериментальные точки с помощью прямой линии, после чего путем аналитического перехода к зависимости производительности от времени находили эмпирическое значение коэффициента перед t в формуле (2.75). Все эмпирические коэффициенты определяли только для опыта с разрежением 20 кПа. Для разрежений 40 и 60 кПа значения коэффициентов, зависящих от начальной проницаемости (пропорциональной величине разрежения), пересчитывали на новую проницаемость согласно их известным зависимостям от проницаемости мембран, после чего строили расчетные кривые. Этим оценивали способность формулы или метода правильно предсказать зависимость падения производительности фильтра от времени при разных значениях разрежения.

Видно, что кривая, найденная численным методом идет практически точно по экспериментальным точкам во всем диапазоне времени эксперимента при всех трех разрежениях. В то же время расчетная кривая, представляющая традиционный механизм – формулу (2.75), близка к экспериментальным

точкам лишь на относительно небольшом начальном участке, в дальнейшем все больше отклоняясь в сторону завышения производительности фильтра. При этом чем больше разрежение, тем сильнее она отклоняется от экспериментальных точек. Формула (2.76), в которой эмпирический показатель степени при времени был равен 0.75, аппроксимирует экспериментальные данные почти также хорошо, как и численное решение.

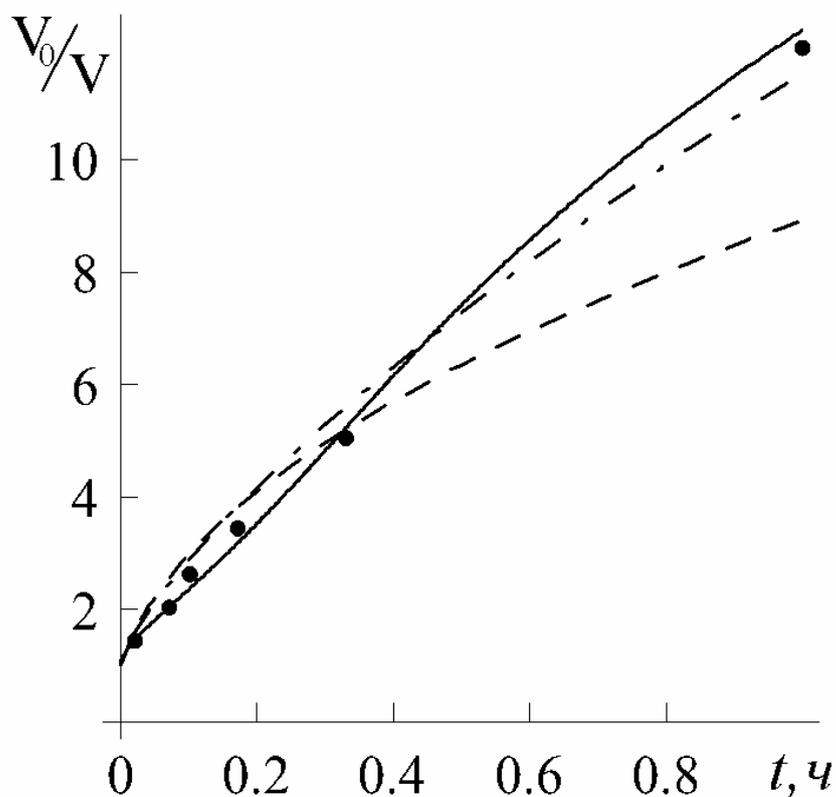


Рис. 2.5. Падение производительности фильтра со временем: точки - экспериментальные данные при 20 кПа [38]; сплошная кривая - численное решение ($N_\beta = 6.2$, $N_\chi = 0.051$, $K_\tau = \tau/t = 2.3$ 1/с, $N_\alpha = 0.0034$); штриховая - традиционный механизм по формуле (2.75) ($k = 5.47 \cdot 10^{-3}$ 1/с), штрихпунктирная - формула (2.76) ($a_2 = 0.75$, $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$, $V_0 = 2.76 \cdot 10^{-5}$ м/с)

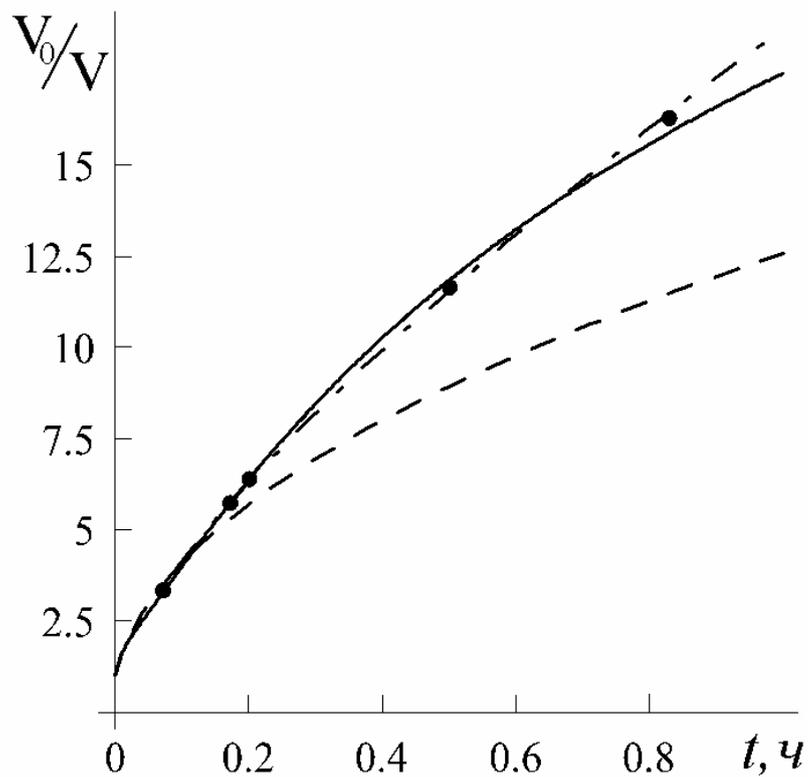


Рис. 2.6. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при 40 кПа [38]; сплошная кривая – численное решение ($N_\beta = 3.1$, $N_\chi = 0.051$, $K_\tau = \tau/t = 2.3$ 1/с, $N_\alpha = 0.0034$); штриховая – традиционный механизм по формуле (2.75) ($k = 1.09 \cdot 10^{-2}$ 1/с), штрихпунктирная – формула (2.76) ($a_2 = 0.75$, $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$, $V_0 = 5.52 \cdot 10^{-5}$ м/с)

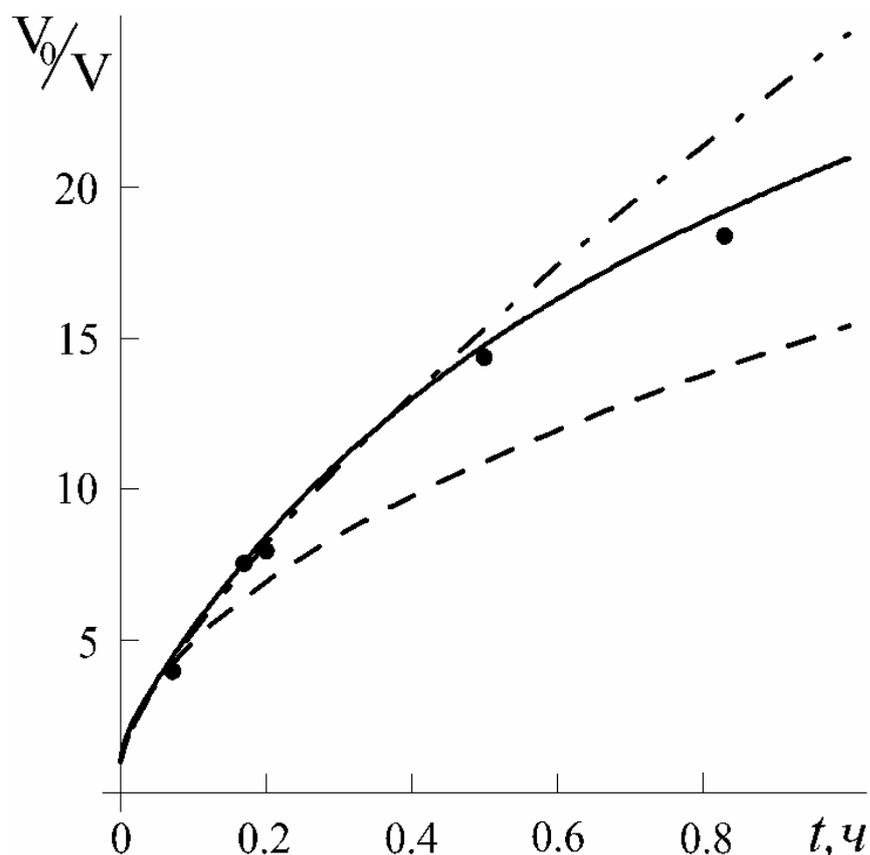


Рис. 2.7. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при 60 кПа [38]; сплошная кривая – численное решение ($N_\beta = 2.07$, $N_\chi = 0.051$, $K_\tau = \tau/t = 2.3 \text{ 1/с}$, $N_\alpha = 0.0034$); штриховая – традиционный механизм по формуле (2.75) ($k = 1.64 \cdot 10^{-2} \text{ 1/с}$), штрихпунктирная – формула (2.76) ($a_2 = 0.75$, $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$, $V_0 = 8.28 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$)

Аналогичным образом были аппроксимированы экспериментальные данные, полученные в [93], где извлекали воду из раствора с активированным илом в биореакторе с помощью погруженного в реакционный сосуд микрофильтрационного полволоконного модуля с наружной фильтрующей поверхностью. Блок-схема эксперимента была аналогична изображенной на рис. 2.4. Начальная скорость пермеата в лабораторном модуле с 20 короткими полыми волокнами со средним диаметром

пор 0.1 мкм составляла $250 \text{ л} / (\text{м}^2 \text{ ч})$, внутренний и наружный диаметры волокон составляли 0.3 и 1.3 мм, а общая площадь фильтрующей поверхности была 0.01225 м^2 . Погрешность измерения производительности не превышала 2%.

Из рис. 2.8 следует, что, как и для рис. 2.5–2.7, отмечается хорошее согласие разработанной модели и формулы (2.76) с экспериментальными данными, тогда как формула (2.75) адекватно описывает лишь начальный участок экспериментальной кривой. Следует отметить, что здесь показатель степени в формуле (2.76) также равен 0.75.

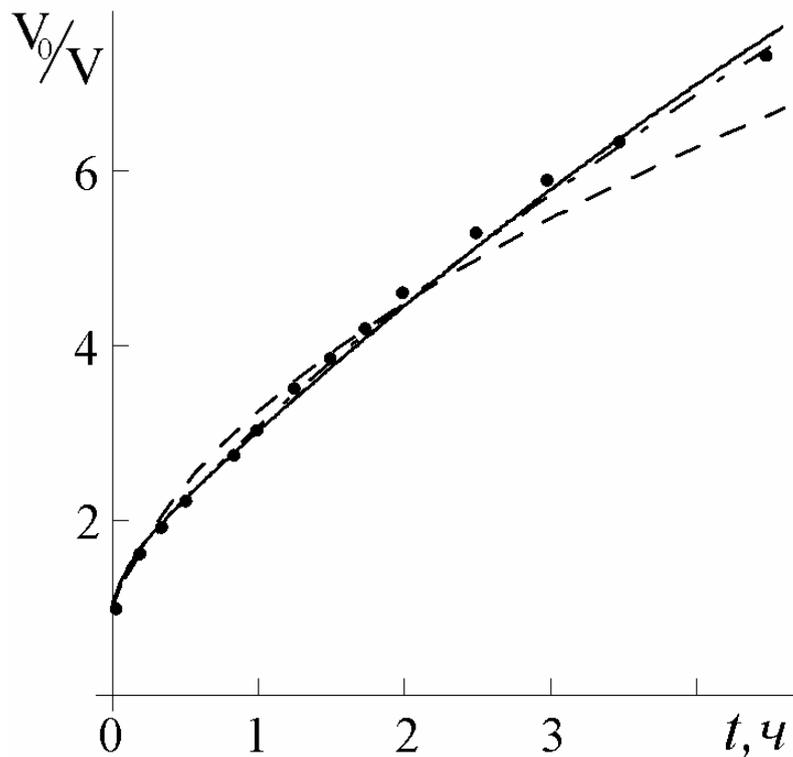


Рис. 2.9. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные [93]; сплошная кривая – численное решение ($N_\beta = 2.6$, $N_\chi = 0.0072$, $K_\tau = 0.7 \text{ 1/с}$, $N_\alpha = 0.0006$); штриховая – традиционный механизм по формуле (2.75) ($k = 6.64 \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}$), штрихпунктирная – формула (2.76) ($a_2 = 0.75$, $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 5.86$, $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$)

На основании вышеприведенных результатов можно сделать вывод о том, что предложенная модель и линейное уравнение для скорости осаждения частиц адекватно передают характер падения производительности в полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью, работающих в режиме постоянного перепада рабочего давления через мембрану. Отличие в законах падения производительности со временем между традиционным и «адсорбционно-пептизационным», задаваемым уравнением (2.22), механизмами можно легко объяснить из следующих соображений.

Как уже отмечалось выше, теоретическая оценка показывает, что для традиционного механизма характерно очень быстрое установление концентрации $c = c_0$ почти по всей глубине фильтра и, соответственно, практически одинакового роста толщины осадка на всей наружной поверхности мембран. При этом скорость роста осадка во времени будет падать прямо пропорционально падению скорости проницаемости.

В случае «адсорбционно-пептизационного» механизма концентрация взвешенных веществ по глубине фильтра будет дольше оставаться неравномерной, падающей от c_0 на входе до нуля на другом конце. При этом скорость образования осадка в любой точке фильтра будет определяться разностью двух потоков. Первый из них – поток осаждающихся частиц – прямо пропорционален концентрации взвешенных веществ в рассматриваемой точке, второй (поток «возвращающихся» частиц) – прямо пропорционален удельной массовой концентрации осадка (коэффициенты осаждения и возврата частиц здесь принимаем постоянными). Ясно, что на начальном участке согласно «адсорбционно-пептизационной» модели должна

обеспечиваться более высокая производительность аппарата за счет того, что большая часть удаленных от входа полых волокон еще не будет покрыта заметным слоем осадка и будет обеспечивать практически начальную проницаемость (рис. 2.10).

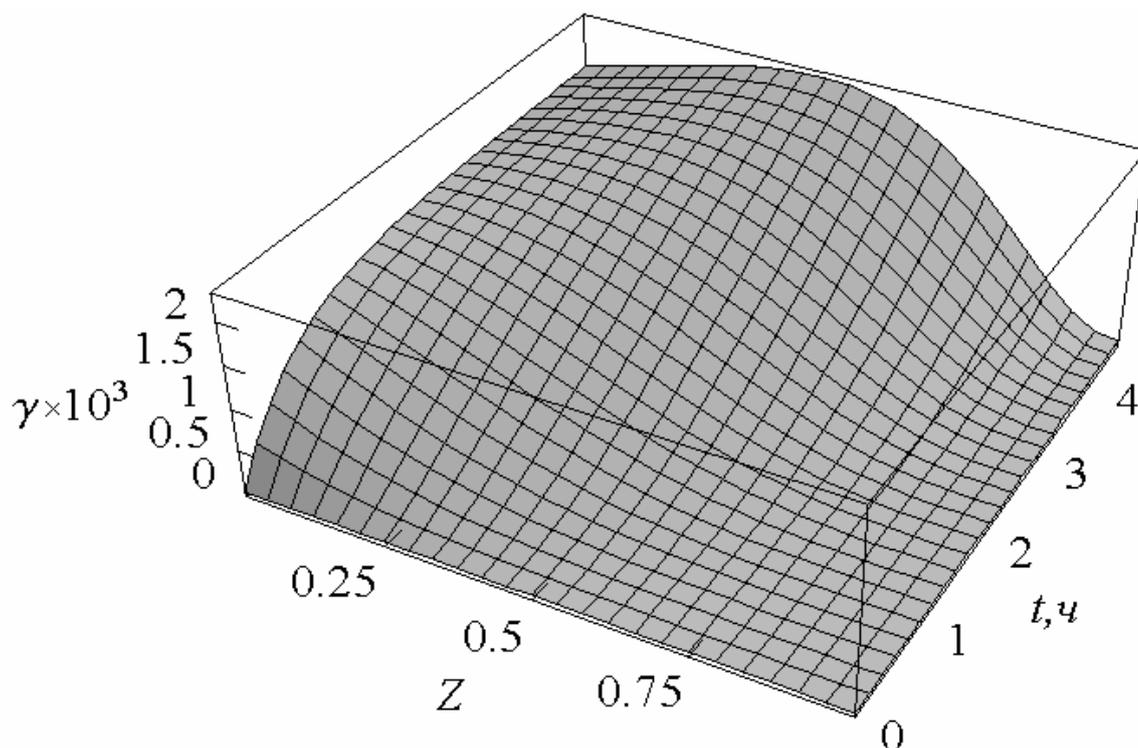


Рис. 2.10. Профиль удельной массовой концентрации осадка в тупиковом полволоконном фильтре (приближенный метод: $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с, $N_\chi = 0.0072$, $s = 3877$ 1/м)

При этом сильный рост осадка и, соответственно, сильное падение проницаемости будет наблюдаться лишь для зоны, близкой ко входу фильтра. Со временем концентрация взвешенных частиц вырастет по всей глубине фильтра, что приведет к увеличению скорости роста осадка из-за увеличения потока осаждающихся частиц. Обратный поток будет заметно противодействовать росту осадка лишь при достижении достаточно высоких значений удельной массовой концен-

трации осадка. Соответственно, с ростом времени должно наблюдаться достаточно сильное падение производительности фильтра, а не замедление падения производительности, следующее из традиционного механизма. Неадекватность традиционного механизма реальному физическому процессу и приводит к тому, что он переоценивает падение производительности в начале процесса и недооценивает его при больших временах.

Полуэмпирическая формула (2.76), форма которой была подобрана путем сравнения с результатами численного решения, а коэффициенты определены эмпирически при одном разрежении, дает вполне приемлемую для описанных экспериментов точность и может быть рекомендована для практических расчетов при проектировании и технологическом расчете фильтров.

2.5. Результаты расчетов и обсуждение

Рисунки 2.11-2.13 показывают зависимость падения скорости пермеата от времени для тупикового полуволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью, рассчитанную с помощью численного решения, для разных значений трансмембранного давления (рис. 2.11), коэффициента осаждения частиц (рис. 2.12) и коэффициента возврата частиц (рис. 2.13). Расчеты проведены на основе значений параметров β , α , s и безразмерного числа N_χ , определенных в разделе 2.4 путем наилучшего описания экспериментальных данных для тупикового полуволоконных фильтра с наружной фильтрующей поверхностью с помощью численного решения. На рис. 2.11б безразмерная скорость пермеата, рассчитанная для

заданного значения трансмембранного давления была нормализована, используя V_0 для того же трансмембранного давления.

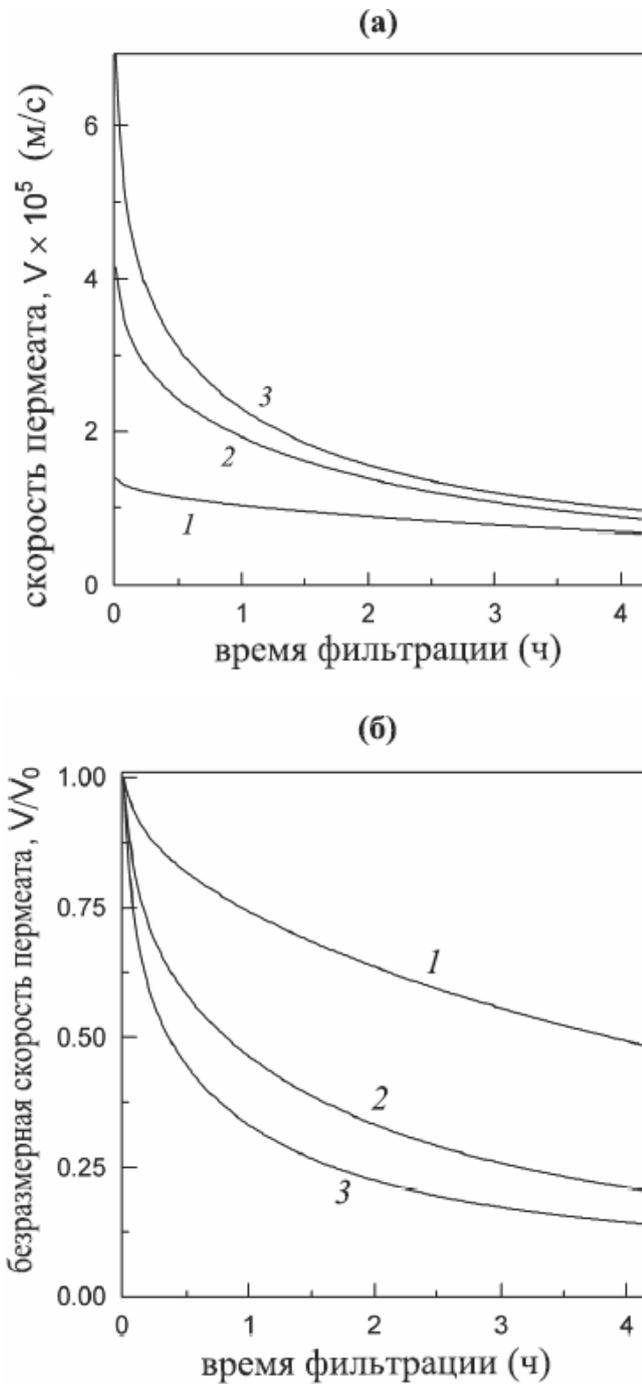


Рис. 2.11. Изменение (а) скорости пермеата и (б) скорости его падения со временем для тупикового полволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью ($\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $N_\chi = 0.0072$, $s = 3.88 \cdot 10^3$ 1/м): $V_0 = (1) 1.39 \cdot 10^{-5}$, (2) $4.16 \cdot 10^{-5}$, (3) $6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с).

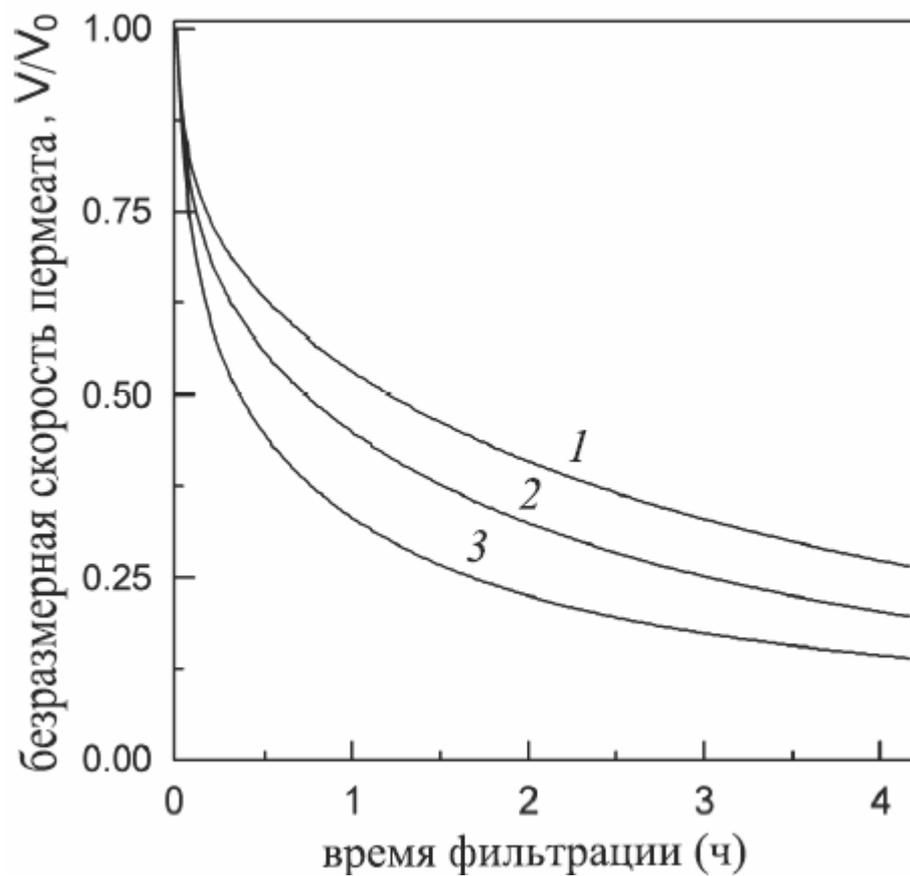


Рис. 2.12. Изменение безразмерной скорости пермеата со временем для тупикового полволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью ($V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $N_\chi = 0.0072$, $s = 3.88 \cdot 10^3$ 1/м): $\beta =$ (1) $5.43 \cdot 10^{-4}$, (2) $3.62 \cdot 10^{-4}$, (3) $1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с).

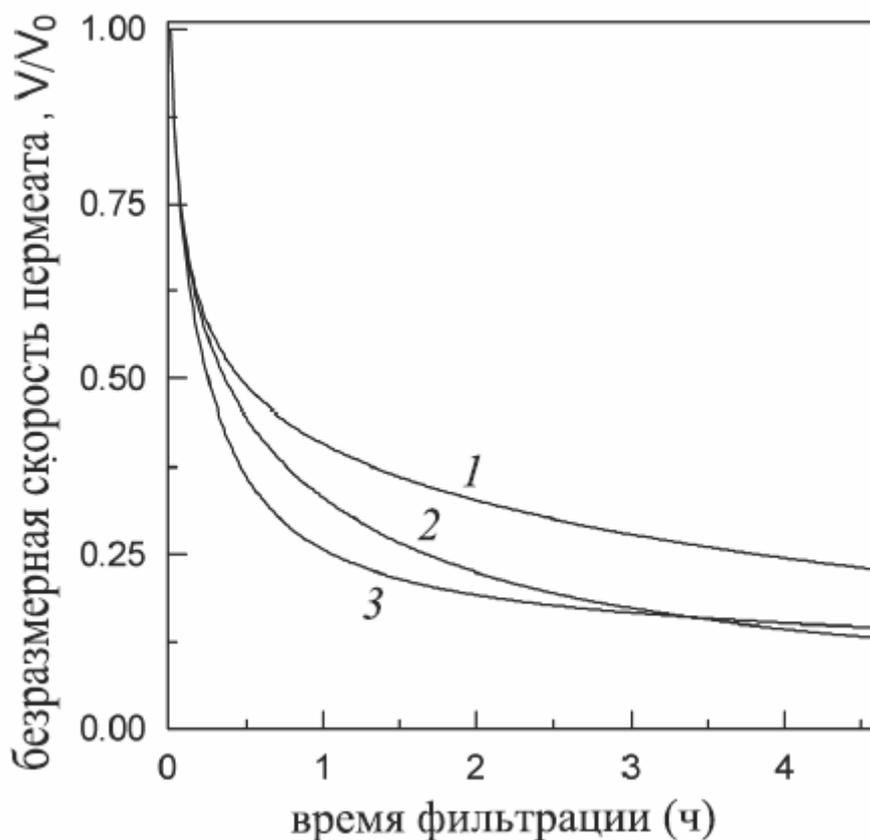


Рис. 2.13. Изменение безразмерной скорости пермеата со временем для тупикового полуволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью ($V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с, $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $N_\chi = 0.0072$, $s = 3.88 \cdot 10^3$ 1/м): $\alpha =$ (1) $8.4 \cdot 10^{-5}$, (2) $4.2 \cdot 10^{-4}$, (3) $2.1 \cdot 10^{-3}$ 1/с).

Из рис. 2.11 следует, что зависимость производительности тупикового полуволоконного фильтра от трансмембранного давления подобна соответствующим зависимостям для любого ультрафильтрационного или микрофильтрационного фильтра: чем выше значение трансмембранного давления, тем выше производительность. В то же самое время, скорость пермеата падает быстрее для больших значений трансмембранного давления.

Рис. 2.12 говорит о том, что увеличение коэффициента осаждения приводит к увеличению производительности. По мере того, как β увеличивается, все большее число взве-

шенных частиц осаждаются на входных слоях полволоконного фильтра. Это замедляет проникновение взвешенных частиц вглубь фильтра и рост слоя осадка на наружной поверхности полых волокон. Поэтому значительная часть полых волокон внутри фильтра дольше сохраняет высокую проницаемость. Это четко видно на рис. 2.10, который показывает волнообразный профиль удельной массовой концентрации осадка.

Рис. 2.13 показывает то, что эффект коэффициента возврата на производительность фильтра противоположен эффекту коэффициента осаждения: с увеличением α продуктивность падает. В то же самое время, этот эффект справедлив только для малых значений α . Увеличение α приводит к большему числу частиц, покидающих осадок на входных слоях фильтра, и, соответственно, к большему числу частиц, проходящих вглубь фильтра с целью осаждения. Увеличение α также замедляет рост осадка. Когда значение α достигает больших значений, влияние возврата частиц становится со временем сильнее, что в значительной степени замедляет рост осадка в фильтре. Это объясняет причину, по которой кривая 2 на рис. 2.13 проходит выше кривой 3, построенной для больших значений α , затем ее пересекает, после чего идет ниже.

2.5.1. Трансмембранное давление

Величина трансмембранного давления напрямую определяет затраты энергии и затраты на оборудование (количество фильтров, трубы, контрольное оборудование и т. д.), что заметно сказывается на капитальных и эксплуатационных расходах.

Увеличение трансмембранного давления в тупиковом фильтре приводит к увеличению потока пермеата только лишь в течение небольшого начального периода, так как поток пермеата быстрее падает при более высоком значении давления, что частично "съедает" выгоду от увеличения начального потока. Повышенный начальный поток пермеата ускоряет проникновение фронта взвешенных частиц к внутренним слоям мембран в фильтре, что приводит к более быстрому выпадению осадка на их поверхность. Кроме того, повышенное трансмембранное давление может приводить к сжатию осадка на поверхности мембран, что увеличивает его гидравлическое сопротивление [25, 162]. В то же время повышение трансмембранного давления может способствовать повышению коэффициента осаждения и уменьшению коэффициента возврата частиц за счет роста скорости проницаемости, увлекающей частицы к поверхности мембран [18]. Этот выигрыш будет уменьшаться по мере падения потока пермеата со временем. Аналогично любому ультрафильтрационному или микрофильтрационному фильтру, повышенное трансмембранное давление ведет к увеличенному энергопотреблению, более дорогой арматуре и контрольному оборудованию, при этом уменьшая количество требуемых фильтров для заданной производительности.

Пониженное трансмембранное давление приведет к более медленному падению потока пермеата, менее плотному осадку, пониженному коэффициенту осаждения и повышенному коэффициенту возврата частиц. Пониженное трансмембранное давление – это уменьшенное энергопотребление, более дешевые арматура и контрольное оборудование. Однако при этом

увеличивается количество требуемых фильтров для заданной производительности.

Вышеизложенное означает, что выбор оптимального трансмембранного давления для тупикового фильтра требует учета всех этих факторов. При этом селективность фильтра по коллоидным частицам в расчетах, как правило, не учитывают, так как для большинства мембран она практически стопроцентная.

2.5.2. Коэффициенты осаждения и возврата частиц

Так как до этого момента коэффициенты осаждения и возврата частиц рассматривались как феноменологические параметры, то мы не касались физических механизмов захвата частиц. Так как работа рассматриваемого тупикового фильтра имеет много общего с фильтрацией через зернистые слои, мы можем использовать теоретические и экспериментальные работы по объемной фильтрации для нахождения технологических параметров, влияющих на скорость осаждения, и разработки рекомендаций по увеличению производительности таких мембранных фильтров.

Физические механизмы осаждения частиц в объемных фильтрах подразделяют на два класса в зависимости от размера осаждаемых частиц [69, 153]. Первый класс – субмикронные частицы, подчиняющиеся броуновскому движению, основывается на переносе частиц потоком жидкости, броуновской диффузии и поверхностных (коллоидных) силах взаимодействия. Этот механизм обычно описывают уравнением конвективной диффузии около поверхности коллектора. Второй класс – неброуновские частицы, как правило, с размером

более 1 мкм, основывается на осаждении за счет инерциальных эффектов, перехвата, седиментации, электростатических сил и сил поверхностного взаимодействия. Этот механизм часто описывают путем анализа траектории движения частиц с помощью второго закона Ньютона. Здесь мы ограничимся рассмотрением только осаждения субмикронных частиц.

Субмикронные частицы переносятся потоком жидкости к поверхности коллектора, где взаимодействие броуновской диффузии и сил поверхностного взаимодействия, включая двойной электрический слой и силы Ван-дер-Ваальса, определяет, произойдет ли осаждение частицы. Обычно различают два типа поверхностного взаимодействия: неблагоприятное, когда создаваемая двойным электрическим слоем сила отталкивания между частицей и поверхностью коллектора приводит к такому барьеру потенциальной энергии, который препятствует осаждению за счет броуновской диффузии; благоприятное, когда скорость осаждения либо практически не зависит от сил поверхностного взаимодействия, либо увеличивается благодаря притяжению между частицей и поверхностью коллектора. Близкодействующие мощные отталкивающие силы между атомами, вызванные перекрытием их электронных оболочек, которые обычно встроены в борновский потенциал, делают возможным возврат осажденных частиц в поток суспензии [137, 138]. Так как диапазон действия сил поверхностного взаимодействия обычно не превосходит размер частицы, рассматривают два отдельных процесса осаждения: адсорбцию, которая представляет собой осаждение монослоя частиц на поверхности коллектора, и многослойное осаждение частиц, при котором эффективность захвата частиц определяется

взаимодействием частицы и поверхности осадка [29, 30, 85, 109].

По сравнению с объемной фильтрацией, изучаемый процесс мембранного разделения имеет неравномерный профиль скорости жидкости по глубине фильтра и зависит от величины скорости проницаемости, которая увеличивает скорость осаждения и уменьшает скорость возврата частиц, захваченных поверхностью осадка, в суспензию.

Существуют три подхода к теоретической оценке коэффициента осаждения частиц, который прямо пропорционален коэффициенту фильтрации, традиционно используемому в работах по объемной фильтрации: эффективность одиночного коллектора [69, 153], единичная эффективность коллектора [153] и эффективность захвата для всего фильтра [23]. Первый (наиболее часто используемый) метод основывается на решении проблемы массопереноса для одного коллектора с целью нахождения эффективности захвата частиц одиночным коллектором, которая описывает скорость захвата частиц коллектором, используя долю частиц, проходящих через площадь поверхности, равную по величине проекции площади поверхности коллектора. При этом фильтр рассматривается как группа независимых одиночных коллекторов. Второй подход основывается на решении фильтрационной задачи для каждого единичного элемента слоя коллекторов в фильтре, при этом единичный элемент может состоять из многочисленных коллекторов. Третий подход предполагает, что концентрационными градиентами вне пограничного слоя поверхностных взаимодействий можно пренебречь вследствие гидродинамической дисперсии [32], и рассматривает фильтрационную задачу как массоперенос с реакцией первого порядка около по-

верхности коллектора аналогично тому, как это делают в теории адсорбции [90].

При учете сил поверхностного взаимодействия все три метода используют ДЛВО (Дерягин-Ландау-Вервей-Овербек) приближение двойного электрического слоя и ван-дер-ваальсовский потенциал несмотря на то, что теория ДЛВО в ряде случаев может давать значительное расхождение с экспериментальными данными [69]. Например, она не может удовлетворительно описать зависимость скорости осаждения от размера частиц при неблагоприятных поверхностных взаимодействиях (отталкивающий двойной слой). Эта теория обычно предполагает, что поверхностные потенциалы или плотности зарядов остаются постоянными. Было показано, что это предположение мало оправдано вследствие влияния химических процессов в растворе по мере приближения частиц к поверхности коллектора [128, 129]. В то же время теория ДЛВО оказалась успешной в случае благоприятных поверхностных взаимодействий. Она хорошо описывает влияние ионной силы и поверхностного заряда на скорость осаждения (эффективность соударений). Она была использована как основа при разработке полуэмпирической модели, которая адекватно описывает осаждение частиц в случае неблагоприятных поверхностных взаимодействий [69].

Хотя силы поверхностного взаимодействия зависят от многих физико-химических параметров [69], включая постоянную Гамакера и относительную диэлектрическую проницаемость раствора, на практике мы можем регулировать лишь четыре параметра: адсорбционную способность мембраны (поверхностный заряд), ионную силу (суммарную концентрацию ионов), pH и размер частиц.

Для иллюстрации влияния этих параметров на скорость осаждения, рассмотрим процесс адсорбции частиц поверхностью мембраны. Чтобы увеличить скорость адсорбции, заряд поверхности мембраны должен быть противоположным по знаку заряду частицы, что приведет к появлению силы притяжения для двойного электрического слоя.

Ионная сила определяет толщину диффузного двойного электрического слоя. Ее влияние на скорость адсорбции зависит от типа поверхностных взаимодействий. Когда они благоприятные (притягивающий двойной электрический слой), уменьшение ионной силы может привести к повышению скорости адсорбции благодаря увеличению диапазона действия притягивающих поверхностных взаимодействий. Когда взаимодействия неблагоприятны, увеличение ионной силы может уменьшить диапазон действия отталкивающего двойного электрического слоя, приводя к увеличению скорости адсорбции [69, 84].

Изменение pH может приводить к изменению эффективных поверхностных потенциалов как мембраны так и частицы, что может быть использовано для увеличения скорости осаждения. Как правило, чем ниже pH, тем ниже абсолютное значение отрицательного заряда коллоида [69, 84]. Уменьшение pH может привести даже к перемене знака заряда поверхности коллектора с отрицательного на положительный [84]. В то же время низкий pH может вызвать агрегацию коллоидов в объеме раствора и этим изменить размер и заряд осаждаемых частиц [86].

Чем меньше размер броуновских частиц, тем обычно выше эффективность одиночного коллектора [69]. Это хорошо согласуется с известным в ультра- и микрофльтрации фактом,

что уменьшение размеров коллоидов ведет к росту осадкообразования [25, 162].

Влияние скорости проницаемости на скорости осаждения и возврата частиц изучали с помощью метода определения эффективности захвата частиц для всего фильтра и метода аппроксимации пограничного слоя поверхностных сил [18]. Было показано, что увеличение проницаемости ведет к увеличению коэффициента осаждения частиц и снижению коэффициента их возврата. Обращает на себя внимание то, что оба коэффициента практически линейно зависят от проницаемости. Эти теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментом [86].

Проведенный выше анализ позволяет предложить принципы, на которых можно максимизировать производительность тупиковых половолоконных аппаратов с наружной рабочей поверхностью мембран. Эти принципы основываются на трех возможных режимах осаждения частиц: адсорбция (монослой), осадок (многослойный осадок) и промежуточный режим.

В первом случае, поверхностные взаимодействия между мембраной и частицами могут быть максимизированы путем поддержания низкой ионной силы и противоположно заряженных поверхностей мембраны и частиц. В этом случае возможное изменение селективности мембраны (например, за счет диаметра отсечки), зависящей от поверхностных взаимодействий, должно быть учтено [41, 131].

Во втором случае необходимо максимизировать взаимодействия частиц между собой. Так как поверхностный заряд частиц одинаков, взаимодействия, вызванные отталкивающим двойным электрическим слоем, приведут к установлению потенциального барьера, препятствующего их агрегации. Этот

барьер может быть снижен или даже убран совсем за счет увеличения ионной силы раствора. Следует отметить, что в традиционных работах по ультра- и микрофльтрации ставится противоположная цель – минимизировать агрегацию частиц и их переход в осадок на поверхности мембран [29, 30, 47, 59, 60, 70, 80, 85, 109, 146]. Таким образом результаты [29, 30, 47, 59, 60, 70, 80, 85, 109, 146] можно проанализировать с противоположной точки зрения применительно к задаче конструирования тупиковых фильтров.

В промежуточном случае, где имеет место как адсорбция, так и осадкообразование (одновременно или последовательно), обе системы взаимодействий – частица с частицей и частица с мембраной – играют важную роль. В случае, когда адсорбция и осадкообразование происходят одновременно и заряды частицы и мембраны одинаковы, потенциальный барьер может быть снижен или даже убран совсем за счет увеличения ионной силы раствора. В случае, когда адсорбция и осадкообразование происходят последовательно, ионная сила должна поддерживаться на низком уровне в течение начального периода процесса и увеличиваться, когда осадкообразование начнет доминировать.

Так как большинство взвешенных частиц в природе имеют отрицательный поверхностный заряд, применение ультра- и микрофльтрационных мембран с положительным зарядом поверхности могло бы обеспечить благоприятный режим поверхностных взаимодействий для частиц и, следовательно, более высокие скорости осаждения. Полые волокна с использованием активированного угля [139, 160] могли бы послужить мембранами для тупиковых фильтров.

2.5.3. Удельное сопротивление осадка

Удельное сопротивление осадка зависит от размера частиц и их распределения по размерам, заряда частиц, ионной силы и проницаемости [51, 54]. Как правило, оно растет с уменьшением размера частиц [51]. В некоторых случаях, оно может возрастать с увеличением размера частиц в результате взаимной игры потока, увлекающего частицы, и силы отталкивания между частицами [54]. Так как исходные суспензии при водоочистке и очистке сточных вод содержат частицы разных размеров, необходимо рассмотрение распределения частиц по размерам при проведении анализа процесса. Хотя мелкие частицы стремятся занять пустоты между крупными частицами кейка, что приводит к повышению объемной доли частиц в осадке (а, следовательно, и его плотности), реальная зависимость удельного сопротивления осадка от распределения частиц по размерам может быть очень сложной. Ее оценка возможна лишь с помощью таких методов как Монте-Карло [54]. Объемная доля частиц в осадке обычно растет с уменьшением абсолютного значения поверхностного потенциала и увеличением ионной силы раствора и проницаемости [51, 54].

Из вышеизложенного следует, что увеличение одного из физико-химических параметров, например ионной силы, может увеличить скорость осаждения (положительный эффект) за счет поверхностных взаимодействий и одновременно привести к росту удельного гидравлического сопротивления осадка (отрицательный эффект). Таким образом, технолог, оптимизирующий параметры процесса для улучшения производитель-

ности, должен выбрать наиболее эффективное решение, принимая во внимание все основные параметры процесса.

2.6. Выводы

Данное исследование показало, что производительность тупиковых полуволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью может быть описана с помощью модифицированной модели объемной фильтрации, учитывающей неравномерность осаждения частиц по глубине фильтра. Также показано, что производительность является функцией трансмембранного давления, коэффициента осаждения частиц, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка. Объем очищенного продукта заметно растет с увеличением коэффициента осаждения и падает с увеличением трансмембранного давления, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка.

Значения коэффициента осаждения частиц, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка можно менять путем варьирования ионной силы раствора, трансмембранного давления и pH или за счет использования материала мембран, который способствует благоприятным (притягивающим) поверхностным взаимодействиям мембраны и частиц.

ГЛАВА 3. ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАНЫ С НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [24].

Согласно современным воззрениям [34] микрофльтрация представляет собой сложный процесс, включающий одновременно протекающие процессы полного закупоривания пор, постепенного закупоривания, образования "начального" слоя осадка (подслоя), образования основного слоя осадка и его уплотнения. При этом производительность проточных микрофльтров сильно зависит от гидродинамических условий в напорном канале.

Работы, посвященные созданию методов расчета микрофльтров, делятся на две группы. В первой [33, 63, 64, 92, 135, 142, 144, 148, 165] исследуется процесс проточной (crossflow) микрофльтрации с целью нахождения наилучшего гидродинамического режима в напорном канале микрофльтра. Рассматривается только процесс фильтрования с образованием осадка на основе механизмов, в которых скорость отвода задержанных частиц от фильтрующей поверхности пропорциональна градиенту скорости и толщине осадка [144]. Также исследовались случаи, когда скорость отвода определяется величиной "наведенной" (shear-induced) диффузии [64, 135, 165] или "инерционной подъемной силы" (inertial lift), действующей на частицы в потоке [33]. В [63, 92, 142, 148] предполагали, что отвод частиц от фильтрующей поверхности вызван перемещением слоя осадка (flowing cake) и перекачиванием частиц по осадку вдоль канала. Поток частиц от фильтрующей поверхности может зависеть от по-

верхностных (двойной слой и ван-дер-Ваальсовское) взаимодействий [146]. В последней работе кроме поверхностных взаимодействий рассматривается "инерционный" подъем частиц, конвективная диффузия и естественная конвекция. Как правило, в цитируемых работах рассматривают установившийся процесс микрофльтрации и результат представляют в виде зависимости усредненной (по длине канала) скорости фльтрации от диаметра частиц, скорости сдвига, объемной доли частиц, длины канала, вязкости жидкости, и т. д. Следует отметить, что имеющиеся экспериментальные данные часто невозможно описать с помощью только одного механизма и точность предложенных моделей, особенно если они не используют полуэмпирические коэффициенты, далека от приемлемой [34]. К тому же на практике процесс микрофльтрации проходит в нестационарном режиме, и на его скорость могут оказывать сильное влияние процессы, связанные с закупориванием и сужением пор мембраны. Естественно, что при этом возникает неопределенность в выборе начальных условий для расчета фльтрации с образованием осадка, что может существенно снизить точность оценок, полученных с помощью таких моделей.

Во второй группе работ [8, 12, 35, 40, 42, 43, 48, 150, 151] рассматриваются одномерные модели микрофльтрации, на основе которых процесс микрофльтрации описывается качественно или количественно с привлечением эмпирических коэффициентов. Модели полного и постепенного закупоривания пор, а также фльтрации с образованием осадка, исследуются в [35, 40, 42, 43, 48], где объем адсорбированных или выпавших в осадок частиц принимается пропорциональным объему фльтраата. Анализ, проведенный в [35], ба-

зировался на логнормальном распределении, которое хорошо согласуется с экспериментально полученными распределениями и позволяет учесть комплексный характер процесса, происходящего в фильтре. В [150, 151] рост слоя осадка оценивается с помощью эмпирического выражения, в котором производная массы осадка по времени прямо пропорциональна разности между максимальным (установившимся) и текущим значениями массы осадка. В отличие от [35, 40, 42, 43, 48] эта модель предполагает установившийся процесс микрофильтрации [150] и учитывает влияние сил межмолекулярного взаимодействия около поверхности микропористой мембраны [151]. В [8, 12] рассмотрены модели постепенного закупоривания и поверхностного (с образованием осадка на поверхности фильтра) фильтрования. Модель постепенного закупоривания [8, 12] предполагает, что микрофильтр "загрязняется" не на всю его глубину и оценивает влияние "чистой" части на форму кинетической кривой, которая представляет собой зависимость отношения времени к объему фильтрата от времени. В модели поверхностного фильтрования [12] оценивается влияние формы зависимости, описывающей сжимаемость осадка, на кинетическую кривую. Расчет микрофильтра объемного действия с помощью модели [8] позволил оценить соотношение "загрязненной" и "чистой" частей микрофильтра, на основе чего было предложено уменьшить его толщину. Понятно, что модели второй группы легче применить на практике ввиду их простоты. Они более удобны для описания процессов микрофильтрации в условиях, когда отсутствует большая часть коэффициентов, входящих в уравнения первой группы моделей.

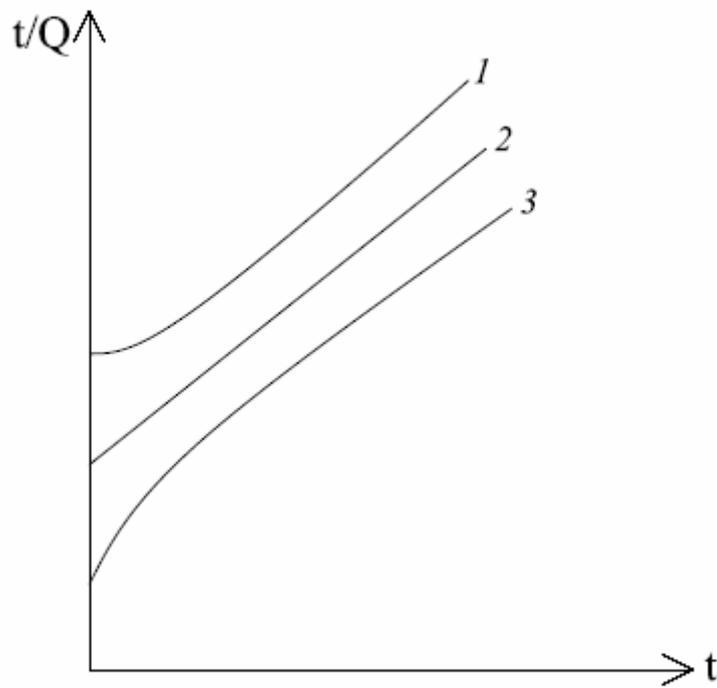


Рис. 3.1. Типы микрофльтрационных кинетических кривых.

На практике получают три типа микрофльтрационных кинетических кривых (рис. 3.1). Кривая 1 характерна для фильтров объемного действия (например, волоконных) и может быть описана с помощью модели, предложенной в [8]. Прямая линия 2 представляет фильтр, подчиняющийся классической модели постепенного закупоривания. Кинетическая кривая 3 теоретически не исследовалась. Предположение о том, что начальный выпуклый участок этой кривой связан с ростом задерживающей способности микрофилтра в ходе процесса постепенного закупоривания [155] не выглядит оправданным и требует исследования. Утверждение авторов [155] о том, что и после этого участка экспериментальные данные могут быть описаны с помощью модели постепенного закупоривания, ничем не подтверждено. Ясно, что форма кинетической кривой микрофльтрации определяется процессами, происходящими в микрофилтре, и ее анализ может существенно

помочь в разработке инженерных методов расчета микрофильтров. Работы, в которых исследуется интенсивность возрастания сопротивления мембраны как функция этого сопротивления для составляющих процессов [4, 40] дают весьма грубую качественную оценку хода процесса. В то же время кинетическая кривая дает не только качественную, но и количественную характеристику процесса микрофльтрации. Таким образом, целью настоящей работы является построение математической модели процесса микрофльтрации, включающей процессы полного закупоривания, постепенного закупоривания с ростом задерживающей способности микрофльтра, образования "первичного" и основного слоя осадка. На основе этой модели будет исследована выпуклость кинетической кривой микрофльтрации. При этом предполагается, что микропористая мембрана характеризуется логнормальным распределением пор по размерам.

3.1. Постановка задачи и ее решение

Рассмотрим процесс микрофльтрации через мембрану со сквозными цилиндрическими порами длиной l , подчиняющимися логнормальному начальному распределению пор по размерам $N(r_0)$ [34, 164]. В общем случае совокупность пор на мембране может включать поры, диаметр которых меньше или равен диаметру взвешенных частиц d_p , и поры, диаметр которых превышает размер частиц. Считаем, что суспензия содержит жесткие сферические частицы одинакового размера. Предположим, что в порах первой группы будет протекать процесс полного закупоривания, т. е., вход такой поры полностью перекрывается первой же подошедшей частицей.

Одна часть пор второй группы, диаметр которых лежит в диапазоне $d_p < d \leq k_s d_p$ ($k_s \approx 2 \div 20$ – коэффициент “отсечки”, учитывающий поверхностные эффекты и наклон траекторий частиц к поверхности мембраны (1)), пропускает только жидкость. Скапливающиеся у входа таких пор частицы сначала образуют первичный слой осадка (подслой) [34] – первый “кирпичик” в слое осадка, образующегося на мембране. Затем начинается рост основного слоя осадка, и мембрана работает в режиме поверхностного фильтрования. Оставшаяся часть пор второй группы, у которых $d > k_s d_p$, начинает работать в режиме постепенного закупоривания, причем задерживающая способность этих пор растет по мере уменьшения их свободного сечения вследствие адгезии частиц на внутренней поверхности пор. Когда диаметр этих пор достигает значения $k_s d_p$, они начинают работать в режиме образования “первичного” и затем основного слоев осадка. Процесс уплотнения осадка в настоящей статье не рассматривается.

Остальные допущения, принимаемые в настоящей работе, традиционны для фильтрационной модели [8]:

— течение жидкости через поры подчиняется уравнению Гагена-Пуазейля;

— объем частиц, адсорбированных на внутренней и/или наружной поверхности фильтра, пропорционален объему образовавшегося фильтрата;

— процесс микрофильтрации изотермический и проходит при постоянном давлении;

— площадь поверхности мембраны – 1 м^2 .

Полное закупоривание. В этом процессе участвуют поры с начальным радиусом $r_0 \leq \frac{d_p}{2}$. Принимаем, что в 1 м^3 сус-

пензии содержится n частиц. Тогда объем фильтрата, полученный от N_{cb} пор с радиусом r_0 за время t , может быть определен по формуле [4]:

$$Q_{cb} = \frac{N_{cb}}{n} \left[1 - \exp\left(-\frac{nG_{cb0}}{N_{cb}} t\right) \right], \quad (3.1)$$

где

$$G_{cb0} = \frac{\pi \Delta P r_0^4}{8 \mu l} N_{cb},$$

G_{cb0} — скорость фильтрации через рассматриваемую группу пор в начальный момент времени.

Постепенное закупоривание. В этом процессе принимают участие поры с $r_0 > \frac{k_s d_p}{2}$. Изменение задерживающей способности (селективности) поры с уменьшением радиуса ее свободного сечения r для простоты вычислений опишем уравнением, аналогичным стерическому уравнению Ферри [105]:

$$R = \left\{ 1 - \left(1 - \frac{k_s d_p}{2r} \right)^2 \right\}^2.$$

Используя уравнение, выражающее пропорциональность объема адсорбированных частиц внутри поры и объема получаемого фильтрата,

$$-2\pi l r dr = \varphi_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{k_s d_p}{2r} \right)^2 \right\}^2 dQ_{sb}$$

($\varphi_0 = v_p n$ — объемная доля частиц в исходной суспензии), и закон Гагена-Пуазейля,

$$\frac{dQ_{sb}}{dt} = \frac{\pi \Delta P r^4}{8 \mu l},$$

получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\Delta P \varphi_0}{16\mu l^2} r^3 \left[1 - \left(1 - \frac{r_{cr}}{r} \right)^2 \right]^2,$$

где $r_{cr} = \frac{k_s d_p}{2}$. Решая дифференциальные уравнения для Q_{sb} и r с начальными условиями $Q_{sb} = 0$ и $r = r_0$ при $t = 0$, находим выражения для расчета текущих и критических (соответствующих моменту достижения r_{cr}) значений объема фильтрата и времени как функции радиуса поры:

$$\begin{aligned} \frac{t}{t_0} = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2 \left(\frac{r}{r_{cr}} \right) - 1} - \ln \left[2 \left(\frac{r}{r_{cr}} \right) - 1 \right] \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1} + \ln \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\frac{t_{cr}}{t_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \ln \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right] - \frac{1}{2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1} \right\}, \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sb}}{Q_0} = & -\frac{1}{8} \left\{ \left(\frac{r}{r_{cr}} \right)^4 + \frac{4}{3} \left(\frac{r}{r_{cr}} \right)^3 + \frac{3}{2} \left(\frac{r}{r_{cr}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r}{r_{cr}} \right) + \right. \\ & + \frac{5}{4} \ln \left[2 \left(\frac{r}{r_{cr}} \right) - 1 \right] - \frac{1}{4 \left[2 \left(\frac{r}{r_{cr}} \right) - 1 \right]} - \left. \left\{ \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^4 + \frac{4}{3} \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^3 + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{3}{2} \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) + \frac{5}{4} \ln \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right] - \frac{1}{4 \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right]} \right\} \right\}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\frac{Q_{sb}^{cr}}{Q_0} = \frac{1}{8} \left\{ \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^4 + \frac{4}{3} \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^3 + \frac{3}{2} \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{5}{4} \ln \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right] - \frac{1}{4 \left[2 \left(\frac{r_0}{r_{cr}} \right) - 1 \right]} - \frac{67}{12} \right\}, \quad (3.5)$$

$$\text{где } Q_0 = \frac{\pi l r_{cr}^2}{\varphi_0}, \quad t_0 = \frac{8\mu l^2}{\varphi_0 r_{cr}^2 \Delta P}.$$

Образование подслоя осадка. Мы принимаем, что гидравлическое сопротивление слоя частиц, скопившихся у входа в пору, не будет оказывать заметного влияния на значение фильтрационного потока до тех пор, пока на поверхности мембраны не будет достигнута объемная концентрация частиц, соответствующая максимальной упаковке сферических частиц в осадке ($\varphi_{\max} \approx 0.64$ [135]). Считаем, что в течение времени t_{cp} , необходимого для образования этого слоя, значение фильтрационного потока определяется гидравлическим сопротивлением пор мембраны и остается постоянным. Приближенное значение t_{cp} может быть получено с помощью формулы [104]:

$$\frac{\varphi_{\max}}{\varphi_0} = 2 + \left(\frac{V^2 t_{cp}}{D} \right) - \left[1 + \left(\frac{V^2 t_{cp}}{2D} \right) \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{V^2 t_{cp}}{D} \right)} \right] + \\ + \frac{\sqrt{\left(\frac{V^2 t_{cp}}{D} \right)}}{\pi} \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{V^2 t_{cp}}{D} \right) \right], \quad (3.6)$$

где

$$\operatorname{erfc}(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_X^{\infty} e^{-u^2} du,$$

V – среднеинтегральная скорость фильтрационного потока через мембрану, учитывающая распределение пор по размерам и пористость мембраны; D – коэффициент диффузии частиц в суспензии. Значение коэффициента диффузии оценивается с помощью известной формулы Эйнштейна [69] или выражения для “наведенной” диффузии [34, 135]. Допущение о постоянстве фильтрационного потока во время формирования подслоя подтверждается расчетами, проведенными с помощью выражения, описывающего перепад давления на концентрационном слое у поверхности мембраны [146]:

$$\Delta P_{cp} = \frac{3kT}{4\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3} \int_0^{\varphi_{max}^{1/3}} A_s(\theta) 3\theta^2 d\theta,$$

где

$$A_s(\theta) = \frac{1 + \frac{2}{3}\theta^5}{1 - \frac{3}{2}\theta + \frac{3}{2}\theta^5 - \theta^6}.$$

Образование основного слоя осадка. Образование подслоя осадка дает старт процессу поверхностного фильтрования. Начальное сопротивление процессу поверхностного фильтрования равно сопротивлению мембраны. По аналогии с [4] получаем выражение для расчета объема фильтрата, полученного с элементарного участка поверхности мембраны, относящегося к одной поре:

$$\frac{Q_{cf,i}}{Q_0} = \frac{1}{\beta} \left\{ \sqrt{a_i^2 + 2\beta \frac{t_{cf}}{t_0}} - a_i \right\}, \quad (3.7)$$

где

$$a_i = \begin{cases} \frac{\int_0^1 N(\rho_0) d\rho_0}{\rho_p} & i = 1 \\ \frac{\int_0^1 \rho_0^4 N(\rho_0) d\rho_0}{\rho_p} & i = 2, \end{cases}$$

$$\beta = \frac{\pi^2 r_c N_0^2 r_{cr}^6}{8S^2};$$

$r_c = \frac{\alpha}{d_p^2}$ – удельное гидравлическое сопротивление осадка

[9]; N_0 – суммарное число пор на мембране; S – поверхность мембраны; $i = 1$ относится к сопротивлению участка мембраны с порами, у которых r_0 лежит в диапазоне от $\frac{d_p}{2}$ до r_{cr} ; $i = 2$ относится к сопротивлению участка мембраны с порами, чей начальный радиус больше r_{cr} .

Уравнения (3.1) – (3.7) позволяют построить алгоритм расчета процесса микрофльтрации с учетом начального распределения пор по размерам.

Введем следующие безразмерные параметры:

$$q_{cb} = \frac{Q_{cb}}{Q_0}, q_{sb} = \frac{Q_{sb}}{Q_0}, q_{sub} = \frac{Q_{sub}}{Q_0}, q_{cf} = \frac{Q_{cf}}{Q_0}, \tau = \frac{t}{t_0}, \tau_{cr} = \frac{t_{cr}}{t_0},$$

$$\tau_{cp} = \frac{t_{cp}}{t_0}, \rho = \frac{r}{r_{cr}}, \rho_0 = \frac{r_0}{r_{cr}}, \rho_p = \frac{d_p}{2r_{cr}}, A = \frac{1}{nQ_0}, \eta = \frac{V^2 t_0}{D}.$$

Записываем уравнения (3.1) – (3.7) в безразмерном виде:

$$q_{cb} = AN_{cb} \left[1 - \exp\left(-\frac{\rho_0^4}{A} \tau\right) \right], \quad (3.8)$$

$$\tau = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2\rho - 1} - \ln[2\rho - 1] \right\} + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{2\rho_0 - 1} + \ln[2\rho_0 - 1] \right\}, \quad (3.9)$$

$$\tau_{cr} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \ln [2\rho_0 - 1] - \frac{1}{2\rho_0 - 1} \right\}, \quad (3.10)$$

$$Q_{sb} = -\frac{1}{8} \left\{ \rho^4 + \frac{4}{3} \rho^3 + \frac{3}{2} \rho^2 + 2\rho + \frac{5}{4} \ln [2\rho - 1] - \frac{1}{4 [2\rho - 1]} - \right. \\ \left. - \left\{ \rho_0^4 + \frac{4}{3} \rho_0^3 + \frac{3}{2} \rho_0^2 + 2\rho_0 + \frac{5}{4} \ln [2\rho_0 - 1] - \frac{1}{4 [2\rho_0 - 1]} \right\} \right\}, \quad (3.11)$$

$$Q_{sb}^{cr} = \frac{1}{8} \left\{ \rho_0^4 + \frac{4}{3} \rho_0^3 + \frac{3}{2} \rho_0^2 + 2\rho_0 + \frac{5}{4} \ln [2\rho_0 - 1] - \frac{1}{4 [2\rho_0 - 1]} - \right. \\ \left. - \frac{67}{12} \right\}, \quad (3.12)$$

$$\frac{\Phi_{\max}}{\Phi_0} = 2 + \eta\tau_{cp} - \left[1 + \frac{\eta\tau_{cp}}{2} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{1}{2} \sqrt{\eta\tau_{cp}} \right] + \\ + \frac{\sqrt{\eta\tau_{cp}}}{\pi} \exp \left[-\frac{1}{4} \eta\tau_{cp} \right], \quad (3.13)$$

$$Q_{cf,i} = \frac{1}{\beta} \left\{ \sqrt{a_i^2 + 2\beta\tau_{cf}} - a_i \right\}, \quad (3.14)$$

Записываем плотность вероятности для логнормального распределения пор по размерам в виде [164]:

$$f(\rho_0) = \frac{1}{\rho_0 \sqrt{2\pi}} \left[\ln \left(1 + (\rho_\sigma / \rho^*)^2 \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{\left[\ln \left(\rho_0 \sqrt{1 + (\rho_\sigma / \rho^*)^2} / \rho^* \right) \right]^2}{2 \ln \left(1 + (\rho_\sigma / \rho^*)^2 \right)} \right\},$$

где

$$\rho_l = \frac{r_l}{r_{cr}}, \quad \rho_{up} = \frac{r_{up}}{r_{cr}}, \quad \rho^* = \frac{r^*}{r_{cr}}, \quad \rho_\sigma = \frac{r_\sigma}{r_{cr}}.$$

Число пор с радиусом ρ_0 на мембране запишем в виде:

$$N(\rho_0) = n_0 f(\rho_0), \quad (3.15)$$

где

$$n_0 = \frac{N_0}{\int_{\rho_l}^{\rho_{up}} f(\rho_0) d\rho_0}.$$

Для времени процесса микрофльтрации τ вклад различных групп пор в суммарный объем фильтрата может быть найден по формулам, записанным ниже. Рассматриваем общий случай, когда на мембране имеются все три группы пор.

1) Поры с $\rho_0 \leq \rho_p$:

$$q_{cb}^{\Sigma} = A \int_{\rho_l}^{\rho_p} \left[1 - \exp\left(-\frac{\rho_0^4}{A} \tau\right) \right] N(\rho_0) d\rho_0, \quad (3.16)$$

2) Поры с $\rho_p < \rho_0 \leq 1$.

При $\tau \leq \tau_{cp}$

$$q_{sub}^{\Sigma} = \tau \int_{\rho_p}^1 \rho_0^4 N(\rho_0) d\rho_0. \quad (3.17)$$

При $\tau > \tau_{cp}$

$$q_{sub}^{\Sigma} = \tau_{cp} \int_{\rho_p}^1 \rho_0^4 N(\rho_0) d\rho_0 + \frac{1}{\beta} \left[\sqrt{a_1^2 + 2\beta(\tau - \tau_{cp})} - a_1 \right] \int_{\rho_p}^1 N(\rho_0) d\rho_0, \quad (3.18)$$

3) Поры с $\rho_0 > 1$.

При $\tau \leq \tau_{cp}$

$$q_{sb}^{\Sigma} = \int_1^{\rho_{01}} q_{sb}^{cr} N(\rho_0) d\rho_0 + \int_{\rho_{01}}^{\rho_{up}} q_{sb} N(\rho_0) d\rho_0 + \int_1^{\rho_{01}} (\tau - \tau_{cr}) N(\rho_0) d\rho_0. \quad (3.19)$$

При $\tau > \tau_{cp}$

$$\begin{aligned}
 q_{sb}^{\Sigma} &= \int_1^{\rho_{01}} q_{sb}^{cr} N(\rho_0) d\rho_0 + \int_{\rho_{01}}^{\rho_{up}} q_{sb} N(\rho_0) d\rho_0 + \\
 &+ \int_{\rho_{02}}^{\rho_{01}} (\tau - \tau_{cr}) N(\rho_0) d\rho_0 + \tau_{cp} \int_1^{\rho_{02}} N(\rho_0) d\rho_0 + \\
 &+ \frac{1}{\beta} \int_1^{\rho_{02}} \left[\sqrt{a_2^2 + 2\beta(\tau - \tau_{cp} - \tau_{cr})} - a_2 \right] N(\rho_0) d\rho_0. \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

Здесь ρ_{01} находится из (3.10), в котором τ_{cr} заменено на τ . Значение q_{sb} находится как функция τ и ρ_0 с помощью уравнений (3.9) и (3.11). Значение ρ_{02} получают в результате решения уравнения:

$$\frac{1}{2} \left\{ 1 + \ln [2\rho_{02} - 1] - \frac{1}{2\rho_{02} - 1} \right\} = \tau - \tau_{cp}. \quad (3.21)$$

Суммируя объемы фильтрата, полученные от всех групп пор, можно рассчитать кинетическую кривую для процесса микрофильтрации.

Запишем уравнения кинетических кривых для элементарных процессов, составляющих процесс микрофильтрации, и исследуем их на выпуклость, используя знак второй производной.

Полное закупоривание. Поделив τ на (3.16) и дважды дифференцируя полученное выражение по времени, получаем:

$$\left(\frac{\tau}{q_{cb}} \right)'' = \frac{2 \left(q_{cb}' \right)^2 \tau - 2 q_{cb}' q_{cb}'' - q_{cb}''' q_{cb} \tau}{q_{cb}^3},$$

где

$$q_{cb}' = \int_{\rho_l}^{\rho_p} \rho_0^4 \exp \left(-\frac{\rho_0^4}{A} \tau \right) N(\rho_0) d\rho_0,$$

$$q_{cb}'' = -\frac{1}{A} \int_{\rho_l}^{\rho_p} \rho_0^8 \exp\left(-\frac{\rho_0^4}{A} \tau\right) N(\rho_0) d\rho_0.$$

Численный анализ второй производной показал, что кинетическая кривая имеет слабовыраженную выпуклость на небольшом начальном участке кривой. Далее значение второй производной приближается к нулю, а кинетическая кривая по форме близка к прямой линии.

Постепенное закупоривание. В этом случае

$$\left(\frac{\tau}{q_{sb}}\right)'' = \frac{2(q_{sb}')^2 \tau - 2q_{sb}' q_{sb}'' - q_{sb}'' q_{sb} \tau}{q_{sb}^3},$$

где

$$q_{sb}' = \rho^4, \quad q_{sb}'' = -2\rho^2 (2\rho - 1)^2,$$

τ и q_{sb} задаются выражениями (3.9) и (3.11). Численный анализ второй производной показал, что она больше нуля в диапазоне $1 < \rho_0 < 1000$. Следовательно, кинетическая кривая для этого элементарного процесса будет вогнута вниз (вогнута) во всех практических случаях.

Образование подслоя осадка. Здесь кинетическая кривая описывается следующим уравнением:

$$\frac{\tau}{q_{sub,i}} = \frac{\tau}{I_i (\tau - \tau_i) + q_i},$$

где

$$I_i = \begin{cases} \rho_0^4, & i = 1 \\ 1, & i = 2, \end{cases}$$

$$q_i = \begin{cases} 0, & i = 1 \\ q_{sb}^{cr}, & i = 2, \end{cases}$$

$$\tau_i = \begin{cases} 0, & i = 1 \\ \tau_{cr}, & i = 2. \end{cases}$$

Вторая производная

$$\left(\frac{\tau}{q_{sub,i}} \right)'' = - \frac{2I_i (q_i - I_i \tau_i)}{[I_i (\tau - \tau_i) + q_i]^3}$$

меньше нуля (или вместе с первой производной равна нулю при $i = 1$). Следовательно, кинетическая кривая для этого элементарного процесса выпукла вверх (выпукла) или является прямой линией, параллельной оси абсцисс.

Образование основного слоя осадка. Уравнение кинетической кривой для этого шага процесса микрофльтрации имеет вид:

$$\frac{\tau}{q_{cf,i}} = \frac{\tau}{\frac{1}{\beta} \left\{ \sqrt{a_i^2 + 2\beta (\tau - \tau_{cp} - \tau_i)} - a_i \right\} + I_i \tau_{cp} + q_i}.$$

Находим вторую производную этого выражения по времени:

$$\left(\frac{\tau}{q_{cf,i}} \right)'' = \beta^2 \left\{ 2a_i^3 - 2a_i^2 \left[\beta (q_i + I_i \tau_{cp}) + m_i \right] + a_i \beta \left[3\tau - 4(\tau_{cp} + \tau_i) \right] + \beta \left[\beta (q_i + I_i \tau_{cp}) (-3\tau + 4(\tau_{cp} + \tau_i)) + m_i (-\tau + 4(\tau_{cp} + \tau_i)) \right] \right\} / \left[m_i (-a_i + \beta (q_i + I_i \tau_{cp}) + m_i) \right]^3,$$

где

$$m_i = \sqrt{a_i^2 + 2\beta (\tau - \tau_{cp} - \tau_i)}.$$

Проведенный анализ знака второй производной показал, что она отрицательна почти на всем протяжении процесса образования основного слоя осадка, за исключением небольшого участка в начале этого процесса (выражение для времени, определяющего протяженность этого участка, не приводим ввиду его громоздкости).

Таким образом, мы установили, что наличие выпуклости на кинетической кривой 3 (рис. 3.1) связано только с образованием осадка на поверхности мембраны. Из этого следует, что попытки интерпретировать выпуклый участок кинетической кривой или участок, следующий за такой выпуклостью, с помощью модели постепенного закупоривания (155; 1) противоречат физической природе исследуемого процесса микрофльтрации.

3.2. Сравнение с экспериментальными данными

Разработанный алгоритм расчета кинетической кривой был использован для обработки экспериментальных данных, полученных в [11, 155]. В [155] изучали процесс проточной микрофльтрации в плоскокамерном модуле с мембраной *Gelman Science Versapore-200* (эффективный размер пор – 0.2 мкм, площадь мембраны – 80 см², скорость суспензии с частицами диаметром 12 нм – 0.5 м/с, концентрация частиц – 1 г/л). На рис. 3.2 изображены результаты расчетов. Видно, что модель адекватно описывает экспериментальные данные. Отклонение расчетных кривых от экспериментальных точек при больших временах связано с тем, что проточный мембранный модуль со временем выходит на установившийся режим работы, а разработанная модель предполагает нестационарный процесс. Ясно, что попытка авторов [155] обработать точки за выпуклостью с помощью модели постепенного закупоривания (прямые 3,4) ошибочна.

В [11] представлены результаты длительных экспериментов по очистке санитарно-гигиенической воды (СГВ), прове-

денных в Институте медико-биологических проблем. Система очистки СГВ включала блок микрофльтрации, через который пропускали воду, загрязненную моющими средствами (синтетическими ПАВ), механическими и коллоидными частицами, смытыми с тела испытуемых. Затем фильтрат подавался на обратноосмотический аппарат и блок сорбционной доочистки. В экспериментах использовали радиальный микрофильтр, в котором пористая металлокерамическая фильтрующая поверхность была пропитана силикагелем. Смывная вода содержала около 1 г/л механических и коллоидных примесей. Задерживающая способность фильтра была близка к 100%. Статический перепад давления на фильтре поддерживали постоянным на уровне 0.02 МПа. Площадь мембраны равнялась 35 дм². Скорость фильтрации измеряли с помощью мерных цилиндров (100 и 500 мл) и секундомера с погрешностью не более 3%.

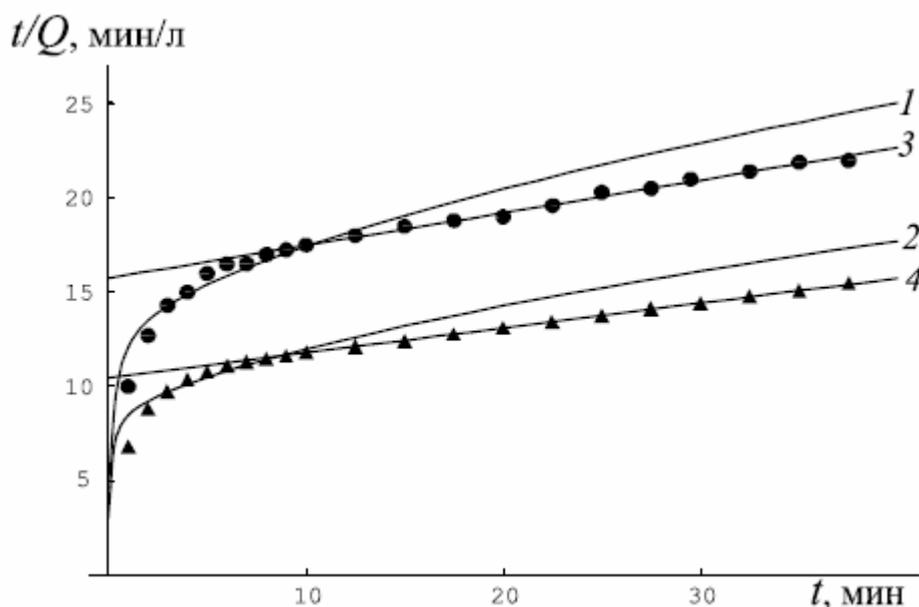


Рис. 3.2. Кинетические кривые для процесса проточной микрофльтрации: 1, 2 — рассчитанные по модели (1)–(7) ($r_0 = 0.1 \times 10^{-6}$ м, $k_s = 12.8$, $N_0 = 2.29 \times 10^{11}$); 3, 4 — модель постепенного закупоривания [155]; точки — экспериментальные данные [155]; 1 — $\Delta P = 3.8$ кПа, $\beta = 0.044$, $l = 10^{-5}$ м, $t_{cp} = 0.58$ с; 2 — 4.85 кПа, 0.031, 8.23×10^{-6} м, 0.23 с.

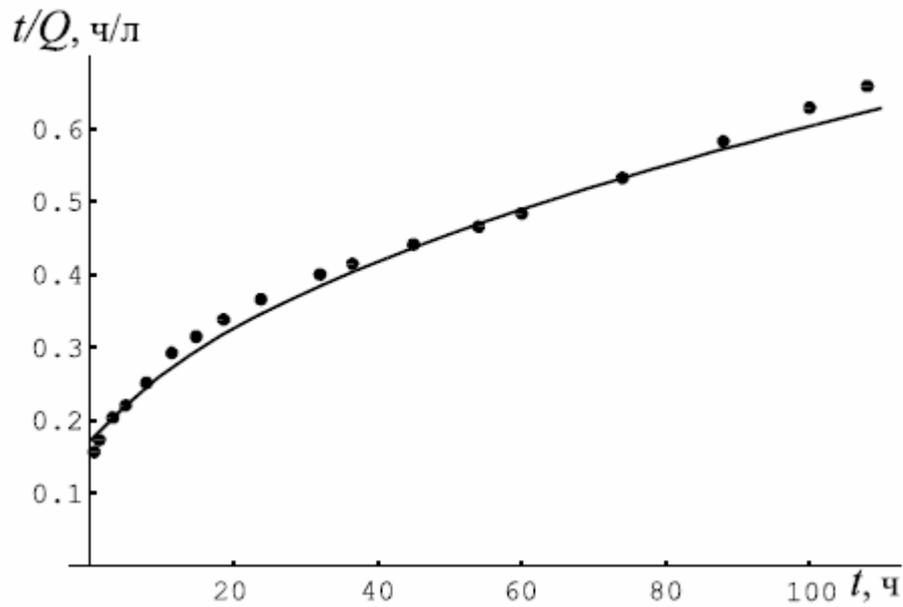


Рис. 3.3. Кинетическая кривая для радиального металлокерамического микрофилтра: линия — расчет по предложенной модели ($l = 1.6 \times 10^{-3}$ м, $r_l = 4.88 \times 10^{-8}$ м, $r_{up} = 1.35 \times 10^{-7}$ м, $r^* = 0.9 \times 10^{-7}$ м, $\sigma = 2.1 \times 10^{-8}$ м, $\beta = 23.73$, $k_s = 9$, $d_p = 27$ нм, $t_{cp} = 3680$ с, $n_0 = 1.17 \times 10^{13}$), точки — экспериментальные данные [11].

Экспериментальные данные по кинетике процесса микрофльтрации представлены на рис. 3.3. Коэффициенты модели были найдены из экспериментальных точек. Видно, что теоретические кривые достаточно хорошо описывают данные экспериментов.

Таким образом, предложенная математическая модель позволяет адекватно описать реальный микрофльтрационный процесс и может быть использована при расчете микрофльтрационных аппаратов.

3.3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты, показывающие влияние параметров процесса на форму кинетической кривой для процесса микрофльтрации, были проведены для мембраны SM фирмы "Millipore" с эффективным диаметром пор 0.22 мкм, имеющей проницаемость по дистиллированной воде $0.0025 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при $7.7 \times 10^4 \text{ Па}$ и комнатной температуре [11].

Установили, что наибольшее влияние на выпуклость кинетической кривой оказывают величины k_s и отношения среднего размера пор к критическому радиусу (рис. 3.4, 3.5). Чем больше k_s , тем больше выпуклость кривой. Выпуклость кривой также растет с уменьшением ρ^* (за исключением области, где средний радиус значительно меньше ρ_p). При этом безразмерное время, необходимое для образования подслоя осадка, на несколько порядков меньше, чем критическое время постепенного закупоривания для пор с радиусом r_{up} (штриховая линия на рис. 3.4 соответствует τ_{cr} для r_{up}). Как и следовало ожидать, процесс полного закупоривания не оказывает заметного влияния на кинетическую кривую суммарного процесса, если на мембране есть значительная доля пор с радиусом больше $\frac{d_p}{2}$. В то же время величина удельного сопротивления слоя осадка r_c оказывает наибольшее влияние на форму кинетической кривой за зоной ее наибольшей выпуклости.

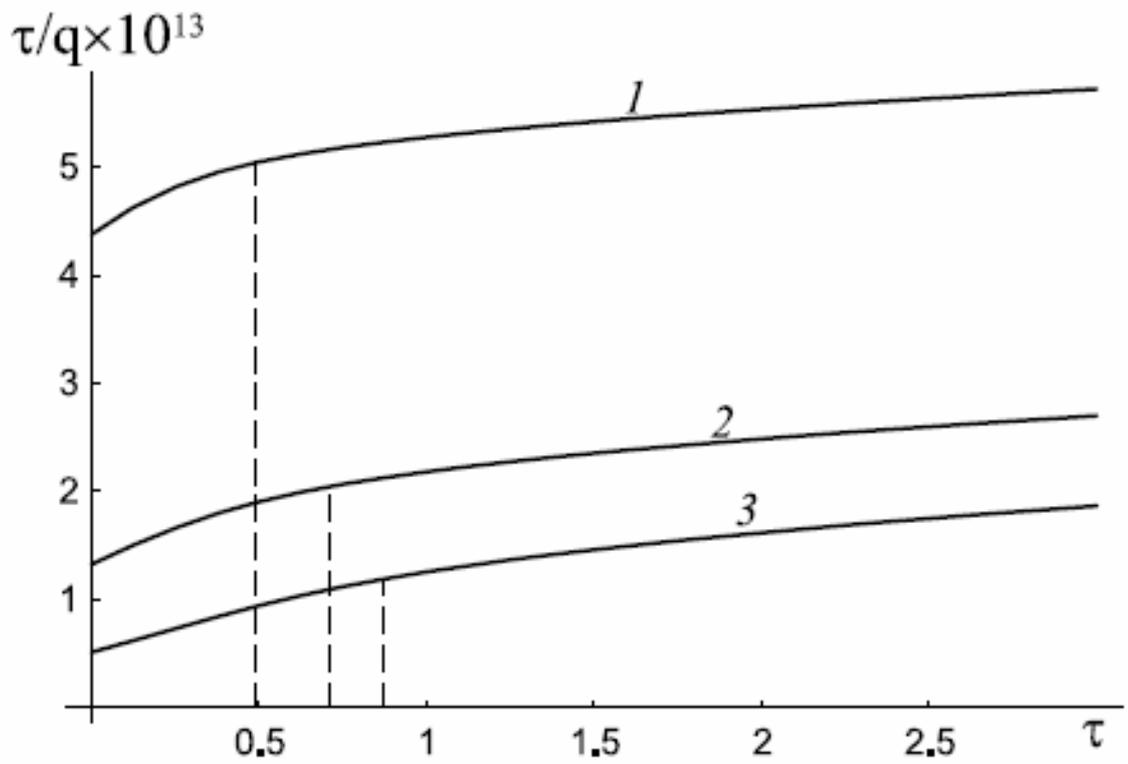


Рис. 3.4. Влияние k_s на выпуклость кинетической кривой ($l = 28.2 \times 10^{-6} \text{ м}$, $d_p = 2.2 \times 10^{-8} \text{ м}$, $r^* = 1.1 \times 10^{-7} \text{ м}$, $r_{up} = 1.83 \times 10^{-7} \text{ м}$, $r_l = 5.96 \times 10^{-8} \text{ м}$, $\sigma = 2.57 \times 10^{-8} \text{ м}$, $n_0 = 1.6 \times 10^{13}$): 1 - $k_s = 6$, $\beta = 1.81$, $t_{cp} = 0.04 \text{ с}$; 2 - 9, 20.67, 0.011 с; 3 - 12, 116.13, 0.006 с.

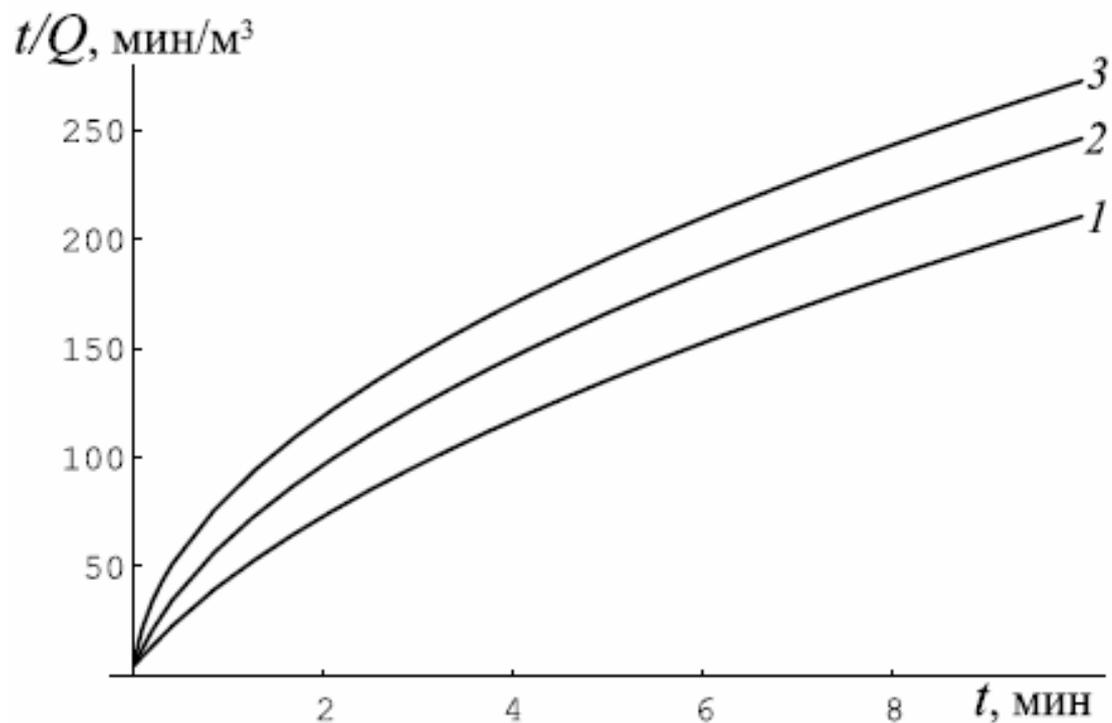


Рис. 3.5. Влияние среднего размера пор в логнормальном распределении на выпуклость кинетической кривой ($d_p = 2.93 \times 10^{-8}$ м, $k_s = 7.5$, $\beta = 0.349$, $\rho_\sigma = 0.23$, $n_0 = 5.95 \times 10^{12}$): 1 - $\rho^* = 0.7$, $\rho_l = 0.24$, $\rho_{up} = 1.37$, $\tau_{cp} = 0.013$; 2 - 1, 0.54, 1.67, 4×10^{-3} ; 3 - 1.3, 0.84, 1.97, 9×10^{-4} .

ГЛАВА 4. НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВНУТРИ ПОР ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [14].

Процесс постепенного закупоривания пор ультра- и микрофльтрационных мембран, при котором производительность мембран падает во времени из-за уменьшения свободного сечения пор, вызванного захватом частиц внутренней поверхностью пор, играет важную роль в работе биореакторов с погруженным мембранным модулем (submerged membrane bioreactor) [91, 162]. Такие биореакторы, используемые для получения очищенной воды с помощью модулей полуволоконных мембран, погруженных в емкость со сточными водами, где загрязнения подвергаются биологическому разложению, представляют одно из самых перспективных направлений мембранной технологии. Поэтому исследование механизма разделения, определяющего производительность и селективность мембран в мембранных биореакторах (МБР), представляет большой интерес для конструирования МБР и оптимального выбора технологического режима их эксплуатации.

Традиционный подход к описанию процесса постепенного закупоривания ультра- и микрофльтрационных мембран базируется на допущениях о равномерности толщины слоя частиц, осажденных на внутренней поверхностью поры, по ее длине; пропорциональности массы захваченных частиц объему пермеата Q , произведенного за время t ; идеальной селективной способности мембран по отношению к коллоидным частицам; и круглых цилиндрических порах [82, 162]. Согласно этому

подходу экспериментальные данные обрабатываются с помощью простого уравнения:

$$t / Q = A t + B, \quad (4.1)$$

где A и B – эмпирические константы. Достоинством этого метода является его простота. Недостатки – нереалистичные допущения о равномерности профиля слоя захваченных частиц по длине мембраны и идеальной селективности мембраны. Модификация этого метода, предложенная в [12], основанная на предположении о том, что частицы осаждаются не по всей длине поры мембраны, а лишь на входном ее участке до момента достижения критического диаметра, при котором частицы уже не могут проникать в пору, позволила сделать модель более реалистичной, но не смогла кардинальным образом устранить недостатки этого подхода. Например, модель не может объяснить процесс выхода реального фильтра на селективный режим (*filter ripening*) и дать обоснованные рекомендации по выбору оптимального среднего размера пор чистой мембраны с точки зрения ее селективности.

Известные теоретические модели, рассматривающие процесс захвата частиц внутри пор мембраны с позиций барьерной теории, траекторий частиц внутри пор под действием электростатических и других сил, и т. п., игнорируют сужение пор вследствие образования слоя захваченных частиц и соответствующее снижение потока пермеата [7, 41, 162]. Так как процесс постепенного закупоривания пор ультра- и микрофильтрационных мембран, как правило, характеризуется резким падением потока пермеата до достижения критического радиуса пор, а механизмы взаимодействия частиц с внутренней поверхностью поры еще недостаточно изучены, эти

теории могут вносить большую ошибку при оценке поведения концентрации частиц в пермеате.

Процесс постепенного закупоривания пор мембраны имеет много общего с процессом постепенного закупоривания порового пространства зернистых слоев в ходе процесса объемной фильтрации [69, 153]. Используемые в этом подходе макроскопические дифференциальные уравнения, описывающие материальный баланс с привлечением коэффициента фильтрации, в ряде случаев позволили описать поведение концентрации фильтрата в условиях снижения потока фильтрата из-за сужения порового пространства, вызванного осаждением частиц на зернах-коллекторах. Следует отметить, что этот подход уже позволил успешно описать процесс осаждения частиц в полволоконных мембранных модулях с учетом неравномерности профиля осадка по глубине фильтра [116, 121].

Целью настоящей статьи является описание процесса постепенного закупоривания пор в ультра- и микрофильтрационных мембранах на основе макроскопического подхода теории объемной фильтрации, использующего понятие коэффициента фильтрации (осаждения частиц), для учета пространственной неравномерности процесса осаждения частиц на внутренней поверхности пор и оценки изменения концентрации пермеата в условиях снижающегося во времени потока пермеата.

4.1. Постановка задачи

Рассмотрим мембрану с одинаковыми круглыми цилиндрическими порами радиусом r_p и длиной l , используемую

для фильтрации несжимаемой изотермической суспензии, содержащей круглые частицы одного размера радиусом a с малой концентрацией c_0 (рис. 4.1). Как и в [82, 153, 162], принимаем, что диффузией частиц внутри пор можно пренебречь, вязкость жидкости внутри поры не изменяется, а по поперечному сечению поры происходит полное и мгновенное перемешивание. Аналогично [69, 153], полагаем, что частицы могут захватываться внутренней поверхностью поры, и скорость этого процесса определяется коэффициентом осаждения (фильтрации), площадью захватываемой поверхности и локальной концентрацией частиц внутри поры. Коэффициент осаждения принимаем постоянным. Так как вследствие захвата частиц на входном участке поры концентрация взвешенных коллоидных частиц по глубине поры будет падать, то толщина слоя частиц должна уменьшаться по длине поры.

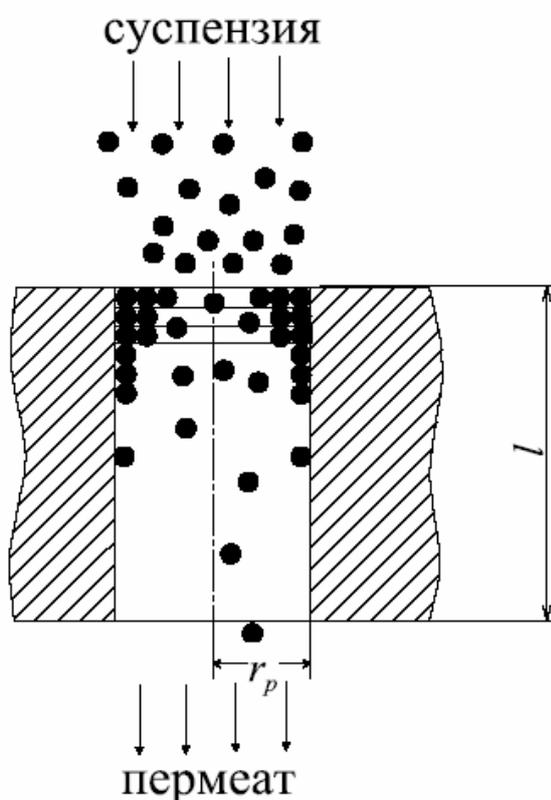


Рис 4.1. Схематическое изображение процесса постепенного закупоривания поры ультра- и микрофильтрационных мембран.

Разобьем пору по длине на поперечные кольцевые слои шириной, равной диаметру частиц. Принимаем, что частицы могут быть захвачены непосредственно внутренней поверхностью поры или поверхностью образовавшегося на ней слоя частиц. Считаем, что каждый кольцевой слой представляет собой короткую цилиндрическую пору, для которой справедливо течение, описываемое формулой Пуазейля. Тогда объемный поток жидкости W через кольцевой слой i можно найти по формуле [16]:

$$W_i(t) = \pi P \left(8 \mu l \sum_{n=1}^i \frac{2a}{r^4 (\Gamma_n[t])} \right)^{-1}, \quad (4.2)$$

где P – трансмембранное давление, μ – коэффициент динамической вязкости, r – радиус поры.

Вся глубина поры l разбивается на кольцевые слои, число которых N равно $\lfloor l / (2a) \rfloor$. При этом значение координаты z для слоя i задается с помощью выражения:

$$z_i = a(2i - 1), \text{ где } i = 1..N.$$

Осаждение частиц внутри поры может быть описано с помощью классической модели объемного фильтрования [69, 153]:

$$\frac{\partial (\varepsilon_p c)}{\partial t} + \frac{\partial (cu)}{\partial z} = -s_p \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta F(r) c, \quad (4.4)$$

где ε_p – пористость мембраны, c – концентрация коллоидных частиц, u – линейная скорость (объемная скорость течения суспензии через пору на единичную площадь мембраны),

$s_p = \frac{2\varepsilon_{p0}}{r_p}$ – удельная поверхность пор на единицу объема мем-

браны, Γ – удельная массовая концентрация осажденных частиц, отнесенная к начальной внутренней поверхности поры, β – коэффициент осаждения частиц, r_p – начальный радиус поры, ε_{p0} – исходная пористость мембраны.

Начальные и граничные условия задаем в виде:

$$c = c_0, \quad \text{при } t \geq 0, z = 0; \quad (4.5)$$

$$c = 0, \Gamma = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (4.6)$$

Так как происходит сужение поверхности, доступной для осаждения частиц, то скорость осаждения уменьшается с ростом слоя осадка. Объемный прирост массы осадка в начальный момент равен $2\pi r_p l \beta$. Затем объемный поток будет падать, равняясь $2\pi r l \beta$. Отсюда следует необходимость введения в (4.4) корректирующей функции $F(r) = r / r_p$.

Сужение поры вследствие захвата частиц ее внутренней поверхностью приводит к уменьшению объема, занимаемого суспензией. Поэтому пористость определяем как

$$\varepsilon_p = \frac{\pi r^2 l}{\pi r_p^2 l} \varepsilon_{p0} = \frac{r^2}{r_p^2} \varepsilon_{p0}.$$

Определим r как функцию Γ .

$$-2\pi l r dr = \frac{2\pi r_p l d\Gamma}{\theta_m \rho_p}. \quad (4.7)$$

Проинтегрировав левую и правую части уравнения (4.7) с учетом начального условия (4.6), получаем

$$r^2 = r_p^2 - 2 \frac{\Gamma r_p}{\theta_m \rho_p}. \quad (4.8)$$

Отсюда

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p0} F^2(\Gamma),$$

где

$$F(\Gamma) = \sqrt{1 - 2 \frac{\Gamma}{\theta_m \rho_p r_p}}.$$

Выражение для линейной скорости $u = W \varepsilon_p / \pi r_p^2$ с учетом разбиения на кольцевые слои принимает вид:

$$u_i = \frac{u_0}{\frac{2a}{l} \sum_{n=1}^i \frac{1}{\left(1 - 2 \frac{\Gamma_n}{\theta_m \rho_p r_p}\right)^2}}.$$

Так как количество слоев велико, то с пренебрежимо малой погрешностью мы можем перейти к интегралу

$$u = \frac{u_0}{\frac{1}{z} \int_0^z \frac{dz_1}{\left(1 - 2 \frac{\Gamma}{\theta_m \rho_p r_p}\right)^2}} = \frac{u_0}{\frac{1}{z} \int_0^z \frac{dz_1}{F^4(\Gamma)}}.$$

С учетом полученных выражений, уравнения (4.3) и (4.4) преобразуются к виду

$$\frac{\partial (\varepsilon_{p0} F^2[\Gamma] c)}{\partial t} + u_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(c \left\{ \frac{1}{z} \int_0^z \frac{dz_1}{F^4[\Gamma]} \right\}^{-1} \right) = -s_p \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta F[\Gamma] c. \quad (4.10)$$

4.2. Приближенное решение

Задача представляет собой интегро-дифференциальное уравнение, принадлежащее к типу уравнений, которые могут быть решены обобщенным методом осреднения переменного параметра, описанным в главе 1. Суть этого метода состоит в использовании известного решения задачи с постоянным (усредненным) параметром для получения достаточно точного

(погрешность от 1 до 15%) приближенного решения задачи с переменным параметром. Используя решение с усредненным параметром, обычно получают три кривые искомой зависимости для трех различных интервалов протекания процесса. Затем на основе верхних границ интервалов и соответствующих значений усредненного параметра проводят его интерполяцию для интересующей области аргумента. Наконец, полученную интерполяцию подставляют вместо усредненного постоянного значения в зависимость для искомой функции.

Решим задачу (4.9)–(4.10) с граничными и начальными условиями (4.5)–(4.6) для случая, когда переменная скорость u заменена постоянным усредненным значением $\langle u \rangle$, используя процедуру решения, описанную в [153].

$$\frac{\partial (\varepsilon_{p0} F^2 [\Gamma] c)}{\partial t} + \langle u \rangle \frac{\partial c}{\partial z} = -s_p \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta F [\Gamma] c. \quad (4.12)$$

Введем $s = s_p / \varepsilon_{p0} = 2 / r_p$. Перейдем к безразмерным параметрам: $\tau = s \beta t$, $N_\beta = \frac{s_p \beta l}{u_0}$, $Z = \frac{z}{l}$, $\langle v \rangle = \frac{\langle u \rangle}{u_0}$, $\gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma$,

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad N_\gamma = \frac{c_0}{2 \theta_m \rho_p}.$$

Задача в безразмерном виде приобретает вид:

$$\frac{\partial \left([1 - 2N_\gamma \gamma] C \right)}{\partial \tau} + \frac{\langle v \rangle}{N_\beta} \frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \sqrt{1 - 2N_\gamma \gamma} \quad C. \quad (4.14)$$

Перейдем к скорректированному времени:

$$\Theta = \tau - \frac{N_{\beta}}{\langle v \rangle} \int_0^z [1 - 2N_{\gamma} \gamma] dZ_1.$$

Как и в [153], для упрощения положим, что $\frac{N_{\beta}}{\langle v \rangle} \int_0^z [1 - 2N_{\gamma} \gamma] dZ_1$ - это функция только координаты, т.е., не зависит от времени.

Тогда система (4.13)-(4.14) принимает вид:

$$\frac{\langle v \rangle}{N_{\beta}} \frac{\partial C}{\partial Z} + (1 - 2N_{\gamma} C) \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta} = 0, \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Theta} = \sqrt{1 - 2N_{\gamma} \gamma} C. \quad (4.16)$$

Очевидно, что в нашем случае $2N_{\gamma} C \ll 1$. Следовательно, уравнение (4.15) преобразуется к виду:

$$\frac{\langle v \rangle}{N_{\beta}} \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta} = 0. \quad (4.17)$$

Начальные и граничные условия записываются как

$$C = 0, \quad \gamma = 0 \quad \text{при } \Theta \leq 0, \quad Z \geq 0, \quad (4.18)$$

$$C = 1 \quad \text{при } \Theta > 0, \quad Z = 0. \quad (4.19)$$

Задача (4.16)-(4.19) может быть сведена к обыкновенному дифференциальному уравнению [76, 121]:

$$\frac{d \gamma}{d Z} = -\sqrt{1 - 2N_{\gamma} \gamma} \frac{N_{\beta}}{\langle v \rangle} \gamma, \quad (4.20)$$

$$Z = 0, \quad \gamma = \gamma_0, \quad (4.21)$$

где входное значение γ_0 определяется из решения уравнения

$$\frac{d \gamma_0}{d \Theta} = \sqrt{1 - 2N_{\gamma} \gamma}, \quad (4.22)$$

$$\Theta = 0, \quad \gamma_0 = 0. \quad (4.23)$$

Для расчета γ_0 получаем следующее выражение:

$$\gamma_0 = \frac{1 - (1 - N_\gamma \Theta)^2}{2N_\gamma}. \quad (4.24)$$

Таким образом, выражение для нахождения γ в случае усредненной линейной скорости u и принимает вид:

$$\gamma = \frac{1}{2N_\gamma} \left\{ 1 - \left(\tanh \left[\operatorname{arctanh} (1 - N_\gamma \Theta) + \frac{N_\beta}{2 \langle v \rangle} X \right] \right)^2 \right\}. \quad (4.25)$$

Так как время, за которое фронт частиц достигает выхода первоначально "чистой" поры, на практике очень мало (несколько секунд), можно принять, что скорректированное время будет приближенно равно реальному времени процесса: $\Theta \approx \tau$.

Для нахождения безразмерного потока пермеата (проницаемости) будем использовать интегральную формулу:

$$v = \left(\int_0^1 \frac{dz_1}{(1 - 2N_\gamma \gamma [\langle v \rangle_\tau, z_1, \tau])^2} \right)^{-1}. \quad (4.26)$$

Значение $\langle v \rangle_\tau$ будем находить с помощью итерационного алгоритма (метода последовательных приближений) [123]:

$$\langle v \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\int_0^1 \frac{dz_1}{(1 - 2N_\gamma \gamma [\langle v \rangle_\tau, z_1, \tau_1])^2} \right)^{-1} d\tau_1. \quad (4.27)$$

Значения $\langle v \rangle_\tau$ будут рассчитаны для трех конечно-интервальных значений τ . Затем будем использовать интерполяцию вида [123]:

$$\langle v \rangle_\tau = 1 + a_1 \tau + a_2 \tau^2 + a_3 \tau^3,$$

где a_1, a_2, a_3 - произвольные константы.

Объем пермеата будем рассчитывать по формуле

$$Q = \frac{\pi r_p^3 \langle v \rangle_\tau u_0}{2 \varepsilon_{p0} \beta} \tau. \quad (4.28)$$

При малом количестве кольцевых слоев предпочтительнее использовать аналогичные дискретные выражения (см. уравнение (4.2)). Следует отметить, что интеграл в уравнении (4.26) может быть взят в аналитическом виде. Однако ввиду его громоздкости это выражение не будет представлено в настоящей главе.

Расчет будем проводить до момента τ_{cr} , соответствующего достижению входной частью поры критического радиуса (когда частицы больше не смогут проникать в пору). Используя (4.8) и (4.24), получаем

$$\tau_{cr} = \frac{1 - \rho_{cr}}{N_\gamma},$$

где $\rho_{cr} = k_s a / r_p$.

Согласно [153], функция C , соответствующая решению задачи (4.16)–(4.19), рассчитывается как

$$C = \frac{\gamma}{\gamma_0}. \quad (4.29)$$

Вычислим C при $Z = 1$ в начальный момент времени $\Theta \rightarrow 0$. В первые моменты времени $v \rightarrow 1$, $r \rightarrow r_p$. Отсюда следует, что профиль C подчиняется простейшей модели объемной фильтрации [153]:

$$\frac{1}{N_\beta} \frac{\partial C}{\partial Z} + \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta} = 0, \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \Theta} = C. \quad (4.31)$$

Решением этой задачи при начальных условиях (4.18) и (4.19) является профиль:

$$C = \exp[-N_\beta Z].$$

Тогда безразмерная концентрация коллоидных частиц в пермеате, т.е, при $Z = 1$, задается в виде

$$C_p = \exp[-N_\beta]. \quad (4.32)$$

Данное выражение является справедливым для исходной задачи (4.3)–(4.4).

На начальном этапе процесса постепенного закупоривания можно использовать более простое выражение для проницаемости, которое было получено путем решения уравнений (4.11)–(4.12) при постоянном значении параметра $F(\Gamma)$:

$$v = \frac{N_\beta \langle v \rangle^{-1}}{\ln \left[\frac{e^{N_\beta \langle v \rangle^{-1}} - 2N_\gamma \tau}{1 - 2N_\gamma \tau} \right] + \frac{2N_\gamma \tau \left(e^{N_\beta \langle v \rangle^{-1}} - 1 \right)}{\left(1 - 2N_\gamma \tau \right) \left(e^{N_\beta \langle v \rangle^{-1}} - 2N_\gamma \tau \right)}}. \quad (4.33)$$

4.3. Упрощенные аналитические выражения для инженерных расчетов

Аналитическое выражение для расчета потока пермеата может быть получено с помощью подстановки линейной аппроксимации усредненного выражения для безразмерной скорости пермеата v в уравнение (4.25) и последующего интегрирования уравнения (4.27).

Представим $\langle v \rangle_\tau$ в виде

$$\langle v \rangle_\tau = 1 - a_1 \tau, \quad (4.34)$$

где a_1 – параметр, значение которого можно оценить на основе исследования задачи (4.3)–(4.6) при малых значениях времени τ .

В этом случае $F(\Gamma)$ можно принять равным единице, а задача (4.3)–(4.6) в безразмерном виде записывается как

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial C}{\partial Z} = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = C. \quad (4.36)$$

с начальными и граничными условиями

$$C = 0, \quad \gamma = 0 \quad \text{при } \tau = 0, \quad Z \geq 0, \quad (4.37)$$

$$C = 1 \quad \text{при } \tau > 0, \quad Z = 0. \quad (4.38)$$

С помощью преобразования Лапласа можно получить широко известное в теории объемной фильтрации решение для функции γ (см. главу 2.2.2):

При $\Theta < 0$

$$\gamma = 0. \quad (4.39)$$

При $\Theta > 0$

$$\gamma = \Theta \times \exp[-N_\beta Z], \quad (4.40)$$

где $\Theta = \tau - N_\beta Z$.

Как и в главе 4.2, здесь можно принять, что $\Theta \approx \tau$.

Тогда при малых τ уравнение (4.27) записывается в виде

$$\langle v \rangle_\tau \approx \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(\int_0^1 \frac{dZ_1}{(1 - 2N_\gamma \tau \exp[-N_\beta Z])^2} \right)^{-1} d\tau_1. \quad (4.41)$$

Представив $1 / (1 - 2N_\gamma \tau \exp[-N_\beta Z])^2$ в виде ряда Тейлора и оставив только линейную часть этого ряда, получаем

$$\langle v \rangle_\tau \approx \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(1 + \frac{4(1 - \exp[-N_\beta]) N_\gamma \tau}{N_\beta} \right)^{-1} d\tau_1. \quad (4.42)$$

После замены знаменателя соответствующим рядом Тейлора первой степени и взятия интеграла получаем

$$\langle v \rangle_\tau \approx 1 - 2 \frac{N_\gamma}{N_\beta} \left(1 - \exp[-N_\beta] \right) \tau.$$

Отсюда следует, что

$$a_1 = 2 \frac{N_\gamma}{N_\beta} \left(1 - \exp[-N_\beta] \right). \quad (4.43)$$

Подставив выражение (4.34) в уравнение (4.26), получаем

$$v \approx \left(\int_0^1 \frac{dz_1}{\left(\tanh \left[\operatorname{arctanh} \left(1 - N_\gamma \tau \right) + \frac{N_\beta}{2 \langle v \rangle} z \right] \right)^4} \right)^{-1}. \quad (4.44)$$

Интеграл в (4.44) берется аналитически. Конечное выражение для v записывается в виде:

$$v = 3N_\beta \times \left\{ 3N_\beta + \frac{2(1 - a_1\tau) \left(4 - 6N_\gamma\tau + 3(N_\gamma\tau)^2 \right)}{(1 - N_\gamma\tau)^3} - \right. \\ \left. - 2(1 - a_1\tau) \operatorname{cth} \left[\frac{N_\beta}{2(1 - a_1\tau)} + \operatorname{Arth} [1 - N_\gamma\tau] \right] \times \right. \quad (4.45) \\ \left. \times \left(4 + \operatorname{csch}^2 \left[\frac{N_\beta}{2(1 - a_1\tau)} + \operatorname{Arth} [1 - N_\gamma\tau] \right] \right) \right\}^{-1}.$$

Для преимущественно качественных оценок получим линейную аппроксимацию для безразмерной скорости пермеата v . Согласно уравнению (4.42) при малых значениях τ имеем

$$v \approx \left(1 + \frac{4 \left(1 - \exp[-N_\beta] \right) N_\gamma \tau}{N_\beta} \right)^{-1}. \quad (4.46)$$

Представив выражение в виде ряда Тейлора первого порядка, получаем

$$v \approx 1 - 4 \frac{N_\gamma}{N_\beta} \left(1 - \exp[-N_\beta]\right) \tau. \quad (4.47)$$

4.4. Оценка погрешности приближенных решений и аналитических выражений

При $Z = 0$ профиль удельной массовой концентрации γ , рассчитанный с помощью формулы (4.25), которая используется при получении приближенного решения в главе 4.3, задается в виде

$$\gamma = \frac{1}{2N_\gamma} \left\{1 - \left(1 - N_\gamma \Theta\right)^2\right\} = \tau - \frac{N_\gamma}{2} \tau^2. \quad (4.48)$$

Легко показать путем решения уравнения (4.10) при $c = c_0$, что это выражение тождественно равно точному решению исходной задачи (4.3) – (4.6) при $Z = 0$. Таким образом профиль удельной массовой концентрации γ , полученный приближенным методом, является точным на входе в пору.

Выражение (4.9) представляет собой сложное интегрально-дифференциальное уравнение, в котором подынтегральное выражение является нелинейной функцией удельной массовой концентрации γ . В связи с этим, задача (4.9), (4.10), (4.5), (4.6) не может быть преобразована к уравнению в частных производных с помощью процедуры, описанной в главе 2.2.1, которое бы удовлетворяло одному из шаблонов, заложенных в стандартные программы численного счета, такие как `pdsolve` в пакете Maple 9.5. В этом случае в пре-

образованном уравнении появляются частные производные под знаком радикала.

Поэтому будем исследовать погрешность приближенных решений при малых значениях $N_\gamma \tau$, что, в частности, соответствует малым значениям концентрации частиц в суспензии. В этом случае можно получить численное решение упрощенной (линеаризованной) задачи с помощью конечно-разностного метода Кранка-Николсона, включенного в пакет Maple 9.5 (глава 2.2.1). Уравнения (4.9)-(4.10) в безразмерном виде записываются как

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(F(\gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right) + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{1}{F(\gamma)} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \left\{ \frac{1}{Z} \int_0^Z \frac{dZ}{F^4(\gamma)} \right\}^{-1} \right) = - \frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (4.49)$$

где $F[\gamma] = \sqrt{1 - 2N_\gamma \gamma}$.

Представим $F[\gamma]$ и $\frac{1}{F^4(\gamma)}$ в виде рядов Тейлора первого порядка. Тогда уравнение (4.49) для малых значений τ можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1 - 2N_\gamma \gamma}{1 - N_\gamma \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right) + \\ & + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{1}{1 - N_\gamma \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \left\{ \frac{1}{Z} \int_0^Z (1 + 4N_\gamma \gamma) dZ_1 \right\} \right) = - \frac{\partial \gamma}{\partial \tau}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Начальные и граничные условия задаются как

$$\begin{aligned} v(0, Z) = Z, \quad v(\tau, 0) = 0, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \\ \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} = 5 - 4 \exp[-N_\gamma \tau] \end{aligned} \quad (4.51)$$

На рис. 4.2 приведены кривые для трех приближенных решений и численного решения (4.50)-(4.51). Все три приближенных решения практически не отклоняются от численно-

го решения при малых значениях τ . Также видно, что итерационное приближенное решение и аналитическое выражение (4.45) практически совпадают.

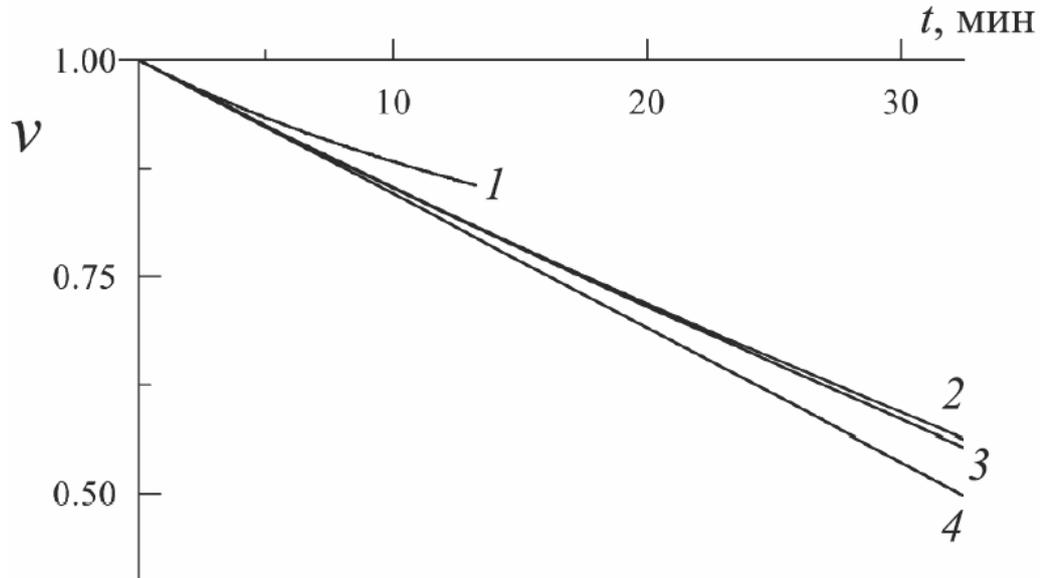


Рис 4.2. Сравнение численного и приближенных решений при малых значениях τ : 1 – численное решение (4.50)–(4.51), 2 – выражение (4.45), 3 – итерационное приближенное решение (глава 4.2), 4 – выражение (4.47).

4.5. Результаты расчетов и обсуждение

Представим N_β в более удобной для анализа полученных результатов форме:

$$N_\beta = \frac{s_p \beta l}{u_0} = \frac{16 \mu \beta l^2}{r_p^3 P}.$$

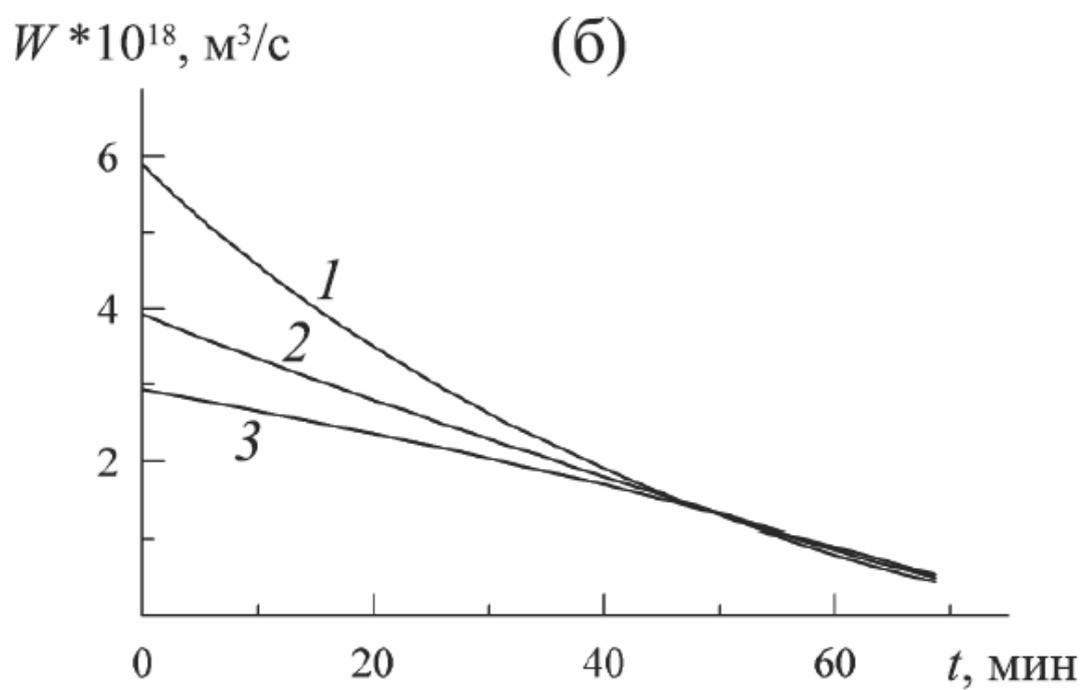
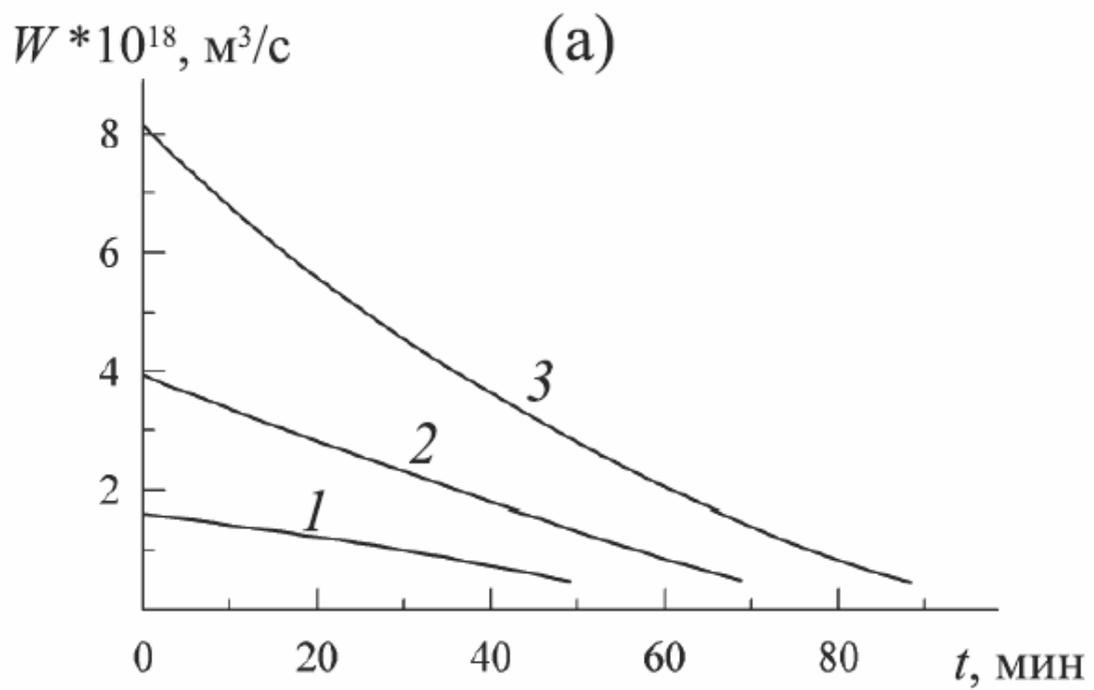
Это безразмерное число включает комбинацию основных параметров процесса: радиус чистой поры, ее длину, транс-мембранное давление и коэффициент осаждения. Как показали проведенные оценки, размер частиц в рамках представленной в настоящей главе модели оказывает несущественное влияние

на ход кинетических кривых, так как здесь не рассматривается зависимость коэффициента осаждения от размера частиц.

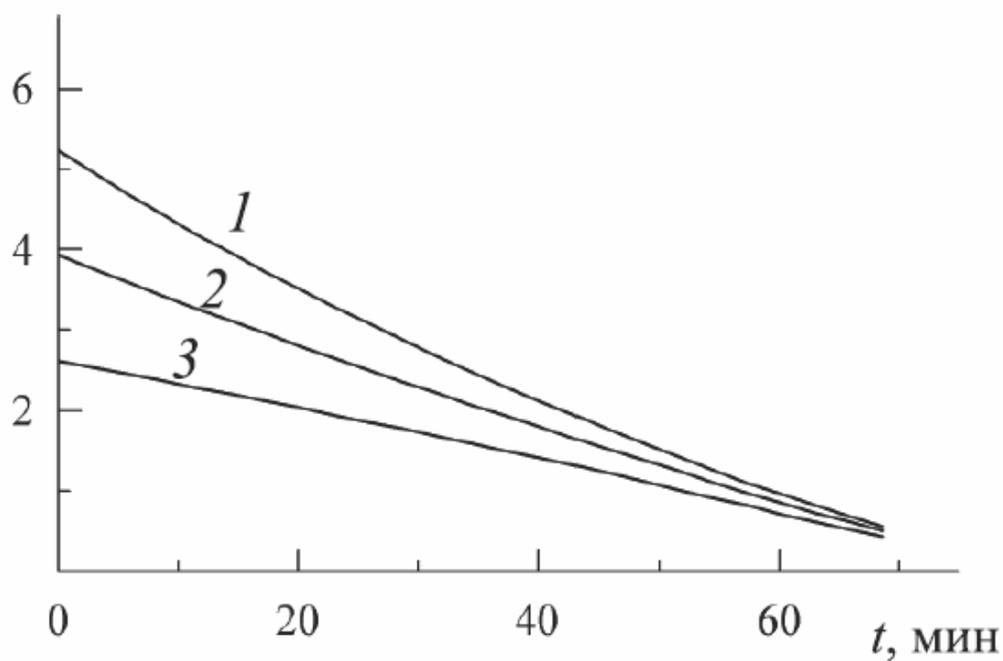
Были выбраны следующие базовые значения параметров, необходимых для проведения расчетов: $\beta = 0.5 \cdot 10^{-7}$ м/с, $a = 20$ нм, $r_p = 100$ нм, $l = 0.3$ мм, $\theta_m = 0.64$, $\rho_p = 2.3 \cdot 10^3$ кг/м³, $\mu = 10^{-3}$ Па · с, $P = 0.03$ МПа, $\varepsilon_p = 0.2$, $c_0 = 0.5$ кг/м³, $k_s = 1.5$.

Все расчеты проводили до момента, когда на устье поры ($z = 0$) достигается критический радиус.

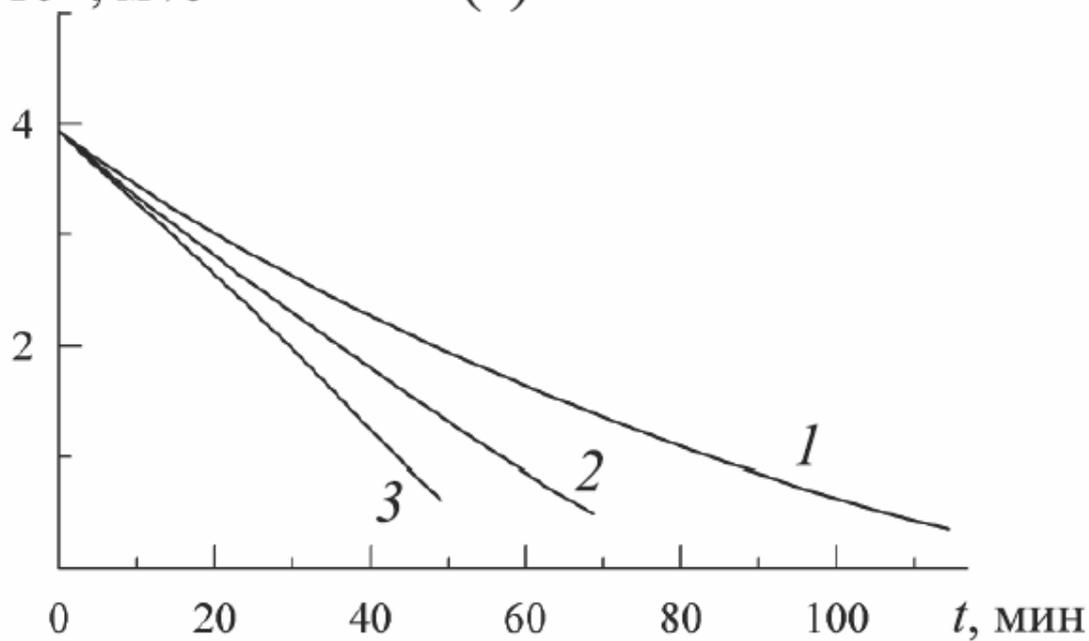
Как следует из выражения для N_β , оно должно сильно зависеть от длины и начального радиуса поры. С учетом этого факта и того, что кроме N_β и другие безразмерные параметры модели зависят от длины и начального радиуса поры, кинетические кривые зависимости от времени потока пермеата и его концентрации на выходе поры были построены для нескольких значений длины и начального радиуса поры (рис. 4.3а-б, 4.4). Влияние коэффициента осаждения, трансмембранного давления и концентрации частиц в суспензии проиллюстрировано на рис. 4.3в-д и рис. 4.5. Изменение профиля слоя захваченных частиц внутри поры проиллюстрировано на рис. 4.6, а вклад уменьшения площади поверхности, захватывающей частицы, вследствие сужения сечения поры со временем может быть оценен из кривых, изображенных на рис. 4.7. Рисунок 4.8 показывает, как расчетные кинетические кривые соотносятся с традиционным подходом к описанию процесса постепенного закупоривания.



$W * 10^{18}, \text{M}^3/\text{c}$ (В)



$W * 10^{18}, \text{M}^3/\text{c}$ (Г)



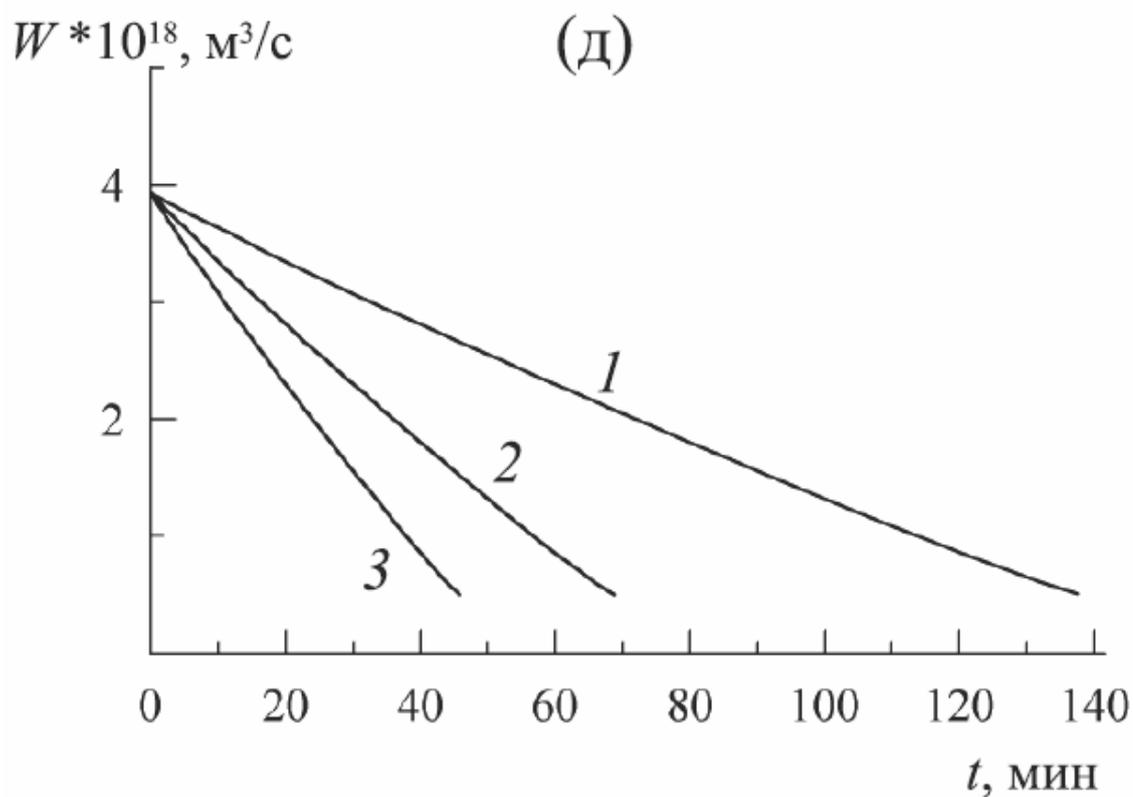


Рис 4.3. Зависимость потока пермеата от времени: (а) $r_p = 80$ (1), 100 (2), 120 (3) нм; (б) $l = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3) мм; (в) $P = 40$ (1), 30 (2), 20 (3) кПа; (г) $\beta = 0.3$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3) $\times 10^{-7}$ м/с; (д) $c_0 = 0.25$ (1), 0.5 (2), 0.75 (3) кг/м³.

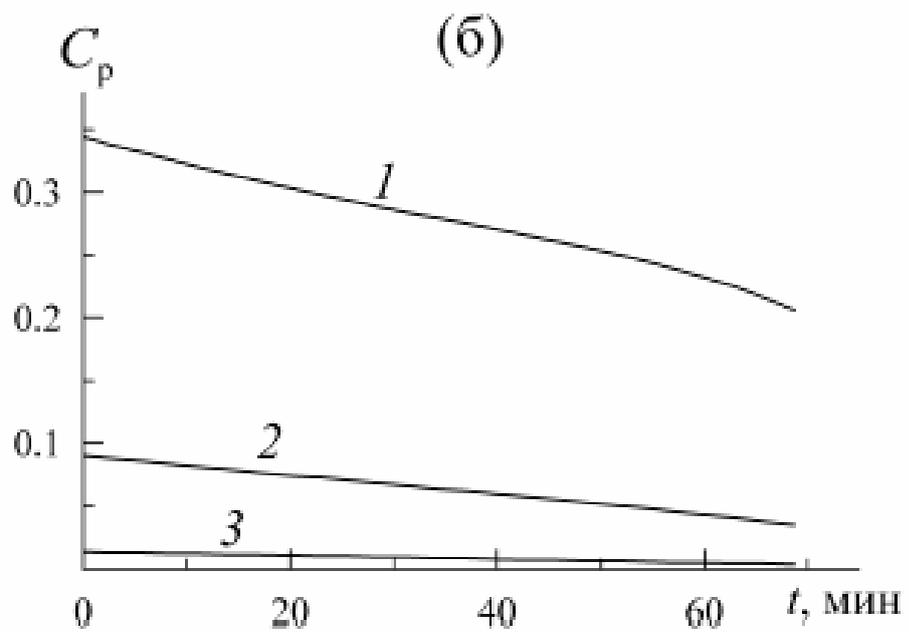
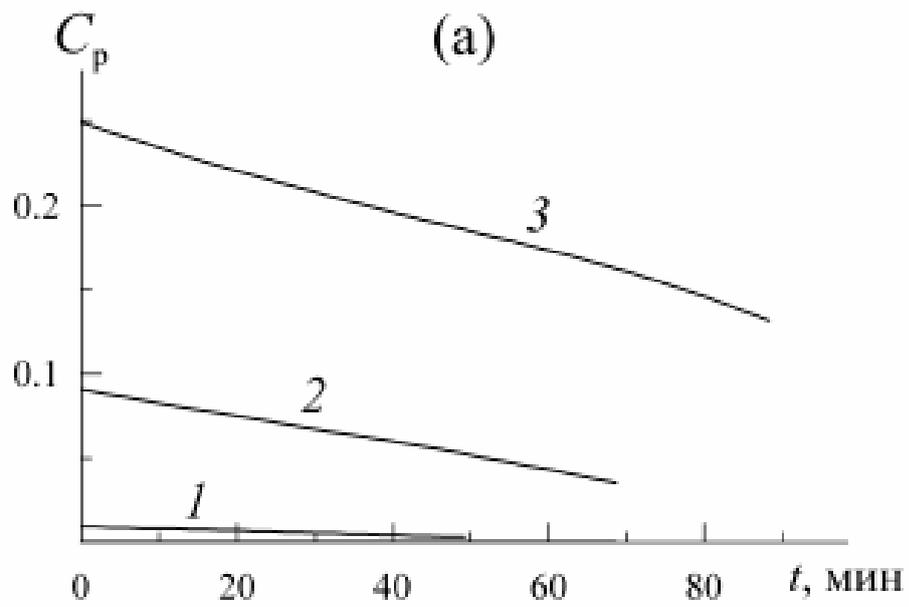


Рис 4.4. Зависимость концентрации частиц в пермеате на выходе из поры от времени: (а) $r_p = 80$ (1), 100 (2), 120 (3) нм; (б) $l = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.4 (3) мм.

Как и для традиционной модели с равномерным слоем осадка внутри поры, поток пермеата в процессе постепенного закупоривания с неравномерным слоем осадка резко увеличивается с ростом начального радиуса поры и уменьшением ее длины (рис. 4.3а-б). В то же время это приводит к резкому росту концентрации частиц на выходе из поры, что снижает селективность мембраны (рис. 4.4). Отсюда следует, что именно селективность мембраны на начальном этапе процесса (со временем концентрация частиц в пермеате падает, а селективность растет) может служить фактором, лимитирующим максимально достижимую производительность мембраны. При этом видно, что критический радиус для входного сечения поры достигается за разное время процесса. Уменьшение концентрации пермеата со временем вызвано снижением потока пермеата и соответствующим увеличением времени нахождения частиц внутри поры, что приводит к росту скорости осаждения. Факт улучшения селективности ультра- и микрофльтрационных мембран на начальном этапе процесса широко известен, но часто приписывается только лишь сжатию материала мембраны под действием давления и соответствующему уменьшению диаметра пор [162].

С увеличением трансмембранного давления объемный поток пермеата растет (рис. 4.3в). С уменьшением коэффициента осаждения и концентрации частиц в суспензии, объемный поток пермеата растет, и время необходимое для того, чтобы устье поры достигло критического радиуса, увеличивается (рис. 4.3г-д). Следует отметить, что все основные результаты анализа рис. 4.3а-д могут также быть получены

с помощью анализа простой аналитической формулы (4.47), записанной в размерном виде.

В качестве параметра, который может быть использован для оптимизации выбора параметров мембраны и процесса, может быть использовано безразмерное число N_{β} (рис. 4.5). Кривые для функции объема полученного пермеата от числа N_{β} в условиях, когда изменение N_{β} вызвано изменением только лишь одного из параметров, входящих в его состав, показывают, что объем пермеата монотонно падает с ростом числа N_{β} . При этом минимальное значение числа N_{β} , определяемое из уравнения (4.32) по заданному значению селективности мембраны, то есть заданному максимально допустимому значению концентрации частиц в пермеате в начальный период времени, должно быть использовано для определения максимально достижимого объема пермеата (вертикальная пунктирная линия на рис. 4.5). При этом наибольшее значение этого объема может быть определено путем подбора значений начального радиуса поры, ее длины и трансмембранного давления, тогда как коэффициент осаждения может быть определен эмпирически путем обработки экспериментальных данных. При этом важно учитывать, что начальный радиус поры и ее длина присутствуют в расчетных уравнениях не только в составе числа N_{β} .

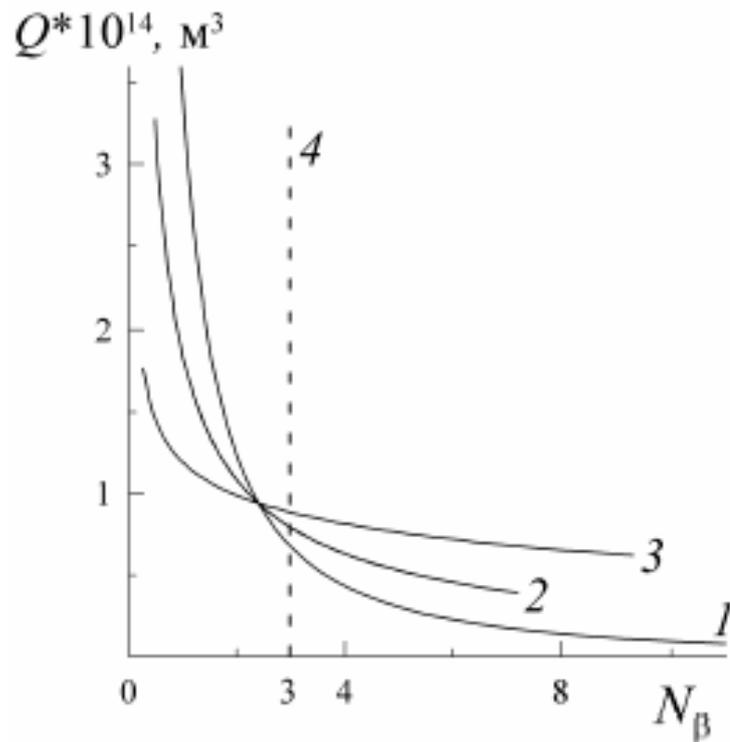


Рис. 4.5. Зависимость объема пермеата от безразмерного числа N_β : (1) – изменение только радиуса поры r_p , (2) – изменение только коэффициента осаждения β и трансмембранного давления P , (3) – изменение только длины поры l , (4) – селективность 95%.

Рисунок 4.6 показывает, что толщина слоя осадка частиц внутри мембраны в процессе постепенного закупоривания существенно неравномерна. Более активно слой растет на входном участке поры, тогда как его рост на выходе из поры незначителен. Этот результат ставит под сомнение ключевое допущение традиционной модели о равномерном слое осадка.

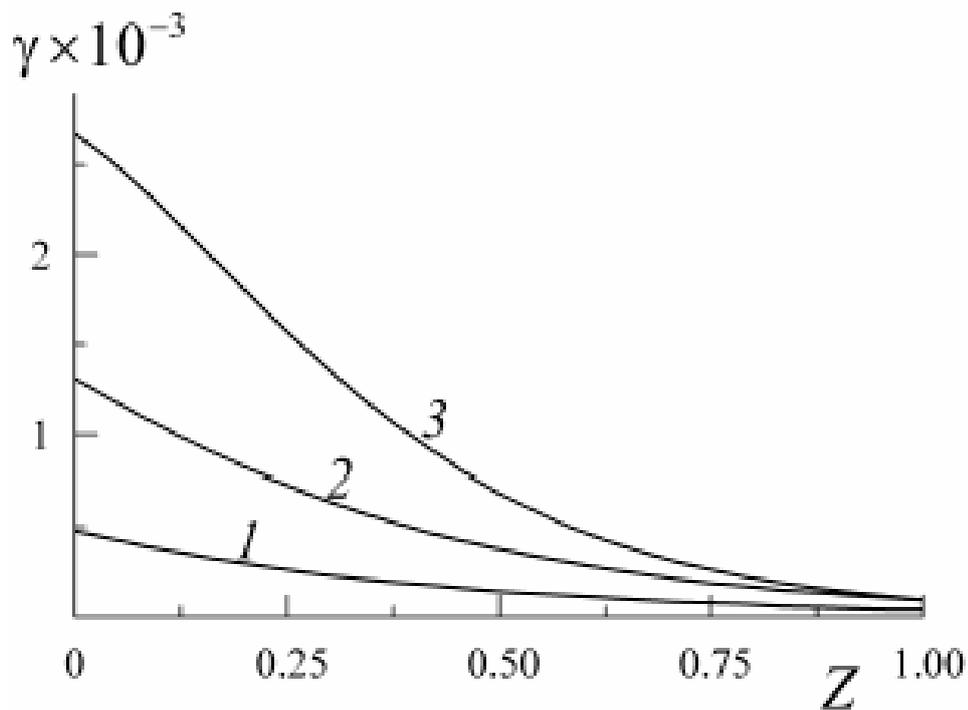


Рис. 4.6. Профиль слоя частиц, захваченных внутренней поверхностью поры в ходе процесса постепенного закупоривания ($t_{cr} = 4120$ с): $t = 500$ (1), 1500 (2), 4120 (3) с.

Сравнение кинетических кривых, построенных с учетом и без учета уменьшения площади поверхности захвата частиц в ходе процесса постепенного закупоривания (рис. 4.7), показывает, что они практически совпадают лишь в течение начального периода процесса и сильно расходятся к его концу. Учет уменьшения площади захвата частиц ведет к меньшей скорости осаждения частиц, более высокому значению поперечного сечения поры у ее выхода, а следовательно и к более высоким значениям потока пермеата и концентрации частиц. Это значит, что более простое аналитическое выражение (4.33) может быть напрямую использовано только для расчетов на начальном этапе процесса.

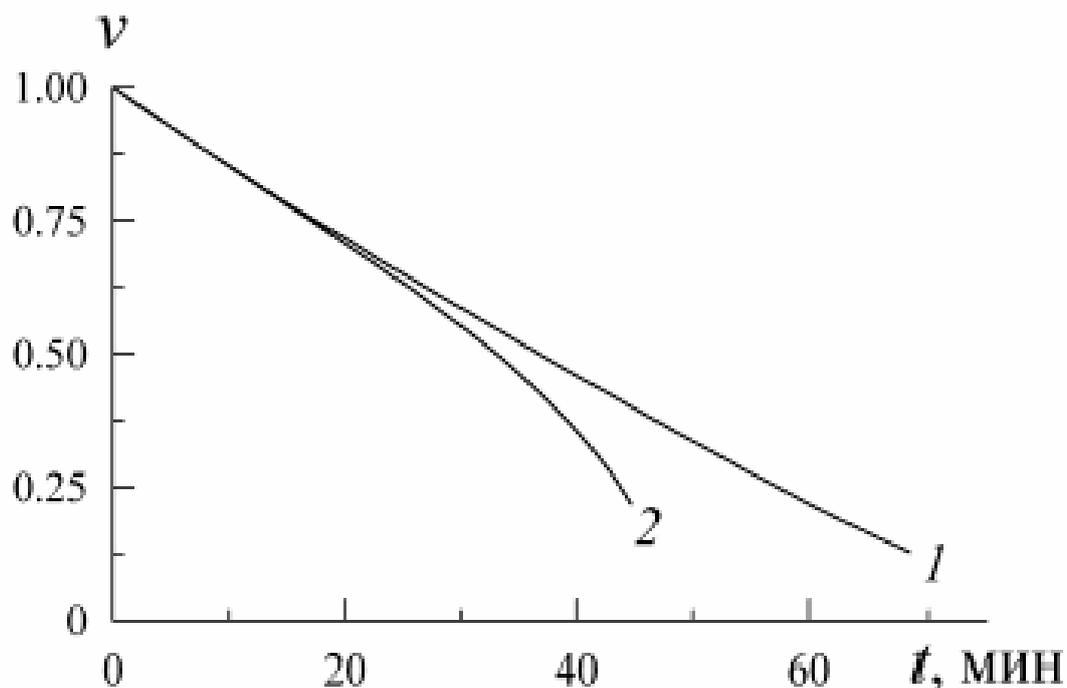


Рис. 4.7. Зависимость безразмерного потока пермеата от времени с учетом (1) и без учета (2) уменьшения площади поверхности, захватывающей частицы, вследствие роста слоя частиц на стенках поры.

Построение наших расчетных кривых в системе координат традиционной модели (рис. 4.8) показывает, что правомерность обработки и интерпретации экспериментальных результатов по постепенному закупориванию пор мембран в виде прямой линии, описываемой уравнением (4.1), вызывает большие сомнения, что качественно согласуется с результатами, полученными в [8, 12] для случая, когда осаждение частиц идет только на небольшом входном участке поры и описывается строго ступенчатым профилем.

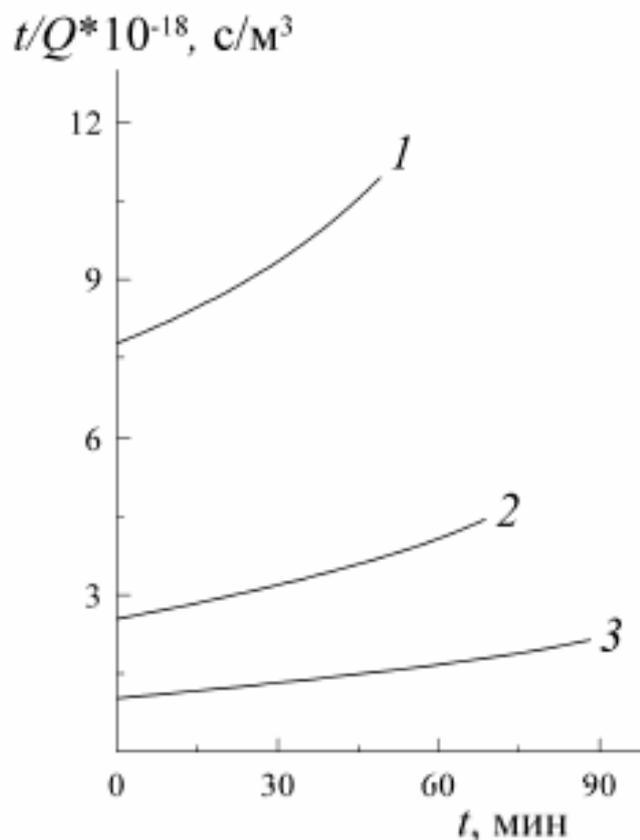


Рис. 4.8. Кинетические кривые модели с учетом неравномерного профиля осадка внутри поры, построенные в системе координат традиционной модели: $r_p = 80$ (1), 100 (2), 120 (3) нм.

4.6. Выводы

(1) Толщина слоя осадка частиц внутри поры в ходе процесса постепенного закупоривания пор ультра- и микрофильтрационных мембран может быть существенно неравномерна, уменьшаясь от устья к выходу из поры.

(2) Игнорирование неравномерности толщины слоя осадка частиц внутри поры может приводить к существенным ошибкам в оценке производительности процесса фильтрации с постепенным закупориванием пор ультра- и микрофильтрационных мембран.

(3) Оптимизация процесса постепенного закупоривания пор ультра- и микрофильтрационных мембран может быть проведе-

на на основе безразмерного числа, базирующегося на комбинации значений начального радиуса поры, ее длины, трансмембранного давления и коэффициента осаждения частиц. При этом оптимизация проводится не только для производительности мембраны, но и для ее селективности.

(4) Концентрация частиц в пермеате в ходе процесса постепенного закупоривания поры падает практически с самого начала процесса (за исключением небольшого времени, требуемого для достижения фронтом жидкости выхода поры), что вызвано падением скорости фильтрования со временем.

ГЛАВА 5. СОВМЕСТНОЕ НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [13].

На эффективность и производительность процессов ультрафильтрации и микрофильтрации в полуволоконных фильтрах сильное влияние оказывает размер пор мембраны и адсорбционные свойства материала мембраны [2, 3, 12, 24, 25, 41, 45, 49, 53, 55, 58-62, 66, 71, 73, 74, 77, 78, 81, 88, 94, 97, 149, 162]. Чем больше размер пор мембраны, тем ниже ее гидравлическое сопротивление, а следовательно и выше ее проницаемость. Последняя растет с увеличением диаметра "отсечки" мембраны - величины, определяющей селективность мембраны как функцию размера задерживаемых частиц, размера и формы устья пор, а также адсорбционной способности материала мембран.

В общем случае, частицы адсорбируются как на наружной поверхности мембраны, так и на внутренней поверхности пор. Поэтому пора крупнопористой мембраны в начале процесса разделения может не "отсекать" частицы у своей наружной поверхности, а пропускать их вовнутрь и адсорбировать на внутренней поверхности, что представляет собой процесс постепенного закупоривания поры (standard blocking). Этот осадок адсорбированных частиц будет уменьшать диаметр свободного сечения поры до тех пор, пока она не станет абсолютно селективной, т.е. начнет "отсекать" все частицы, приносимые потоком к ее поверхности. "Отсекаемые" мембраной частицы будут образовывать слой осадка на поверхности мембраны, а его гидравлическое со-

противление становится фактором, уменьшающим скорость фильтрации. Последний процесс носит название процесса фильтрации с образованием осадка (cake filtration).

В ходе процесса постепенного закупоривания на наружной поверхности мембран между устьями пор может происходить адсорбция частиц из пристенного слоя суспензии. Таким образом, к моменту, когда поры становятся селективными за счет уменьшения их диаметра, вокруг их устьев может образоваться слой адсорбированных частиц, который способен оказать заметное влияние на рост слоя осадка на поверхности мембраны и его гидравлическое сопротивление. Понятно, что в этом случае толщина сплошного слоя осадка на этапе фильтрования с образованием осадка будет больше, чем принято считать в существующих моделях, где не учитывается возможность адсорбции частиц вокруг устья поры в ходе процесса постепенного закупоривания. Это увеличение толщины осадка будет происходить за счет быстрого заполнения задерживаемыми частицами "кратера" в осадке вокруг устья поры и "скачкообразного" образования сплошного слоя осадка с толщиной, приблизительно равной толщине слоя уже адсорбированных частиц. Наличие этого процесса ставит под сомнение правильность общепринятой методики "стыковки" моделей постепенного закупоривания и фильтрации с образованием осадка при обработке данных ультра- и микрофильтрационных экспериментов, где предполагают полное отсутствие адсорбированных частиц на поверхности мембраны в момент начала фильтрации с образованием осадка.

В [12] предложена модификация модели постепенного закупоривания пор, основанная на допущении о том, что постепенное закупоривание поры мембраны может более активно

происходить на входном участке поры и остановиться в тот момент, когда пора станет абсолютно селективной. Показано, что значение отношения длины входного закупоривающегося участка поры ко всей ее длине может заметно повлиять на форму кривой фильтрования, а сжимаемость осадка не должна оказывать значительного влияния на форму фильтрационных кривых.

В [24] было показано, что на ход процесса постепенного закупоривания мембраны, характеризуемой логнормальным распределением пор по размерам, наибольшим образом сказываются значения среднего размера пор мембраны и коэффициента отсечки (коэффициента пропорциональности между диаметром "отсечки" и средним геометрическим размером поры), а не другие параметры распределения пор по размерам.

Если средний размер пор мембраны превышает диаметр отсечки для какого-то типа частиц, то частицы могут проникать внутрь поры и адсорбироваться преимущественно на ее входном участке до тех пор, пока диаметр устья поры не уменьшится до диаметра отсечки [12, 41, 45, 58]. В этом случае начальный размер пор мембраны должен иметь ограничение сверху: селективность мембраны в начальный период процесса, пока текущий размер пор не снизится до диаметра отсечки, должна оставаться на уровне, близком к 100%. Таким образом, правильный выбор мембраны с учетом ее среднего размера пор может позволить нам при том же рабочем давлении увеличить объем фильтрата на начальной стадии процесса.

В данной главе изучается влияние среднего размера пор мембраны, коэффициента "отсечки" и коэффициента, представляющего собой отношение длины входного закупоривающе-

гося участка поры ко всей ее длине, на производительность тупикового полволоконного фильтра с подачей разделяемой суспензии к наружной поверхности полых волокон.

5.1. Постановка задачи и ее приближенное решение

Рассмотрим мембранный полволоконный фильтр с порами одинакового размера, который заметно превышает диаметр отсечки. При этом фильтр будет обладать идеальной задерживающей способностью по отношению к частицам, т.е. на начальном этапе процесса все частицы, проникшие в поры, адсорбируются на начальном участке ее длины и сужают входное поперечное сечение пор до размера диаметра отсечки, после чего селективность фильтра обеспечивается отсечкой частиц у поверхности мембран.

Таким образом, физическая картина процесса может выглядеть следующим образом. Часть частиц, принесенная к поверхности мембраны с потоком, вызванным проницаемостью мембраны, проникает в поры и адсорбируется на их входных участках. Одновременно, другая часть частиц может адсорбироваться на сплошных (между порами) участках наружной поверхности мембраны. При этом происходит достаточно резкое падение проницаемости мембраны, характерное для процесса постепенного закупоривания поры [53, 60], а слой осадка между порами на наружной поверхности мембраны практически не оказывает влияния на скорость проницаемости. В момент, когда достигается диаметр отсечки, фактором, определяющим величину скорости пермеата становится осадкообразование на наружной поверхности мембраны, причем начальное образование наружного слоя осадка, своим

гидравлическим сопротивлением снижающего скорость пермеата, будет происходить значительно быстрее, чем в случае рассмотренного ранее "чистого" фильтра, из-за наличия осадка на участках между порами.

В общем случае аналитическая формулировка вышеописанной задачи применительно к полволоконному фильтру с наружной фильтрующей поверхностью представляла бы собой сложную систему интегро-дифференциальных уравнений и получение ее какого-либо решения представляется практически неосуществимым. В настоящей работе предпринята попытка приближенного математического описания этого процесса, построенная на рассмотрении трех отдельных этапов этого процесса: постепенного закупоривания, промежуточного этапа и осадкообразования на наружной поверхности.

5.1.1. Приближенное решение для процесса постепенного закупоривания

Объемную проницаемость через одну пору можно задать с помощью модифицированного закона Пуазейля [53]

$$V_m = \frac{d Q_m}{dt} = \frac{\pi P}{8 \mu l \left(\frac{m}{\tilde{r}^4} + \frac{1-m}{\tilde{r}_0^4} \right)}, \quad (5.1)$$

где Q_m - объем пермеата, прошедшего через одну пору; l - длина поры, \tilde{r} и \tilde{r}_0 - текущий и начальный радиусы поры, соответственно; m - отношение длины участка, где происходит закупоривание поры, к полной длине поры.

Будем использовать «традиционный» механизм для описания прироста массы частиц на внутренней поверхности пор. Тогда имеем

$$-2\pi l m \tilde{r} d\tilde{r} = \frac{c}{\theta_m \rho_p} dQ_m, \quad (5.2)$$

где θ_m - пористость слоя частиц, адсорбированных внутри поры; ρ_p - плотность частиц.

Объединяя уравнения (5.1) и (5.2) и решая полученное уравнение, получаем \tilde{r} как функцию концентрации c :

$$\tilde{r}^4 = \frac{\tilde{r}_0^4}{4(1-m)^2 m^2} \times \left(m - 2m^2 - \frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} + \right. \\ \left. + \sqrt{\left(\frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} \right)^2 - 2m(1-2m) \frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} + m^2} \right)^2, \quad (5.3)$$

$$\text{где } c_\Sigma = \int_0^t c_s(t, z) dt, \quad \chi_2 = \frac{1}{l \theta_m \rho_p}, \quad V_{m0} = \frac{\pi P \tilde{r}_0^4}{8 \mu l}.$$

Используя «адсорбционно-пептизационный» механизм, задаваемый уравнением (2.22), для описания прироста массы на участках наружной поверхности мембран между порами, получаем следующую задачу для нахождения концентрации c_s :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + w \frac{\partial c_s}{\partial z} = -s' \frac{\partial \Gamma_s}{\partial t}, \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \Gamma_s}{\partial t} = \beta c_s - \alpha \Gamma_s, \quad (5.5)$$

$$c_s = c_0, \quad \text{при } t > 0, z = 0; \quad (5.6)$$

$$c_s = 0, \Gamma_s = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0, \quad (5.7)$$

$$w = \frac{N}{V_f} \int_z^d V_m dz, \quad (5.8)$$

где $s' = s(1 - \theta_f)$; θ_f - пористость наружной поверхности мембран; N - количество пор в фильтре;

$V_f = \frac{(1 - \varepsilon_h) N_h \pi D_{ext}^2 L_h}{4 \varepsilon_h}$ - объем фильтра, занимаемый суспензией; N_h - количество полых волокон в фильтре.

Применим обобщенный метод осреднения переменного параметра, изложенный в главе 1. Тогда уравнения (5.4) - (5.8) для случая, когда $V_m = V'_{av} = Const$ и $w = G_{av} (d - z)$, $G_{av} = \frac{N V'_{av}}{V_f}$, можно привести к следующему

виду:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + G_{av} d \frac{\partial c_s}{\partial x} = -s' \frac{\partial \Gamma_s}{\partial t}, \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \Gamma_s}{\partial t} = \beta c_s - \alpha \Gamma_s, \quad (5.10)$$

$$c_s = c_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (5.11)$$

$$c_s = 0, \quad \Gamma_s = 0; \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (5.12)$$

где

$$V'_{av} = \frac{1}{t d} \int_0^t \left(\int_0^{z_0(t_1)} V_m(t_1, z) dz + V_{m0} (d - z_0(t_1)) \right) dt_1,$$

$$x = -d \ln \left(1 - \frac{z}{d} \right),$$

$$z_0(t_1) = d (1 - \exp[-G_{av} t_1]).$$

В этом случае начальное значение V'_{av} в итеративном алгоритме принимается равным V_{m0} .

Так как эта задача аналогична задаче (2.34) - (2.37), записываем решение

$$\text{При } t < \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}}$$

$$c_s = 0. \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned}
& \text{При } t > \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \\
c_s &= c_0 \exp \left[-\alpha_{av} t - \frac{s' \beta \vartheta_1(z)}{G_{av}} + \frac{\alpha \vartheta_1(z)}{G_{av}} \right] \times \\
& \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s' \beta \vartheta_1(z)}{G_{av}} \left(t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)} \right] \times \quad , \quad (5.14) \\
& \times \left(\frac{\alpha G_{av} \left(t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)}{s' \beta \vartheta_1(z)} \right)^{\frac{m}{2}}
\end{aligned}$$

$$\text{где } \vartheta_1(z) = -\ln \left(1 - \frac{z}{d} \right).$$

Для упрощения расчетов, представим интеграл c_Σ в выражении (5.3) в виде рядов. Для этого применим формулу (2.50) и проведем интегрирование по частям. В результате получаем следующее выражение для c_Σ :

$$\begin{aligned}
& \text{При } t < \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \\
c_\Sigma &= 0. \quad (5.15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{При } t > \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \\
c_\Sigma &= \frac{c_0}{\alpha} \exp \left[-\alpha t - \frac{s' \beta \vartheta_1(z)}{G_{av}} + \frac{\alpha \vartheta_1(z)}{G_{av}} \right] \times \\
& \times \sum_{m=1}^{\infty} m \times I_m \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s' \beta \vartheta_1(z)}{G_{av}} \left(t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)} \right] \times \quad , \quad (5.16) \\
& \times \left(\frac{\alpha G_{av} \left(t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)}{s' \beta \vartheta_1(z)} \right)^{\frac{m}{2}}
\end{aligned}$$

Объемную производительность для процесса постепенного закупоривания можно записать как

$$V_s = \frac{N}{d} \left(\int_0^{z_0(t)} V_m dz + V_{m0} (d - z_0(t)) \right). \quad (5.17)$$

Расчет по формуле (5.17) будет продолжаться до достижения времени t_{cr} , которое соответствует достижению критического радиуса r_{cr} , т.е. радиуса отсечки, когда частицы уже не смогут проникать в поры, для входного участка фильтра ($z = 0$). Это время определяется из формулы:

$$t_{cr} = \frac{m \pi (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{cr}^2) (\tilde{r}_{cr}^2 + m (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{cr}^2))}{c_0 \chi_2 \tilde{r}_{cr}^2 V_{m0}}, \quad (5.18)$$

которая была получена из уравнений (5.1) и (5.2) при $c = c_0$.

5.1.2. Приближенное решение для процесса осадкообразования на наружной поверхности мембраны

Для перехода от процесса постепенного закупоривания к процессу осадкообразования на наружной поверхности мембран надо перевести производительность, выраженную через объемные проницаемости пор, в производительность с единицы поверхности мембраны. Для этого используем формулу:

$$V_p = \frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (5.19)$$

$$\text{где } \chi_1 = \frac{45 (1 - \theta) \mu V_0}{a^2 \theta^3 \rho_p P}, \quad V_0 = \frac{N}{S} \frac{\pi P}{8 \mu l \left(\frac{m}{\tilde{r}_{cr}^4} + \frac{1 - m}{\tilde{r}_0^4} \right)}.$$

Так как процесс осадкообразования на наружной поверхности мембран начинается тогда, когда в фильтре уже обра-

зовались начальные профили концентрации и удельной концентрации осадка, начальные условия «чистого» фильтра должны быть заменены на "грязные" начальные условия. Для «адсорбционно-пептизационного» механизма задача (2.1), (2.2), (2.6), (2.22) преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (c w)}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma, \quad (5.21)$$

$$c = c_0, \quad \text{при } t > 0, z = 0; \quad (5.22)$$

$$c = c_{in}, \Gamma = \Gamma_{in}, \quad \text{при } t = 0, z > 0, \quad (5.23)$$

$$w = s \int_z^d V_p dz \quad (5.24)$$

Для c_{in} и Γ_{in} будем использовать усредненные по глубине фильтра значения, полученные при t_{cr} :

$$c_{in} = \frac{1}{d} \int_0^d c_s(t_{cr}, z) dz, \quad \Gamma_{in} = \frac{1}{d} \int_0^d \Gamma_s(t_{cr}, z) dz. \quad (5.25)$$

Применим обобщенный метод осреднения переменного параметра, изложенный в главе 1. Тогда уравнения (5.20) - (5.24) для случая, когда $V_p = V_{av} = Const$ и $w = w_0 - G_{av}z$, $w_0 = G_{av}d$, $G_{av} = s V_{av}$, можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial^2 Q_c}{\partial t^2} + w_0 \frac{\partial^2 Q_c}{\partial x \partial t} + (\alpha + s\beta) \frac{\partial Q_c}{\partial t} + \alpha w_0 \frac{\partial Q_c}{\partial x} + \quad (5.26)$$

$$+ \alpha w_0 c_{in} \frac{\partial w}{\partial x} = 0,$$

$$Q_c = (c_0 - c_{in}) w_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (5.27)$$

$$Q_c = 0, \quad \frac{\partial Q_c}{\partial t} = G_{av} (d - z) (G_{av} c_{in} - s \beta c_{in} + s \alpha \Gamma_{in});$$

$$\text{при } t = 0, x > 0, \quad (5.28)$$

где

$$Q_c = (c - c_{in}) w,$$

$$V_{av} = \frac{1}{t d} \int_0^t \int_0^d V_p(t_1, z) dz dt_1,$$

$$x = -d \ln \left(1 - \frac{z}{d} \right).$$

Искомая функция для определения V_p в уравнении (5.19) записывается в виде

$$\Gamma(t, z) = \beta \int_0^t \exp[-\alpha_{av}(t - t_1)] c(t_1, z) dt_1 + \Gamma_{in} \exp[-\alpha t]. \quad (5.29)$$

В этом случае начальное значение V_{av} в итеративном алгоритме принимается равным $\frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma_{in}}$.

После решения задачи (5.26) - (5.28) с помощью преобразования Лапласа и ряда упрощений с помощью интегрирования по частям, а также перехода к рядам, аналогично переходу от (2.43) к (2.45), получаем следующее выражение для Q_c :

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} < 0$$

$$Q_c(t, x) = -\frac{A_5 d}{\alpha w_0} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{d}{A_3} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] \times \left(A_6 \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] + A_7 \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \right). \quad (5.30)$$

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} > 0$$

$$\begin{aligned}
Q_c(t, x) = & -\frac{A_5 d}{\alpha w_0} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{A_6}{A_3} \times \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] \times \\
& \times \left(d \exp\left[-\frac{x}{d}\right] - \frac{A_8 + 2\alpha d}{2} \exp\left[-\frac{s \beta x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
& \times \int_0^{t-\frac{x}{w_0}} \exp\left[-\frac{A_8 t_1}{2d} - \alpha t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) + \quad (5.31) \\
& + \frac{A_7}{A_3} \times \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \times \\
& \times \left(d \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{A_9 - 2\alpha d}{2} \exp\left[-\frac{s \beta x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
& \times \int_0^{t-\frac{x}{w_0}} \exp\left[\frac{A_9 t_1}{2d} - \alpha_{av} t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) + \\
& + \frac{A_5 d}{\alpha w_0} \exp\left[-\frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times \\
& \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] \left(\frac{\alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}{\frac{s \beta x}{w_0}}\right)^{\frac{m}{2}} + \\
& + (c_0 - c_{in}) w_0 \exp\left[-\frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times \\
& \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] \left(\frac{\alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}{\frac{s \beta x}{w_0}}\right)^{\frac{m}{2}},
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
A_2 &= d\alpha + d\beta s - w_0, & A_3 &= \sqrt{(d\alpha + d\beta s - w_0)^2 + 4\alpha d w_0}, \\
A_4 &= w_0 (G_{av} c_{in} - s\beta c_{in} + s\alpha \Gamma_{in}), & A_5 &= \alpha w_0 c_{in} G_{av},
\end{aligned}$$

$$A_6 = A_4 + \frac{A_5}{2 \alpha w_0} (A_2 + A_3), \quad A_7 = -A_4 + \frac{A_5}{2 \alpha w_0} (A_3 - A_2),$$

$$A_8 = A_3 - A_2, \quad A_9 = A_2 + A_3.$$

После перехода к функции c получаем

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} < 0$$

$$c(t, x) = \frac{1}{G_{av} A_3} \times \left(A_6 \exp \left[\frac{A_8 t}{2d} \right] + A_7 \exp \left[-\frac{A_9 t}{2d} \right] \right). \quad (5.32)$$

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} > 0$$

$$\begin{aligned}
c(t, x) &= \frac{A_6}{w_0 A_3} \times \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] \times \\
&\times \left(d - \frac{A_8 + 2\alpha d}{2} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
&\times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\frac{A_8 t_1}{2d} - \alpha t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) + \\
&+ \frac{A_7}{w_0 A_3} \times \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \times \\
&\times \left(d + \frac{A_9 - 2\alpha d}{2} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
&\times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[\frac{A_9 t_1}{2d} - \alpha t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) - \\
&- c_{in} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] + \\
&+ c_0 \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times \\
&\times \sum_{m=0}^{\infty} I_m\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] \left(\frac{\alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}{\frac{s \beta x}{w_0}}\right)^{\frac{m}{2}}.
\end{aligned} \tag{5.33}$$

После перехода к функции Γ используя уравнение (5.29), получаем

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} < 0$$

$$\Gamma(t, x) = M(t, x). \tag{5.34}.$$

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} > 0$$

$$\begin{aligned}
\Gamma(t, x) = & M\left(\frac{x}{w_0}, x\right) + \beta_{av} \exp[-\alpha t] \times \\
& \times \left[\frac{A_6 \left(\exp\left[\alpha t + \frac{A_8 t}{2d}\right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left(\alpha + \frac{A_8}{2d} \right)} + \right. \\
& + \frac{A_7 \left(\exp\left[\alpha t - \frac{A_9 t}{2d}\right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left(\alpha - \frac{A_9}{2d} \right)} - \frac{A_6 (A_8 + 2\alpha_{av} d)}{2w_0 A_3} \times \\
& \times \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \int_{x/w_0}^t \exp\left[\alpha_{av} t_2 + \frac{A_8 t_2}{2d}\right] \times \\
& \left. \left(\int_0^{t_2 - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\alpha t_1 - \frac{A_8 t_1}{2d}\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \right) dt_2 + \right. \\
& + \frac{A_7 (A_9 - 2\alpha d)}{2w_0 A_3} \times \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \\
& \times \int_{x/w_0}^t \exp\left[\alpha t_2 - \frac{A_9 t_2}{2d}\right] \times \\
& \times \left. \left(\int_0^{t_2 - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\alpha t_1 + \frac{A_9 t_1}{2d}\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \right) dt_2 - \right. \\
& - c_{in} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \frac{\alpha x}{w_0}\right] \times \\
& \times \int_{x/w_0}^t I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t_1 - \frac{x}{w_0}\right)}\right] dt_1 + \\
& + \frac{\beta c_0}{\alpha} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times
\end{aligned} \tag{5.35}$$

$$\times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left(\frac{\alpha \left(t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s \beta x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}} + \Gamma_{in} \exp[-\alpha t].$$

где

$$M(t, x) = \beta \exp[-\alpha t] \times \left\{ \frac{A_6 \left(\exp \left[\alpha t + \frac{A_8 t}{2d} \right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left(\alpha + \frac{A_8}{2d} \right)} + \frac{A_7 \left(\exp \left[\alpha t - \frac{A_9 t}{2d} \right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left(\alpha - \frac{A_9}{2d} \right)} \right\} + \Gamma_{in} \exp[-\alpha t].$$

Значение c_{in} практически не влияет на профиль c и Γ . При этом Γ_{in} имеет малое значение. Поэтому с погрешностью, обычно не превышающей 7%, для практических оценок можно использовать следующее упрощенное выражение для расчета Γ :

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} < 0$$

$$\Gamma(t, x) = \Gamma_{in}. \quad (5.36)$$

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} > 0$$

$$\Gamma(t, x) = \frac{\beta c_0}{\alpha} \exp \left[\frac{x}{d} - \frac{s \beta x}{w_0} - \alpha \left(t - \frac{x}{w_0} \right) \right] \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2 \sqrt{\frac{\alpha s \beta x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left(\frac{\alpha \left(t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s \beta x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}} + \Gamma_{in}. \quad (5.37)$$

Производительность для процесса осадкообразования на наружной поверхности мембран с начальным закупориванием пор будем вычислять по формуле

$$V_c = \frac{S}{d} \int_0^d V_p(t, z) dz. \quad (5.38)$$

5.1.3. Интерполяция для промежуточного этапа

Как видно из предыдущего, в силу принятых упрощений математическое описание процесса постепенного закупоривания заканчивается с достижением диаметра отсечки порами на входном участке фильтра, а математическое описание осадкообразования на наружной поверхности начинается с момента, когда во всем фильтре достигнут диаметр отсечки. Для получения полной кривой падения производительности фильтра мы должны определить момент, когда начинается вышеописанный процесс осадкообразования на наружной поверхности, и достроить кривую производительности в этом "зазоре". Для этой цели была предложена следующая методика (рис. 5.1).

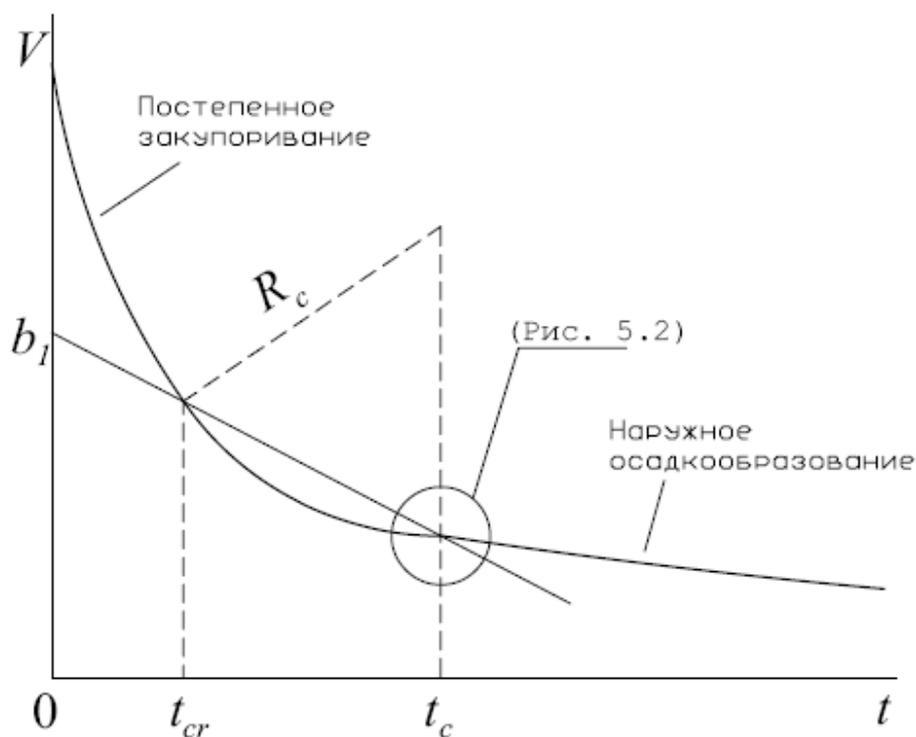


Рис. 5.1. Схема к расчету промежуточного этапа.

На первом шаге вычисляется производная для производительности процесса постепенного закупоривания V_s в точке t_{cr} с помощью формулы:

$$\frac{dV_s}{dt} \approx \frac{\Delta V_s}{\Delta t} = \frac{V_s(t_{cr}) - V_s(t_{cr} - \delta_s)}{\delta_s}. \quad (5.39)$$

Здесь δ_s - очень малая величина, значение которой в практических расчетах принимали равным 10^{-2} сек.

На втором шаге вычисляется производная для производительности процесса наружного осадкообразования V_c в точке ζ , расположенной на самом начальном участке кинетической кривой этого процесса (рис. 5.2), с помощью формулы:

$$\frac{dV_c}{dt} \approx \frac{\Delta V_c}{\Delta t} = \frac{V_c(\zeta + \delta_s) - V_c(\zeta)}{\delta_s}. \quad (5.40)$$

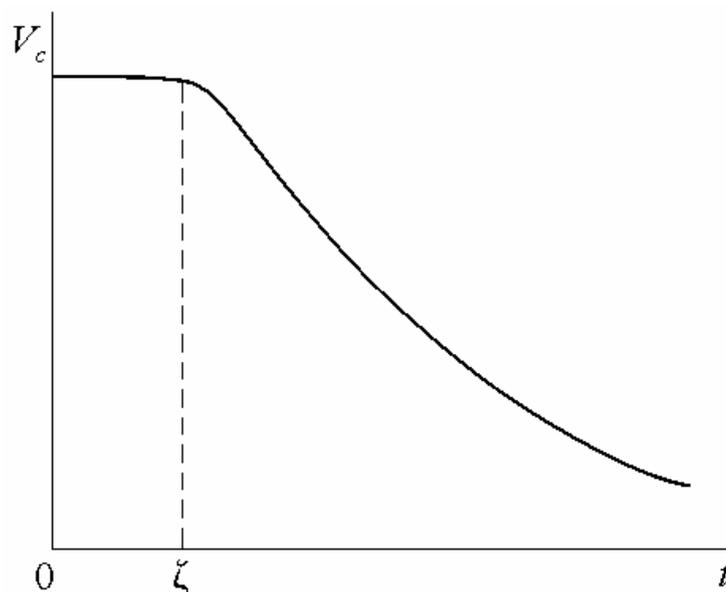


Рис. 5.2. Падение производительности полуволоконного фильтра со временем при определяющем влиянии осадкообразования на наружной поверхности мембраны.

Здесь ζ – это время необходимое для того, чтобы начались первые изменения концентрации частиц в области у конца фильтра, что соответствует изменению характера кривизны кривой производительности процесса наружного осадкообразования с выпуклого на вогнутый. Это время легко определяется визуально из графика зависимости производительности от времени.

На третьем шаге из точки с временем t_{cr} строим прямую линию с углом наклона, равным:

$$k_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{dV_s}{dt} + \frac{dV_c}{dt} \right). \quad (5.41)$$

Уравнение этой прямой как функции t имеет вид:

$$V = k_1 t + b_1, \quad (5.42)$$

откуда значение b_1 находится как $V(t_{cr}) - k_1 t_{cr}$.

Подставляя в уравнение (5.42) значение $V = V_c(\zeta)$, определяем время начала процесса осадкообразования t_c :

$$t_c = \frac{1}{k_1} (V_c(\zeta) - b_1). \quad (5.43)$$

Кривую на участке между t_{cr} и t_c представляем в виде дуги окружности, которая проходит через эти две точки. Центр этой окружности лежит на пересечении двух перпендикуляров, проведенных к точкам кривой, соответствующих t_{cr} и t_c .

Первый перпендикуляр задается уравнением

$$y_1(t) = - \left(\frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} t + b_2, \quad (5.44)$$

где $b_2 = V(t_{cr}) + \left(\frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} t_{cr}$.

Для второго перпендикуляра

$$y_2(t) = - \left(\frac{dV(t_c)}{dt} \right)^{-1} t + b_3, \quad (5.45)$$

где $b_3 = V(t_c) + \left(\frac{dV(t_c)}{dt} \right)^{-1} t_c$.

Откуда координаты центра окружности и ее радиус равны:

$$t_{cen} = \frac{b_3 - b_2}{-\left(\frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} + \left(\frac{dV(t_c)}{dt} \right)^{-1}}, \quad (5.46)$$

$$y_{cen} = - \left(\frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} t_{cen} + b_2, \quad (5.47)$$

$$R_c = \sqrt{(t_{cr} - t_{cen})^2 + (V(t_{cr}) - y_{cen})^2}. \quad (5.48)$$

Конечное уравнение для промежуточной кривой производительности приобретает следующий вид:

$$y = y_{cen} - \sqrt{R_c^2 - (t - t_{cen})^2}. \quad (5.49)$$

Таким образом, производительность процесса, включающего постепенное закупоривание пор мембран и осадкообразование на наружной поверхности мембран, может быть приближенно описана следующим образом:

При $t \leq t_{cr}$, $V = V_s(t)$. (5.50)

При $t_{cr} < t \leq t_c$, $V = y_{cen} - \sqrt{R_c^2 - (t - t_{cen})^2}$. (5.51)

При $t > t_c$, $V = V_c(t - t_c)$. (5.52)

5.2. Результаты расчетов и обсуждение

На рис. 5.3 - 5.5 приведены результаты расчетов для производительности радиального тупикового полволоконного

фильтра с подачей суспензии к наружной поверхности мембран (рис. 2.2) при различных значениях коэффициента отсечки k_{oc} , среднего радиуса пор мембраны \tilde{r}_0 и значениях m . В этих расчетах применяли формулы (раздел 2.1):

$$d_{oc} = 2 k_{oc} a, \quad z = (r_0^2 - r^2) / (2r_0), \quad d = (r_0^2 - r_{in}^2) / (2r_0).$$

Использовали следующие значения параметров:

$$\begin{aligned} r_0 &= 0.0381 \text{ м}, \quad r_{in} = 0.005 \text{ м}, \quad \alpha = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}, \\ \beta &= 1.81 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}, \quad c_0 = 0.5 \text{ кг/м}^3, \\ P &= 20 \text{ кПа}, \quad \varepsilon_h = 0.45, \quad D_{in} = 0.31 \text{ мм}, \quad D_{ext} = 0.48 \text{ мм}, \\ L_h &= 0.40 \text{ м}, \quad \rho_p = 2.3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \\ \mu &= 10^{-3} \text{ Па с}, \quad a = 20 \text{ нм}, \quad \theta_f = 0.6, \quad \theta_m = 0.64, \quad \theta = 0.5. \end{aligned}$$

Другие необходимые параметры рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} S &= 4 \pi \varepsilon_h L_h (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{in}^2) / D_{ext}, \quad l = (D_{ext} - D_{in}) / 2, \\ N &= S \theta_f / (\pi \tilde{r}_0^2), \quad N_h = S / (\pi D_{ext} L_h). \end{aligned}$$

Изображенная на рис. 5.3 – 5.5 зависимость производительности фильтра от времени для этапа постепенного закупоривания представляет собой последовательность конечных точек кривых производительности фильтра, найденных с помощью уравнений (5.1), (5.3), (5.15)–(5.18) для соответствующих интервалов времени процесса. Это вызвано тем, что кривая производительности для тупикового фильтра, найденная приближенным методом, использующим усредненное значение производительности при нахождении профиля концентрации, дает наименьшее отклонение от численного решения в конечной точке расчетного интервала (глава 1). Таким образом, если произвести расчеты кривых производительности фильтра для последовательности возрастающих интервалов

времени (например, для интервалов времени длительностью 1, 2, 3, 4, 5 мин) и взять значения производительностей, соответствующие конечным точкам интервалов, в качестве точек искомой зависимости производительности от времени, то можно значительно улучшить точность используемого приближенного метода (ошибка обычно не более 8%) во всем временном диапазоне процесса. Этот же подход был использован для расчета зависимости производительности от времени на этапе роста осадка после достижения порами диаметра отсечки.

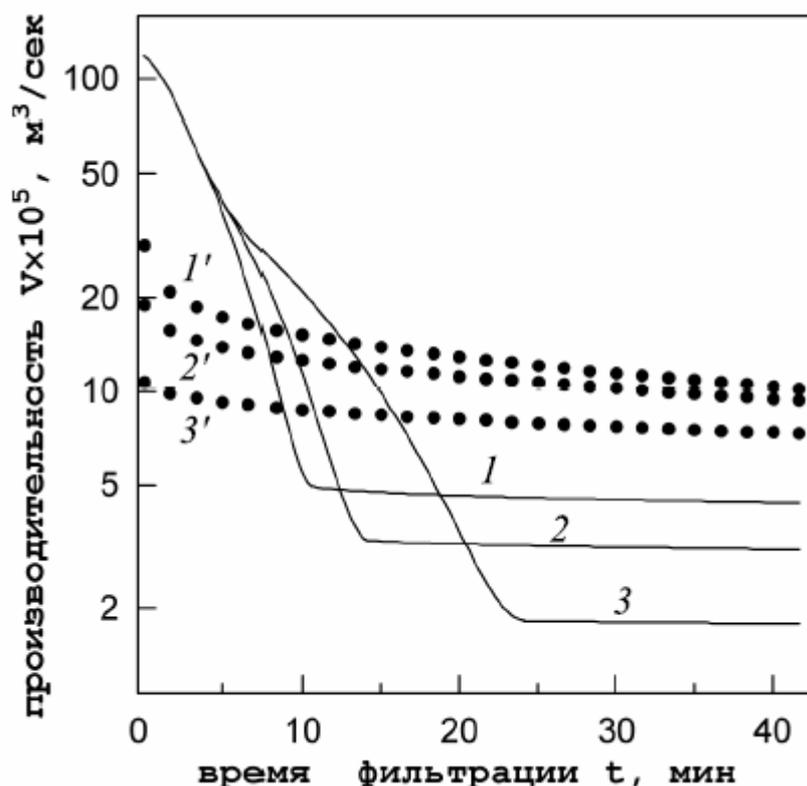


Рис. 5.3. Изменение производительности фильтра со временем ($m = 0.2$, $\tilde{r}_0 = 100$ нм, $a = 20$ нм): $k_{oc} = (1) 2.5$, (2) 2.0, (3) 1.5; точки - численное решение для процесса без постепенного закупоривания при $\tilde{r}_0 = (1')$ 50, (2') 40, (3') 30 нм (раздел 2.2.1).

Как следует из рис. 5.3, рост коэффициента отсечки приводит к более быстрому падению производительности в ходе постепенного закупоривания и значительно более высокому значению производительности на этапе чисто поверхностного осадкообразования. Положительный эффект от уменьшения коэффициента отсечки можно получить на первых 18 минутах процесса. В то же время сравнение с кривыми, рассчитанными для процесса без постепенного закупоривания показывает, что положительный эффект для мембраны с $k_{oc} = 2.5$ может быть достигнут на первых 7 минутах процесса, при этом в дальнейшем значение производительности для процесса без постепенного закупоривания заметно превышает значение для процесса с закупориванием. Для случая с $k_{oc} = 2$ положительный эффект имеет место в течение первых 10 минут, а для $k_{oc} = 1.5$ – в течение первых 16 минут.

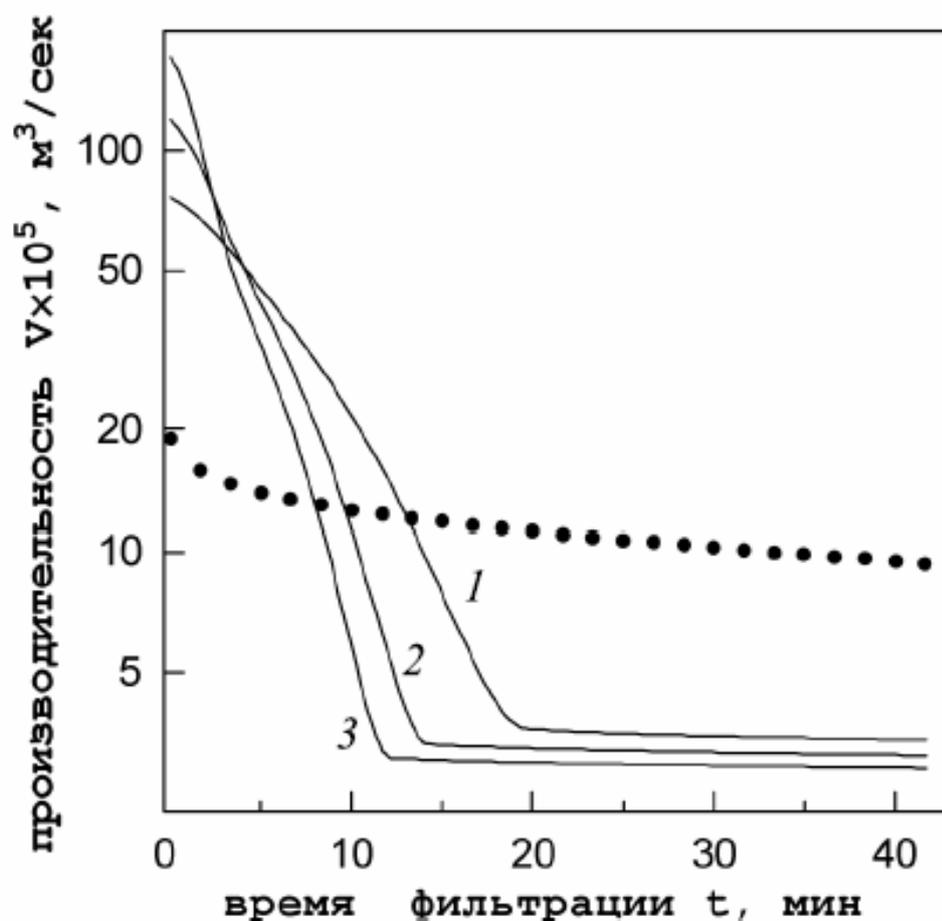


Рис. 5.4. Изменение производительности фильтра со временем ($k_{oc} = 2$, $m = 0.2$, $a = 20$ нм): $\tilde{r}_0 =$ (1) 80, (2) 100, (3) 120 нм; точки - численное решение для процесса без постепенного закупоривания (раздел 2.2.1) при $\tilde{r}_0 = 40$ нм (половине диаметра отсечки)

Рис. 5.4 показывает, что с ростом \tilde{r}_0 увеличивается начальное значение производительности, но происходит более резкое падение производительности со временем. Сравнение с кривой, рассчитанной для процесса без постепенного закупоривания показывает, что положительный эффект для мембраны с $\tilde{r}_0 = 120$ нм может быть достигнут на первых 8 минутах процесса, при этом в дальнейшем значение производительности для процесса без постепенного закупоривания заметно превышает значение для процесса с закупориванием.

Для мембран с $\tilde{r}_0 = 100$ и 80 нм это время составляет 10 и 14 минут, соответственно.

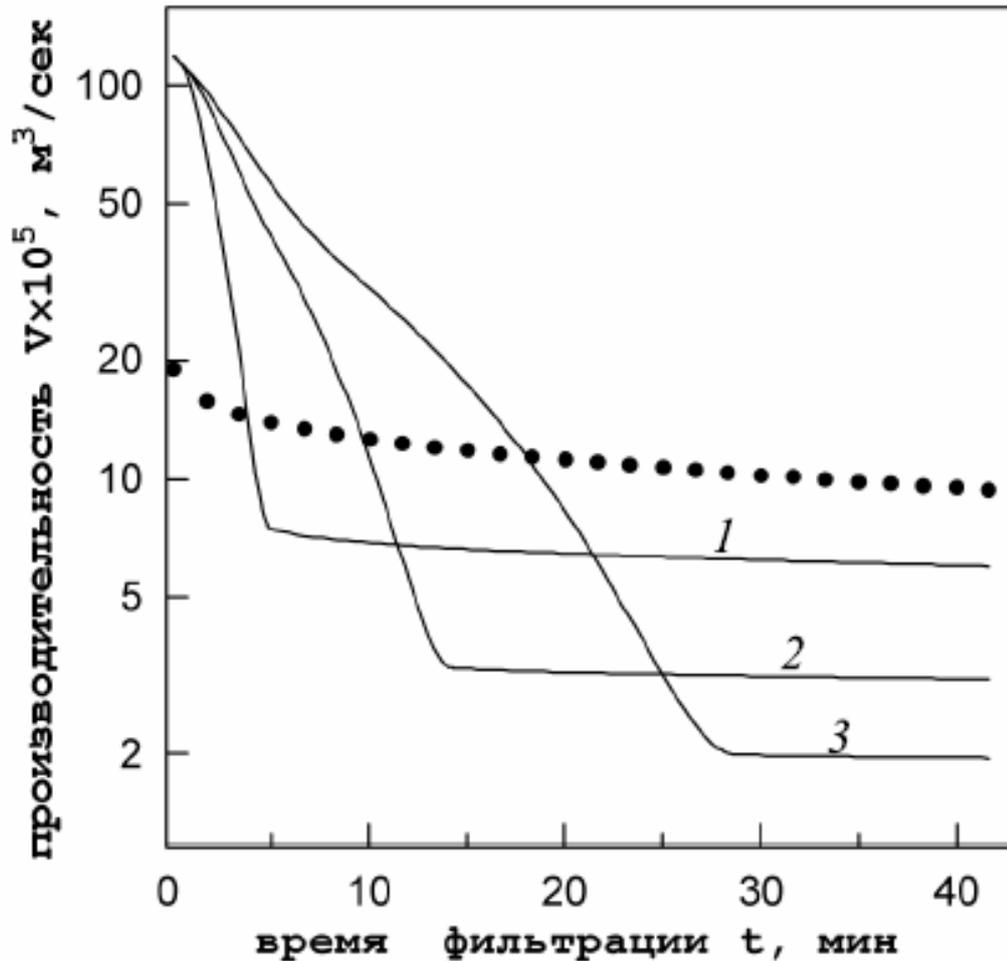


Рис. 5.5. Изменение производительности фильтра со временем ($k_{oc} = 2$, $\tilde{r}_0 = 100$ нм, $a = 20$ нм): $m = (1) 0.1$, $(2) 0.2$, $(3) 0.3$; точки — численное решение для процесса без постепенного закупоривания (раздел 2.2.1) при $\tilde{r}_0 = 40$ нм (половине диаметра отсечки)

Из рис. 5.5 видно, что с уменьшением m происходит более резкое падение производительности со временем на этапе постепенного закупоривания, и переход к этапу главенствующей роли поверхностного осадкообразования происходит при более высоких значениях производительности. Сравнение с кривой, рассчитанной для процесса без постепенного за-

купоривания показывает, что положительный эффект для мембраны с $m = 0.1$ может быть достигнут на первых 4 минутах процесса, при этом в дальнейшем значение производительности для процесса без постепенного закупоривания заметно превышает значение для процесса с закупориванием. Для мембран с $m = 0.2$ и 0.3 это время составляет 10 и 18 минут, соответственно.

Объяснение полученным результатам лежит в следующем. Проведенные нами оценки профиля концентрации взвешенных частиц на этапе постепенного закупоривания показали, что по всему аппарату практически мгновенно устанавливается почти плоский профиль концентрации, среднее значение концентрации в котором составляет около 70–90% от c_0 , что является следствием высокого значения начальной производительности. Соответственно, это инициирует быстрый рост по всему аппарату слоя осадка на непористой (между устьями пор) наружной поверхности мембран, что в конечном счете приводит к заниженному значению производительности при переходе к режиму падения производительности из-за роста слоя осадка. Наряду с этим сильное влияние оказывает гидравлическое сопротивление пор. В случае с постепенным закупориванием гидравлическое сопротивление поры с критическим радиусом на небольшом входном участке поры m будет меньше, чем гидравлическое сопротивление поры, имеющей по всей длине критический радиус (радиус отсечки). Ясно, что чем меньше k_{oc} , тем сильнее проявляется эта разница. При этом чем меньше m , тем быстрее достигается диаметр отсечки d_{oc} . К тому же для случаев без постепенного закупоривания количество более мелких пор на единицу поверхности мембраны будет больше, чем удельное

число более крупных пор для случаев с закупориванием. Суммарный эффект всех этих факторов и отражен в наблюдаемом соотношении разных кинетических кривых.

Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что положительный эффект от использования мембран со средним размером пор, превышающим диаметр отсечки для взвешенных частиц, подлежащих удалению из суспензии, может иметь место лишь на первых 15 - 20 минутах процесса, после чего фильтр должен быть подвергнут обратной продувке и промывке. При этом может быть достигнуто заметное увеличение объема полученного фильтрата. Для более длительных циклов мембранного разделения следует использовать полуволоконные мембраны со средним размером пор, равным диаметру отсечки. Следует отметить, что в случае применения мембран с размером пор, превышающим диаметр отсечки, наилучший результат следует ожидать от мембран с наименьшим значением коэффициента отсечки, наибольшим значением m и наибольшим средним размером пор. При этом средний размер пор не должен превышать предельное значение, при котором у мембраны может начаться падение селективности.

Для обработки экспериментальных результатов и подбора мембран на практике можно рекомендовать следующий подход.

По аналогии с традиционным подходом ($m = 1, c_s = c_0$), в котором экспериментальные данные обрабатывают с помощью уравнения

$$q = q_0 (1 + k q_0 t)^{-2}, \quad (5.53)$$

где q - объемный поток фильтрата со всего фильтра, q_0 - начальное значение потока q , а k - эмпирический коэффициент, можно записать выражение, учитывающее влияние не-

равномерности выпадения осадка по глубине фильтра и внутри пор, в виде:

$$q = q_0 \times \left[1 + k_1 \left(\frac{q_0 t}{S d} \right)^b \right]^{-2}. \quad (5.54)$$

Здесь k_1 и b – эмпирические коэффициенты, зависящие от параметров процесса. Отличие b от единицы будет отражать тот факт, что зависимость концентрации c_Σ в уравнении (5.3) от времени не является линейной. Концентрация c_Σ линейно зависит от времени только в случае $c_s = c_0$, что и отражено в уравнении (5.53).

Из данных, приведенных на рис. 5.6, следует, что формула (5.54) позволяет достаточно хорошо аппроксимировать решение общей задачи фильтрации практически до перехода к процессу фильтрации, контролируемому ростом гидравлического сопротивления осадка на наружной поверхности мембран. В то же время традиционный подход, выраженный уравнением (5.53), позволяет аппроксимировать лишь только начальный участок кривой падения производительности на этапе постепенного закупоривания пор. При этом традиционная формула дает относительную ошибку более чем 50% в определении длительности оптимального цикла фильтрования с закупориванием пор. Следует отметить, что коэффициенты k_1 и b могут быть представлены в виде функции \tilde{f}_0 путем аппроксимации кривых, построенных на основе предложенного выше решения общей задачи или экспериментальных данных.

При построении кинетической кривой для процесса фильтрования с осадкообразованием, когда средний начальный размер пор мембран не превосходит диаметра отсечки (пунктирная линия на рис. 5.6), для практических расчетов

можно воспользоваться предложенной в разделе 2.4 простой эмпирической формулой, учитывающей неравномерность выпадения осадка по глубине полволоконного фильтра.

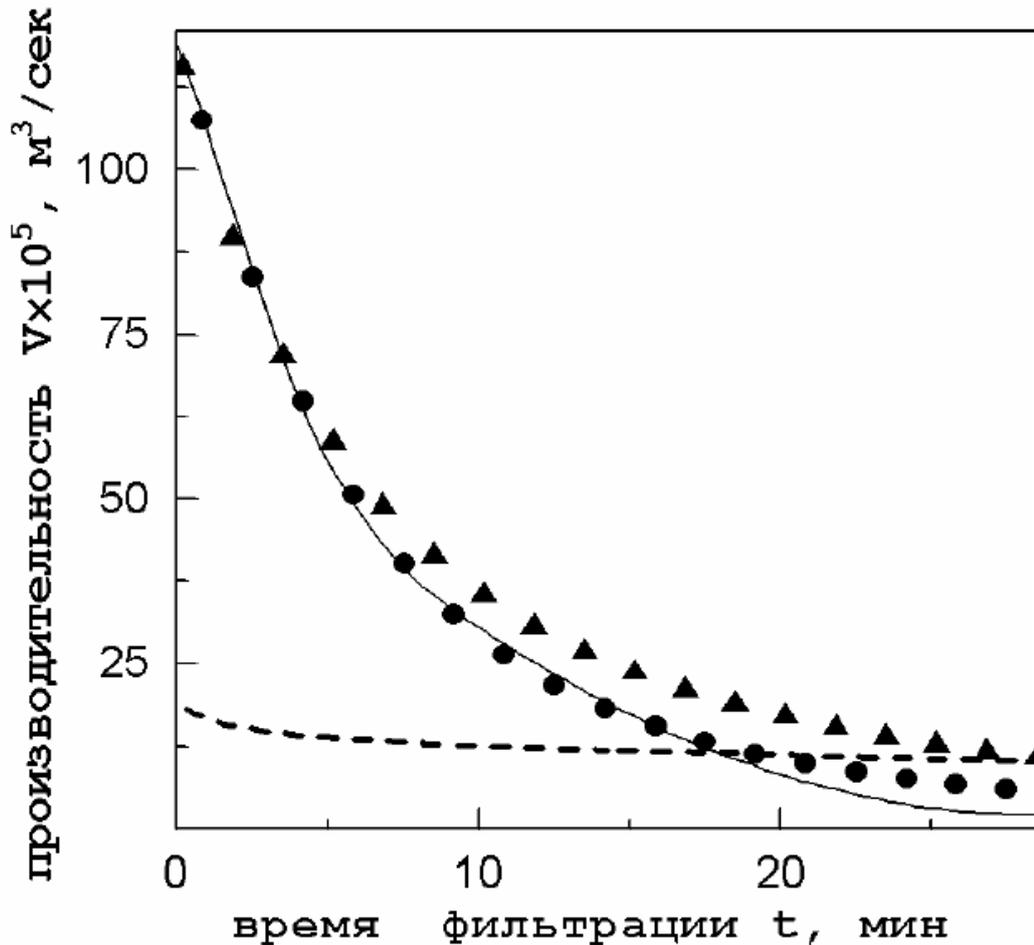


Рис. 5.6. Изменение производительности фильтра со временем ($k_{oc} = 2$, $\tilde{r}_0 = 100$ нм, $a = 20$ нм, $m = 0.3$): кривая – приближенное решение на основе интерполяции по конечным точкам интервалов, треугольники – формула (5.53) с $k = 1.15$, круги – формула (5.54) с $k_1 = 0.126$ и $b = 1.20$, пунктирная линия – численное решение для процесса без постепенного закупоривания (раздел 2.2.1) при $\tilde{r}_0 = 40$ нм (половине диаметра отсечки).

ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАВНОМЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МОДУЛЯХ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [17-19, 21-23, 114, 115, 117-122].

Современные теоретические и инженерные подходы к исследованию ультра- и микрофльтрации во многом базируются на концепции, предложенной Майклсом в 1968 году [101], согласно которой продавливание раствора через полупроницаемую мембрану приводит к увеличению концентрации у ее поверхности, так называемому явлению концентрационной поляризации. Как только пристенная (у самой поверхности мембраны) концентрация частиц достигает значения «поляризации геля» (gel polarization), начинается формирование слоя осадка. Основной идеей концепции является утверждение о том, что гидравлическое сопротивление слоя осадка практически полностью определяет значение скорости проницаемости через мембрану, а следовательно и эффективность ультра- и микрофльтрационных установок. Поэтому с тех пор принято считать, что единственным путем повышения эффективности ультра- и микрофльтрационных установок является уменьшение концентрационной поляризации (толщины слоя осадка) или обеспечение условий, при которых слой осадка вообще не будет образовываться [25, 162].

Были разработаны десятки основанных на этой концепции моделей для изучения ультра- и микрофльтрационных процессов и выдачи рекомендаций по повышению эффективности ультра- и микрофльтрационных установок [44, 134].

Модели конвективной диффузии (пленочная, гелеобразующая) способны объяснить поведение ряда важных характеристик процесса: предельный поток, критический поток, падение потока до нуля при достижении концентрацией значения гелеобразования, и т.п. Однако им свойственен ряд недостатков, который ставит под сомнение их исходные положения. Например, обработка экспериментальных данных с помощью этих моделей предполагает очень высокие значения коэффициента диффузии, которые невозможно обосновать с помощью существующих физико-химических теорий [44, 134]. Эти модели не могут удовлетворительно описать зависимость производительности проточных аппаратов от скорости потока раствора над мембраной для достаточно широкого диапазона чисел Рейнольдса. В задаче конвективной диффузии предполагают, что концентрация на поверхности мембраны равна концентрации гелеобразования и что значение проницаемости для стационарного режима не зависит от удельного сопротивления геля [111, 141]. При этом последний параметр даже не включен в формулировку задачи, что выглядит очень спорным. К тому же в литературе нет достаточно убедительных данных, подтверждающих адекватность полученных теоретических зависимостей производительности аппаратов от трансмембранного давления и концентрации исходного раствора для случаев, когда значения эмпирических констант, полученные для одних значений трансмембранного давления и начальной концентрации, используют для расчетов с другими значениями этих параметров. Да и само допущение о том, что вблизи поверхности геля можно считать жидкость по свойствам и поведению такой же, как в ядре потока в канале, хотя концентрация коллоидов в ней близка

к значению гелеобразования, выглядит явно нереалистичным. А ведь это допущение определяет важнейшее граничное условие задачи – сток частиц и чистой жидкости из системы – и главные потоки вещества вдоль и поперек канала у поверхности мембраны. Очевидно, что дальнейший прогресс в построении конвективной модели ультра- и микрофльтрации будет зависеть от того темпа, с которым развивается теория концентрированных и высококонцентрированных растворов и идет разработка средств "визуализации" массопереноса у полупроницаемых поверхностей [29, 30, 54, 85, 109]. Возможно, что отличие теории от эксперимента сможет быть преодолено лишь с помощью нового подхода к формулировке уравнений материального баланса, играющих доминирующую роль при моделировании процессов ультра- и микрофльтрации в тупиковых и проточных аппаратах.

Чтобы залатать "дыры", которые не могут быть объяснены с помощью модели конвективной диффузии, такие как экспериментальные данные, в которых проницаемость изменяется не как степенная функция с показателем $1/3$ от скорости на входе в канал, необъяснимо высокие значения коэффициента диффузии, и т. п., были предложены альтернативные модели [44, 134]. Они основываются на миграции частиц за счет сил инерции (пинч-эффект в трубе); гидродинамической конвекции и диффузии, наведенных касательными напряжениями; эрозии поверхности осадка; силе трения и адгезии частиц на шероховатой поверхности мембраны; перекатывании частиц по ее поверхности и их сальтации (перескоки); обновлении поверхности; межчастичных взаимодействиях, и т. п. С их помощью было объяснено большинство экспериментальных результатов, в основном на качественном уровне, а не коли-

чественно, что было связано с определенными ограничениями этих моделей в части учета важнейших параметров процесса и диапазонов их изменения.

Следующей общепринятой моделью является модель последовательных сопротивлений, в которой проницаемость прямо пропорциональна трансмембранному давлению и обратно пропорциональна суммарному гидравлическому сопротивлению концентрационного слоя, осадка и мембраны. Она используется в основном для оценки значения удельного сопротивления слоя осадка и определения момента, когда заканчивается процесс постепенного закупоривания пор мембраны и начинается процесс фильтрования с образованием осадка на ее поверхности [25, 44, 155, 162]. Основанием для этого являются те допущения, на которых эта модель построена: концентрация частиц одна и та же в любой точке за пределами кейка, скорость роста осадка одинакова по всему аппарату, осадок внутри поры растет равномерно по всей ее длине, отсутствие уноса частиц с поверхности мембраны тангенциальным потоком касательным к поверхности мембраны, отсутствие диффузии частиц и т.п. Понятно, что такие допущения мало реалистичны для большинства мембранных аппаратов, в связи с чем рекомендации по этой модели обычно применимы лишь для установки, экспериментальные данные которой были использованы для получения эмпирических коэффициентов модели, и то лишь для узкого диапазона изменения технологических параметров.

На основании исследований с помощью этих моделей были сформулированы следующие рекомендации для проектирования и эксплуатации ультра- и микрофильтрационных установок:

- (1) тангенциальная скорость потока и локальные неустойчи-

востии потока (вихри) в мембранном канале должны быть наибольшими для того, чтобы уменьшить концентрационную поляризацию и осаждение частиц; (2) адсорбция частиц на мембранную поверхность, также как и взаимодействия частиц с другом в пограничном слое, должны быть минимизированы; (3) удельное сопротивление осадка должно быть наименьшим.

Поэтому практически все усилия технологов были направлены на реализацию этих рекомендаций [1-3]. В частности, было предложено использовать высокие тангенциальные скорости в тонких каналах, турбулизаторы различного типа, мембранные модули с гофрированными пластинками, сильно-изогнутые мембранные каналы, вихри Дина, обработку ультразвуком, вибрацию, периодическую подачу потока, аэрирование, низкое трансмембранное давление, короткие мембранные каналы, мембраны с низкой адсорбционной способностью по отношению к частицам, и т.д. [25, 134, 154, 157, 162]. Несмотря на то, что эти технологические приемы позволили разработать высокопроизводительные коммерческие установки, они также привели к значительному увеличению энергозатрат и усложнению конструкций. В результате ультра- и микрофльтрация в настоящее время заметно уступает по экономическим показателям традиционным методам очистки (осаждению, коагуляции, объемной фильтрации, и т.д.) в приложениях водоочистки и очистки сточных вод [134].

В общем, идея того, что высокая эффективность ультра- и микрофльтрационных установок может быть достигнута только за счет уменьшения концентрационной поляризации и осадкообразования, имеет свое внутреннее ограничение. Ведь даже если мы предположим, что отсутствует адсорбция частиц на мембранную поверхность, частицы, не пропускае-

мые мембранной, будут собираться у ее поверхности и образовывать осадок. Согласно закону сохранения энергии работа, потраченная на уменьшение роста осадка требует дополнительной мощности, что в свою очередь всегда приводит к увеличенному энергопотреблению в таких установках. Другими словами, определенный уровень производительности может поддерживаться только за счет привлечения дополнительной мощности или других ресурсов. В связи с этим для того, чтобы достичь существенного прорыва в повышении эффективности ультра- и микрофльтрации, необходимы новые подходы, не связанные с заметным увеличением в энергозатратах, вызванным борьбой с образованием осадка на поверхности мембран. В данной главе представлена новая стратегия проектирования ультра- и микрофльтрационных фильтров, суть которой состоит не в том, чтобы бороться с осадкообразованием, которое в любом случае присутствует в процессе фильтрования, а найти способы использовать и даже управлять осадкообразованием с целью повышения эффективности процесса.

Закон сохранения массы говорит о том, что накопление частиц в одной точке приводит к их недостатку в другой точке без привлечения дополнительных энергозатрат. Именно на основании этого принципа уже много десятилетий успешно используется в водоочистке захват частиц коллекторами, такими как адсорбенты и зернистые слои [69, 153]. В этом случае частицы вначале более активно осаждаются на входных слоях коллекторов и менее активно около выхода фильтра, чем обеспечивается понижение концентрации частиц, т.е., очистка исходного раствора. С другой стороны, поверхность мембраны также играет роль коллектора частиц в

ультра- и микрофльтрационных фильтрах для водоочистки, но в отличие от адсорбентов и зернистых слоев образование осадка в существующих ультра- и микрофльтрационных аппаратах оказывает негативное влияние на производительность процесса. Таким образом конфигурация, в которой осадкообразование на поверхности мембран могло бы использоваться для понижения концентрации частиц вглубь фильтра и отбора дополнительного потока очищенной жидкости, могла бы позволить заметно увеличить эффективность процесса, так как в этом случае не будет дополнительных затрат, направленных на минимизацию осадкообразования, а общее количество очищенного продукта увеличится.

Рассмотрим с этой точки зрения полуволоконные фильтры с наружной рабочей поверхностью мембран (рис. 6.1, 6.2), поставив цель использовать присущую поверхности мембран способность захватывать частицы для получения определенного количества фильтрата в дополнение к произведенному пермеату, а не пытаться бороться с образованием осадка.

Традиционные объемные фильтры обычно характеризуются высокой плотностью упаковки коллекторов и малыми скоростями движения суспензии вглубь фильтра [69, 153]. Такими же свойствами обладают полуволоконные мембранные фильтры с наружной фильтрующей поверхностью. В частности, плотность упаковки мембран в существующих полуволоконных фильтрах достигает значений 0.5 – 0.6, проницаемость 10^{-6} – 10^{-5} м/с, а тангенциальная скорость движения суспензии вокруг волокон имеет порядки 10^{-4} – 10^{-2} м/с [25]. Отсюда следует, что если мы сделаем аппарат на основе пучка сплошных полых волокон с высокой захватывающей способностью по отношению к частицам, то в результате получим

достаточно эффективный объемный фильтр. А если волокна будут полупроницаемыми, то этот фильтр будет производить два потока очищенной жидкости: пермеат, полученный за счет продавливания суспензии через поверхность мембран, и фильтрат, отбираемый за счет более активного осаждения частиц на входных слоях полых волокон по сравнению со слоями около выхода из аппарата в начальный период процесса.

Благодаря конфузорно-диффузорной геометрии межволоконного пространства и низким эквивалентным высотам межволоконных каналов (~1 мм), которые являются факторами, способствующими активному перемешиванию жидкости, интенсивность массообмена в фильтрах должна иметь много общих черт с процессом в узких каналах с турбулизаторами в рулонных мембранных элементах. По сравнению с последними полые волокна сами работают как высоко эффективные турбулизаторы, так как они не создают застойных зон (места, где нити турбулизаторов касаются поверхности мембран в рулонных и плоских мембранных элементах) или плохо перемешиваемых зон на поверхности мембран, лежащих под центрами ячеек турбулизаторов [49, 56]. Расчеты по уравнениям, приведенным в [75, 110] показали, что концентрация частиц на поверхности волокон будет лишь на несколько десятков процентов превосходить концентрацию в объеме суспензии. Результаты наблюдения роста осадка на полых волокнах, полученные в [49], показывают, что перемешивание в межволоконном пространстве реального аппарата благодаря нестабильностям течения и вихрям, вызванным обтекающим потоком, будет даже более сильным, чем следует из теоретических оценок по [75, 110]. Это подразумевает, что мож-

но пренебречь концентрационной поляризацией при анализе таких аппаратов. Также это подразумевает, что перемешивание в поперечном потоку суспензии направлении будет близко к идеальному. Следовательно, процесс фильтрации суспензии в таких аппаратах будет иметь общие черты с объемной фильтрацией через зернистые слои, что позволяет воспользоваться математическим аппаратом теории объемного фильтрования, разрабатываемого более ста лет для зернистых фильтров и адсорбционных колонок, как основой теоретического описания процесса объемной фильтрации [69, 83, 153].

Модели объемной фильтрации можно разделить на два широких класса: фундаментальные и феноменологические [69]. Фундаментальные модели построены на учете в явном виде важнейших физико-химических характеристик фильтрующего материала, раствора и частиц совместно с основными параметрами полей скоростей жидкости и локального массопереноса. В феноменологических моделях эти параметры и характеристики встроены в неявном виде в эмпирические константы и выражения.

Главным в фундаментальных математических моделях для описания начального этапа фильтрации является оценка удельных характеристик эффективности захвата частиц, которые могут быть использованы для решения фильтрационной задачи, а именно, определения эффективности одиночного коллектора [69, 153], единичной эффективности коллектора [153], эффективности захвата частиц фильтром [23]. Рассмотрим эти теоретические подходы.

Первый (наиболее часто используемый) метод основывается на решении проблемы массопереноса для одного коллек-

тора с целью нахождения эффективности захвата части одиночным коллектором, которая описывает скорость захвата частиц коллектором, используя долю частиц, проходящих через площадь поверхности, равную по величине проекции площади поверхности коллектора. При этом фильтр рассматривается как группа независимых одиночных коллекторов. Второй подход основывается на решении фильтрационной задачи для каждого единичного элемента слоя коллекторов в фильтре, при этом единичный элемент может состоять из многочисленных коллекторов. Третий подход предполагает, что концентрационными градиентами вне пограничного слоя поверхностных сил можно пренебречь вследствие гидродинамической дисперсии и рассматривает фильтрационную задачу как массоперенос с реакцией первого порядка около поверхности коллектора аналогично тому, как это делают в теории адсорбции.

При учете сил поверхностного взаимодействия все три метода используют ДЛВО (Дерягин-Ландау-Вервей-Овербек) приближение двойного электрического слоя и ван-дер-ваальсовский потенциал несмотря на то, что теория ДЛВО в ряде случаев может давать значительное расхождение с экспериментальными данными [69]. Например, она не может удовлетворительно описать зависимость скорости осаждения от размера частиц при неблагоприятных поверхностных взаимодействиях (отталкивающий двойной слой). Эта теория обычно предполагает, что поверхностные потенциалы или плотности зарядов остаются постоянными. Было показано, что это предположение может быть неоправданным вследствие влияния химических процессов в растворе по мере приближения частиц к поверхности коллектора [69, 128, 129]. В то

же время теория ДЛВО оказалась успешной в случае благоприятных поверхностных сил. Она хорошо описывает влияние ионной силы и поверхностного заряда на скорость осаждения (эффективность соударений). Таким образом, видно, что теория ДЛВО может удовлетворительно предсказывать эффективность удаления частиц в случае благоприятных (притягивающих) поверхностных сил и терпит неудачу при предсказаниях для случая неблагоприятных (отталкивающих) поверхностных сил [83].

Большая часть поверхностных взаимодействий, происходящих в полуволоконном мембранном адсорбере, могут быть неблагоприятными [119]. К тому же, гидродинамика и массоперенос в случае полупроницаемых коллекторов должны описываться более сложными законами, чем в случае традиционной фильтрации через слои коллекторов. Более того, поверхностные взаимодействия между частицей и полупроницаемой поверхностью мембраны могут иметь более сложный характер в непосредственной близости к порам мембраны [41, 45, 131]. Все вышеперечисленное говорит о том, что фундаментальный подход не может быть использован на сегодняшний день для оценки скорости осаждения частиц на начальном этапе работы мембранного адсорбера.

Главная идея фундаментальных (главным образом, макроскопических) моделей для переходного этапа объемной фильтрации состоит в формулировании адекватного кинетического уравнения, связывающего рост слоя осадка с концентрацией частиц и значением коэффициента осаждения, основанного на определенных физических и геометрических соображениях [83]. Четыре основных модели для этого этапа основываются на (1) допущении о возможности возврата в по-

ток захваченных коллектором частиц, (2) аналогии между фильтрацией и адсорбцией, (3) блокировании поверхности коллектора захваченными частицами и (4) эффекте изменения поверхностного заряда зернистой насадки фильтра. Некоторые из этих моделей показали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по объемной фильтрации на лабораторных установках со стационарным зернистым слоем [83].

В полуволоконных фильтрах с наружным рабочим слоем мембраны появляется дополнительный фактор, способствующий выпадению осадка: сила, вызванная проницаемостью мембран. Ее вклад может существенно изменить динамику захвата частиц по сравнению с объемной фильтрацией через зернистые слои. Следовательно, кинетические выражения, полученные в существующих фундаментальных теориях объемной фильтрации, которые подразумевают непроницаемые коллекторы, не могут быть напрямую применены для описания объемной мембранной фильтрации. С точки зрения математики добавка этой силы к системе уравнений фундаментальной модели, чтобы описать задачу с полупроницаемыми коллекторами в русле фундаментальных теорий, может ее радикально усложнить и сделать практически невозможным получение соответствующего решения, которое могло бы быть применено для практических оценок.

В феноменологическом подходе физические и химические характеристики суспензии, фильтрующей среды, и поля скоростей в зернистых слоях учитываются в неявном виде [153]. Как для начального, так и для переходного периодов процесса влияние таких параметров, как размер частиц, геометрия, химический состав и взаимодействия частиц и

раствора в неявном виде включены в значения коэффициента осаждения (фильтрации) и других эмпирических факторов, которые заранее невозможно предсказать и поэтому они определяются по экспериментальным результатам для изучаемой системы. Следовательно, значения таких эмпирических коэффициентов не могут быть напрямую применены к другим системам объемной фильтрации. Феноменологические модели основываются на уравнениях материального баланса и экспериментально подтвержденных кинетических соотношениях. Этот подход часто предпочтительней на практике, так как он может дать удовлетворительное описание большинства экспериментальных данных и не требует сложных вычислений в отличие от некоторых фундаментальных моделей [153]. Этот подход и будет применен в данной главе.

6.1. Постановка задачи

Математическая модель для полуволоконного мембранного адсорбера (рис. 6.1–6.2), аппарата в котором реализована вышеупомянутая идея получения двух потоков очищенной жидкости, представляет собой модифицированную версию модели для тупикового полуволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью, разработанную в разделе 2.1, так как единственное отличие между двумя аппаратами состоит в наличии дополнительного выходного потока – фильтрата.

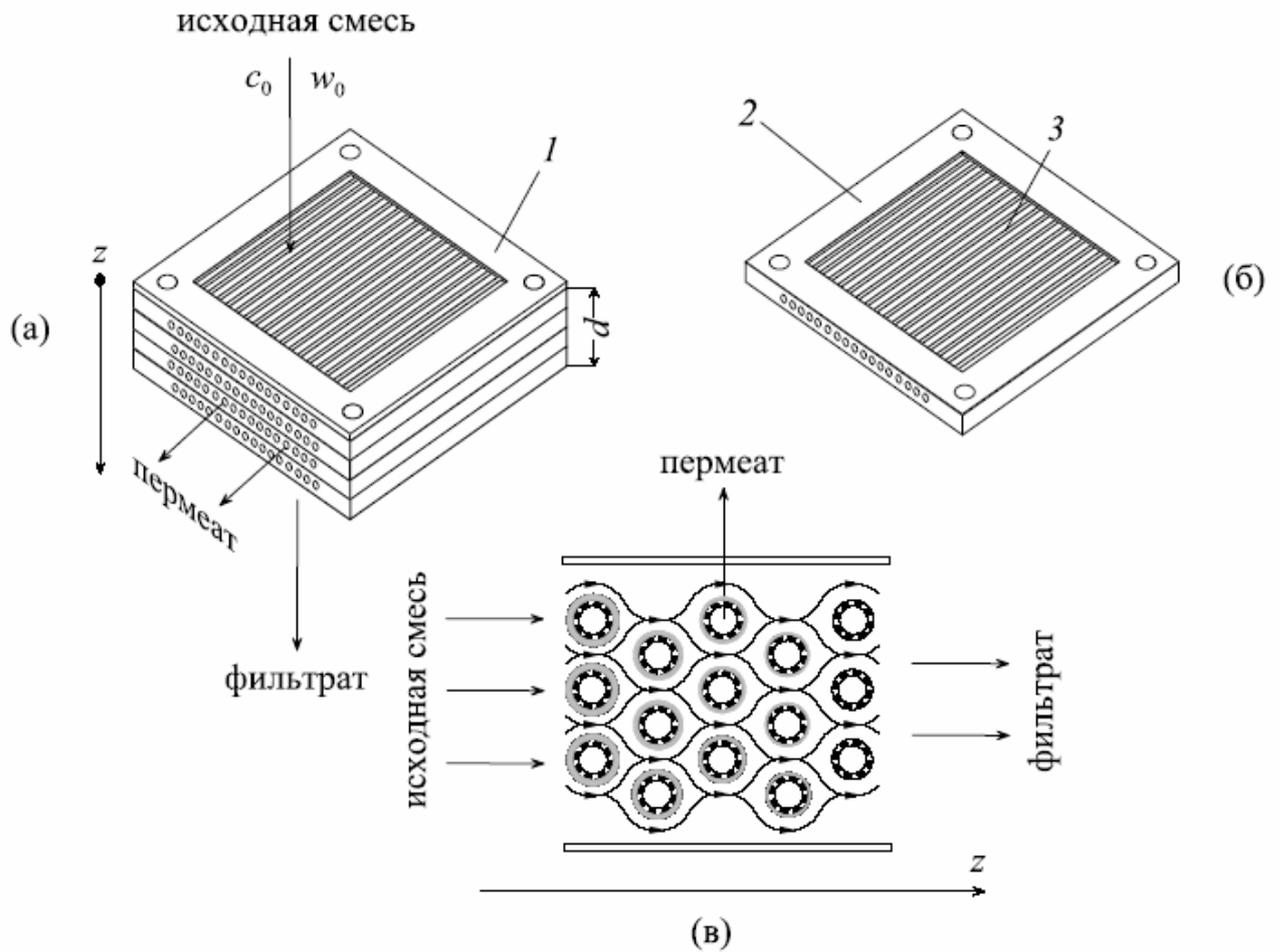


Рис. 6.1. Прямоугольный картриджный полуволоконный адсорбер: (а) картридж модулей с полуволоконными мембранами (1, верхняя пластина), (б) отдельный модуль (2, перфорированная рама; 3, полуволоконная мембрана), и (в) схема потоков (серые сплошные кольца – слои осадка; пористые кольца – полые волокна).

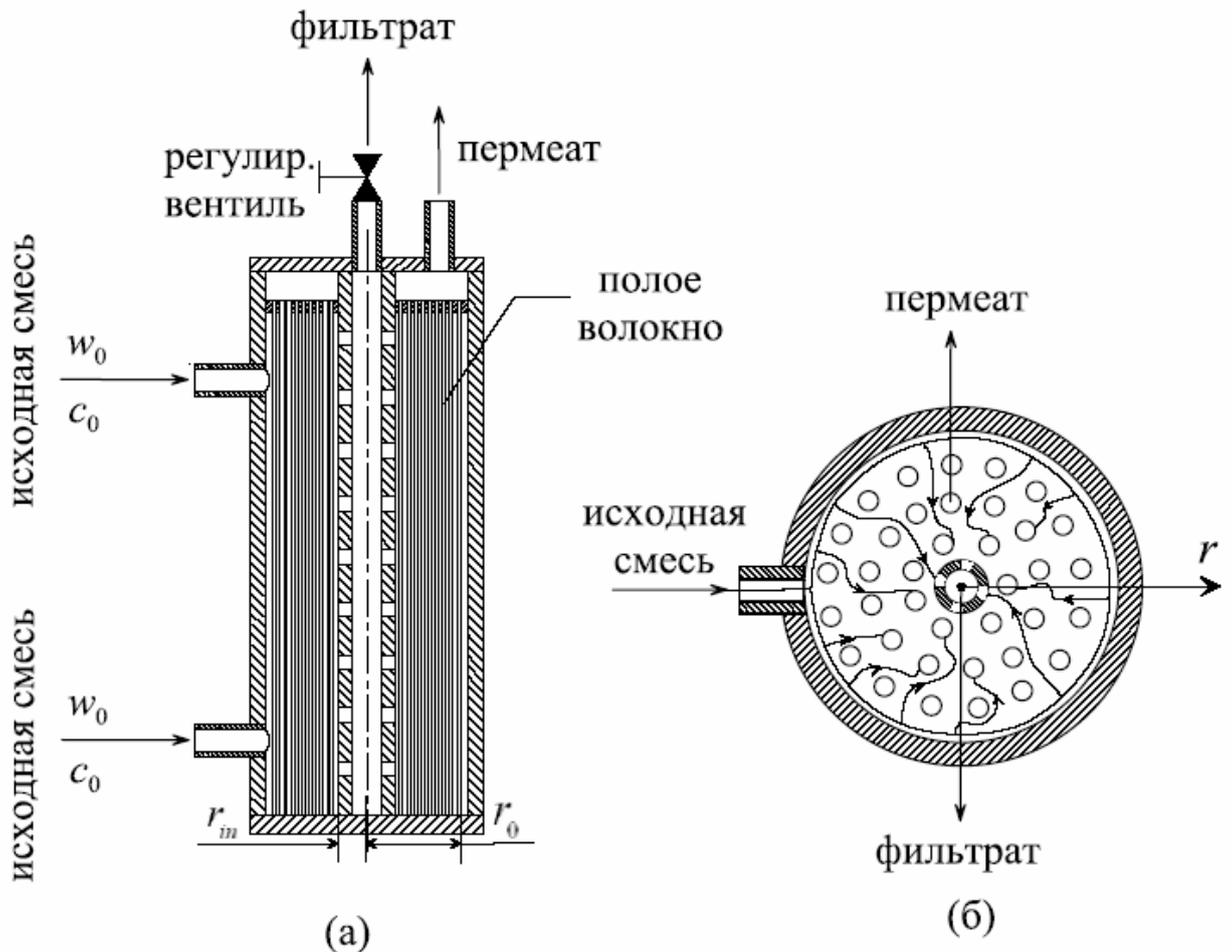


Рис. 6.2. Радиальный пололоволоконный адсорбер: (а) схема потоков в вертикальном сечении, (б) схема потоков в горизонтальном сечении.

Дифференциальный закон сохранения массы частиц в пололоволоконном адсорбере записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (c w)}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (6.1)$$

где c - концентрация взвешенных частиц; t - время; z - координата; скорость жидкости w - скорость, усредненная по поперечному сечению всех межволоконных каналов на расстоянии z от входа в фильтр; $s = S_m / (S d)$, отношение внешней поверхности мембран к объему фильтра, занимаемому суспензией; Γ - удельная масса осадка на 1 м^2 наружной поверхности мембран; S_m - суммарная площадь наружной по-

верхности мембран; S - суммарная площадь поперечного сечения межволоконного пространства; d - общая глубина фильтра.

Проницаемость половолоконной мембраны можно описать с помощью закона Дарси:

$$V_p = \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)}, \quad (6.2)$$

где V_p - проницаемость; P - трансмембранное давление; μ - динамическая вязкость жидкости; $R_m = P / (\mu V_0)$ - сопротивление чистой мембраны; и r_c - удельное сопротивление осадка.

Уравнение неразрывности для жидкости принимает следующий вид:

$$\frac{\partial w}{\partial z} = -sV_p. \quad (6.3)$$

Интегрирование уравнения (2.3) по z приводит к

$$w = w_0 - \int_0^z s V_p dz, \quad (6.4)$$

где w_0 - постоянная скорость подачи суспензии в фильтр.

В отличие от задачи, исследованной в главе 2, в которой скорость течения жидкости вглубь фильтра определялась только отбором пермеата, скорость течения жидкости в случае половолоконного адсорбера определяется выражением (6.4), указывающем на то, что падение скорости пермеата компенсируется за счет эквивалентного увеличения скорости фильтрата, что приводит к режиму постоянной производительности при постоянном трансмембранном давлении.

В этом случае полагаем, что потеря напора через пучок волокон и аксиальное падение давления внутри полых волокон пренебрежимо малы. Также давление не изменяется в

межволоконных каналах. Эти допущения могут быть проверены с помощью расчетов на основе модели Юаня [161] или модифицированной модели Гагена-Пуазейля и формул Бержеллина (см. Приложение). Также на справедливость этих допущений указывают результаты прямых наблюдений роста осадка (см. Приложение).

Используем начальное условие чистого фильтра. Концентрацию суспензии на входе в фильтр принимаем постоянной:

$$c = c_0 \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (6.5)$$

$$c = 0, \Gamma = 0 \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (6.6)$$

Общее кинетическое уравнение для описания скорости прироста массы осадка на поверхности мембран записывается в таком же виде, как и для тупикового фильтра (глава 2):

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_1 (\psi_1, \Gamma) c - k_2 (\psi_2, \Gamma) \Gamma + k_3 V_p c, \quad (6.7)$$

где k_1 - коэффициент осаждения, k_2 - коэффициент возврата частиц из осадка, k_3 - константа, ψ_1, ψ_2 - векторы феноменологических параметров.

Систему уравнений (6.1), (6.2), (6.4)-(6.7) можно использовать для прямоугольных картриджных фильтров (рис. 6.1) и радиальных фильтров (рис. 6.2). В случае прямоугольного фильтра z соответствует расстоянию от входной плоскости фильтра. В случае радиального фильтра можно показать с помощью уравнений (6.1) и (6.4), что текущий радиус r связан с эффективной координатой z соотношением

$$z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}, \quad (6.8)$$

где r_0 - внешний радиус пучка полых волокон.

Закон сохранения массы для радиального фильтра записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (6.9)$$

Уравнение неразрывности в этом случае принимает форму

$$\frac{dw}{dr} + \frac{w}{r} = s V_p. \quad (6.10)$$

Производя интегрирование уравнения (6.10) по r , получаем

$$w = \frac{1}{r} \left[w_0 r_0 - \int_r^{r_0} s V_p r dr \right]. \quad (6.11)$$

Тогда

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[c \left(w_0 r_0 - \int_r^{r_0} s V_p r dr \right) \right]. \quad (6.12)$$

После введения новой переменной $z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}$ и ее подстановки в правую часть уравнения (6.12) получаем

$$- \frac{1}{r} \frac{\partial (r w c)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial z} \left[c \left(w_0 - \int_0^z s V_p dz \right) \right].$$

Таким образом уравнение (6.9) с новой переменной z преобразуется к уравнению (6.1).

Общая система уравнений (6.1), (6.2), (6.4)–(6.7) сводится к сложному нелинейному интегро-дифференциальному уравнению для Γ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + k_2 (\Psi_2, \Gamma) \Gamma}{k_1 (\Psi_1, \Gamma) + k_3 V_p (\Gamma)} \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + k_2 (\Psi_2, \Gamma) \Gamma}{k_1 (\Psi_1, \Gamma) + k_3 V_p (\Gamma)} \left(w_0 - \int_0^z s V_p (\Gamma) dz \right) \right] = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \end{aligned} \quad (6.13)$$

с начальными и граничными условиями

$$\Gamma = 0, \quad \partial \Gamma / \partial t = 0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad z > 0; \quad (6.14)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \quad \text{при} \quad z = 0, \quad t > 0. \quad (6.15)$$

Здесь $V_p(\Gamma)$ задается с помощью уравнения (6.2), а Γ_0 находится путем интегрирования уравнения

$$\frac{d \Gamma_0}{d t} = \left[k_1 (\Psi_1, \Gamma_0) + k_3 V_p (\Gamma_0) \right] c_0 - k_2 (\Psi_2, \Gamma_0) \Gamma_0$$

с начальным условием

$$\Gamma_0 = 0 \quad \text{при} \quad t = 0.$$

Основными характеристиками процесса объемной мембранной фильтрации являются скорость пермеата, усредненная по глубине фильтра:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (6.16)$$

концентрация взвешенных частиц c :

$$c = \frac{\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + k_2 (\Psi_2, \Gamma) \Gamma}{k_1 (\Psi_1, \Gamma) + k_3 V_p (\Gamma)}, \quad (6.17)$$

концентрация взвешенных частиц c_f на выходе из фильтра (концентрация фильтрата)

$$c_f = \frac{\frac{\partial \Gamma(t, d)}{\partial t} + k_2 (\Psi_2, \Gamma(t, d)) \Gamma(t, d)}{k_1 (\Psi_1, \Gamma(t, d)) + k_3 V_p (\Gamma(t, d))}, \quad (6.18)$$

концентрация взвешенных частиц в продукте (пермеат + фильтрат) c_{pf} для непрерывного режима работы:

$$c_{pf} = \frac{c_f}{w_0} \left(w_0 - \int_0^d s V_p dz \right), \quad (6.19)$$

задерживающая способность R для непрерывного режима работы:

$$R = 1 - c_{pf} / c_0 , \quad (6.20)$$

концентрация взвешенных частиц в продукте (пермеат + фильтрат) c'_{pf} для периодического режима работы:

$$c'_{pf} = \frac{1}{t} \int_0^t c_{pf} dt \quad (6.21)$$

и задерживающая способность R' для периодического режима работы:

$$R' = 1 - c'_{pf} / c_0 . \quad (6.22)$$

6.2. Случай линейного кинетического уравнения с постоянными коэффициентами

Рассмотрим линеаризованную форму общего уравнения (6.7), где $k_1(\psi_1, \Gamma) = \beta$, $k_2(\psi_2, \Gamma) = \alpha$, $k_3 = 0$, которая сохраняет основные свойства выражения (6.7):

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma , \quad (6.23)$$

где β и α - феноменологические (усредненные) константы. Первый член в правой части уравнения (6.23) описывает поток осаждаемых частиц. Второй член учитывает эффект уменьшения скорости осаждения и возможного возврата частиц, вызванных ростом слоя осадка на поверхности мембран. Математически уравнение (6.23) имеет форму линейного уравнения обратимой адсорбции, в котором β соответствует способности мембран захватывать взвешенные частицы. В связи с этим, используя аналогию с теориями адсорбции и объемной фильтрации, β будем называть коэффициентом адсорбции (осаждения), а α - коэффициентом пептизации (возврата).

Адекватность выражения (6.23) для тупиковых полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью была показана в главе 2 путем сравнения результатов численного моделирования с экспериментальными данными. Так как полволоконные адсорберы являются усовершенствованной версией тупиковых полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью, данный механизм можно использовать для качественного исследования работы полволоконных адсорберов.

В этом случае система (6.13)–(6.15) принимает следующий вид

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + (\alpha + s \beta) \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + s V_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \left[\frac{w_0}{s V_0} - \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right] \right) = 0, \quad (6.24)$$

$$\Gamma = \beta c_0 (1 - \exp[-\alpha t]) / \alpha, \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (6.25)$$

$$\Gamma = 0, \quad \partial \Gamma / \partial t = 0 \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (6.26)$$

Здесь $\chi_1 = r_c / R_m$.

После перехода к безразмерному виду задача (6.24)–(6.26) записывается как

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + (N_\alpha + 1) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta} \times \frac{\partial}{\partial Z} \left(\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma \right) \times \left[1 - \xi \int_0^Z \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma} \right] \right) = 0, \quad (6.27)$$

$$\gamma = (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0; \quad (6.28)$$

$$\gamma = 0, \quad \partial \gamma / \partial \tau = 0, \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0, \quad (6.29)$$

где

$$\tau = s \beta t, \quad Z = \frac{z}{d}, \quad \gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma, \quad N_\chi = \chi_1 \frac{c_0}{s}, \quad N_\beta = \frac{s \beta d}{w_0},$$

$$N_\alpha = \frac{\alpha}{s \beta}, \quad \xi = \frac{s V_0 d}{w_0}.$$

Данная нелинейная задача не имеет точного аналитического решения. Ее прямое численное решение осложнено в связи с наличием интеграла в третьем члене уравнения (6.27). Поэтому ниже предложено преобразовать интегро-дифференциальное уравнение (6.27) к дифференциальному уравнению для функции с двумя независимыми переменными.

6.2.1. Численное решение

С помощью введения новой функции

$$v = \int_0^Z \frac{dZ}{1 + N_\alpha \gamma}, \quad (6.30)$$

которая представляет собой скорость потока пермеата из объема фильтра между входной плоскостью фильтра и плоскостью с координатой Z , получаем:

$$\begin{aligned} & -2 N_\beta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 + N_\beta \frac{\partial^3 v}{\partial Z \partial \tau^2} \frac{\partial v}{\partial Z} + \\ & + N_\beta (N_\alpha + 1) \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\ & - 2(1 - \xi v) \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + (1 - \xi v) \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} + \quad (6.31) \\ & + N_\alpha (1 - \xi v) \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\ & - \xi \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + \xi N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^3 - \xi N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^4 = 0 \end{aligned}$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned}
v(0, Z) &= Z, & \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} &= 0, \\
\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} &= \frac{1}{1 + N_\chi (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha}, & & (6.32) \\
v(\tau, 0) &= 0.
\end{aligned}$$

После перехода к системе уравнений с производной по времени первого порядка имеем

$$u = \partial v / \partial \tau, \quad (6.33)$$

$$\begin{aligned}
& -2 N_\beta \left(\frac{\partial u}{\partial Z} \right)^2 + N_\beta \frac{\partial^2 u}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} + N_\beta (N_\alpha + 1) \frac{\partial u}{\partial Z} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\
& - 2(1 - \xi v) \frac{\partial u}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + (1 - \xi v) \frac{\partial^2 u}{\partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} + \\
& + N_\alpha (1 - \xi v) \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\
& - \xi \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial u}{\partial Z} + \xi N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^3 - \xi N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^4 = 0
\end{aligned} \quad (6.34)$$

$$\begin{aligned}
v(0, Z) &= Z, & u(0, Z) &= 0, \\
\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} &= \frac{1}{1 + N_\chi (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha}, & & (6.35) \\
v(\tau, 0) &= 0.
\end{aligned}$$

Задачу (6.33)–(6.35) можно решить с помощью обобщенной неявной схемы Кранка–Николсона с приближениями второго порядка для производных по координате и времени, алгоритм которой встроен в математический пакет программ Maple 9.5. Для функции $f = (u, v)$, конечно-разностные приближения с постоянными шагами по времени k и координате h записываются в виде

$$\hat{f} = \frac{f_i^{n+1} + f_i^n}{2}, \quad \frac{\partial \hat{f}}{\partial Z} = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{2h} + \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2h} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial Z^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - 2f_i^{n+1} + f_{i-1}^{n+1}}{h^2} + \frac{f_{i+1}^n - 2f_i^n + f_{i-1}^n}{h^2} \right),$$

$$\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial \tau \partial Z} = \frac{1}{k} \left(\frac{f_{i+1}^{n+1} - f_{i-1}^{n+1}}{2h} - \frac{f_{i+1}^n - f_{i-1}^n}{2h} \right),$$

где $i = 1..H$ - координатный индекс, а n - временной индекс.

Для того, чтобы определить функцию v в момент времени $(n + 1) k$, будем использовать следующую систему нелинейных уравнений, решаемую методом Ньютона:

$$v_1^{n+1} = 0,$$

$$\frac{-v_3^{n+1} + 4v_2^{n+1} - 3v_1^{n+1}}{2h} = \frac{1}{1 + N_\chi \left(1 - \exp[-N_\alpha (n + 1) k] \right) / N_\alpha},$$

$$-\frac{u_i^{n+1}}{2} + \frac{v_i^{n+1}}{k} - \frac{u_i^n}{2} - \frac{v_i^n}{k} = 0, \quad i = 1..H,$$

$$-2 N_\beta \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} \right)^2 + N_\beta \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial Z} \frac{\partial \hat{v}}{\partial \tau} \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} + N_\beta (N_\alpha + 1) \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} -$$

$$- 2 (1 - \xi \hat{v}) \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial Z^2} + (1 - \xi \hat{v}) \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial Z^2} \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} +$$

, $i = 2..H - 1$

$$+ N_\alpha (1 - \xi \hat{v}) \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial Z^2} \frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} -$$

$$- \xi \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial \hat{u}}{\partial Z} + \xi N_\alpha \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^3 - \xi N_\alpha \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial Z} \right)^4 = 0$$

Вопросы ошибки, устойчивости и сходимости данных конечно-разностных аппроксимаций обсуждены в разделе 2.2.1.

Усредненная скорость пермеата V / V_0 равна значению функции v в точке $Z = 1$.

Безразмерную удельную массовую концентрацию осадка γ можно вывести из формулы (6.30) :

$$\gamma = \frac{1}{N_\chi} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^{-1} - 1 \right]. \quad (6.36)$$

Безразмерная концентрация определяется выражением

$$C = \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma. \quad (6.37)$$

Выражения для определения основных рабочих характеристик полуволоконного адсорбера записываются в виде

$$C_f = \frac{\partial \gamma(\tau, 1)}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma(\tau, 1), \quad (6.38)$$

$$C_{pf} = C_f (1 - \xi v(\tau, 1)), \quad (6.39)$$

$$C'_{pf} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau C_{pf} d\tau. \quad (6.40)$$

Так как рабочие характеристики полуволоконного адсорбера являются функциями частных производных от v по времени и координате, функцию v нужно вычислять с высокой точностью. Для того, чтобы рассчитать частную производную от v по координате при $Z = 1$, можно использовать левое конечно-разностное приближение:

$$\left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{z=1} = \frac{\hat{v}(nk, H-2) - 4\hat{v}(nk, H-1) + 3\hat{v}(nk, H)}{2h}.$$

6.2.2. Приближенное решение

Применим обобщенный метод осреднения переменного параметра (глава 1) для функции V_p .

В этом случае погрешность в вычислении рабочих характеристик полуволоконного адсорбера может быть уменьшена

за счет использования интегральных соотношений массового баланса:

$$C_f = \frac{1 - N_\beta \int_0^1 \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial \tau} \right) dZ}{1 - \xi \int_0^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}}, \quad (6.41)$$

$$C_{pf} = 1 - N_\beta \int_0^1 \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial \tau} \right) dZ, \quad (6.42)$$

$$C'_{pf} = \frac{1}{\tau} \left(\tau - N_\beta \int_0^1 (\gamma + C) dZ \right). \quad (6.43)$$

Уравнения (6.41)–(6.43) можно использовать после того, как концентрационный фронт достигнет выходного патрубка фильтра. В начальные несколько секунд (до времени равного частному от деления глубины адсорбера d на скорость w на выходе из аппарата), допущение об изначально «чистом» фильтре требует того, чтобы все эти три концентрации равнялись нулю.

Одна из ключевых идей обобщенного метода осреднения переменного параметра состоит в том, чтобы получить решение задачи (6.27)–(6.29) для случая, когда проницаемость постоянна по глубине и во времени и равна

$$v_{av} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \int_0^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma(Z, \tau_1, v_{av})} dZ d\tau_1. \quad (6.44)$$

В этом случае задача (6.27)–(6.29), (6.37) для $C = c/c_0$ преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial^2 (C [1 - \xi_{av} Z])}{\partial \tau \partial Z} + \\ + (N_\alpha + 1) \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{N_\alpha}{N_\beta} \frac{\partial (C [1 - \xi_{av} Z])}{\partial Z} = 0 \end{aligned} \quad (6.45)$$

$$C = 1 \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0; \quad (6.46)$$

$$C = 0, \quad \partial C / \partial \tau = 0, \quad \text{при } \tau = 0, \quad Z > 0. \quad (6.47)$$

где $\xi_{av} = \xi v_{av}$.

Используя $X = -\ln(1 - \xi_{av}Z) / \xi_{av}$ и процедуру, описанную в разделе 2.2.2, получаем с помощью преобразования Лапласа следующие выражения:

$$C = 0 \quad \text{при } \tau < N_{\beta}X, \quad (6.48)$$

$$C = \exp[\xi_{av}X - N_{\alpha}\tau - N_{\beta}X + N_{\alpha}N_{\beta}X] \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}X(\tau - N_{\beta}X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha}(\tau - N_{\beta}X)}{N_{\beta}X} \right)^{\frac{m}{2}} \quad \text{при } \tau > N_{\beta}X; \quad (6.49)$$

$$\gamma = 0 \quad \text{при } \tau < N_{\beta}X, \quad (6.50)$$

$$\gamma = \frac{\exp[\xi_{av}X - N_{\alpha}\tau - N_{\beta}X + N_{\alpha}N_{\beta}X]}{N_{\alpha}} \times \\ \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[2\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}X(\tau - N_{\beta}X)} \right] \left(\frac{N_{\alpha}(\tau - N_{\beta}X)}{N_{\beta}X} \right)^{\frac{m}{2}} \quad \text{при } \tau > N_{\beta}X; \quad (6.51)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = 0 \quad \text{при } \tau < N_{\beta}X, \quad (6.52)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = N_{\alpha} \exp[\xi_{av}X - N_{\alpha}\tau - N_{\beta}X + N_{\alpha}N_{\beta}X] \times \\ \times \sqrt{\frac{N_{\beta}X}{N_{\alpha}(\tau - N_{\beta}X)}} \times I_1 \left[2\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}X(\tau - N_{\beta}X)} \right] \quad \text{при } \tau > N_{\beta}X; \quad (6.53)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0 \quad \text{при } \tau < N_{\beta}X, \quad (6.54)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \exp[\xi_{av}X - N_{\alpha}\tau - N_{\beta}X + N_{\alpha}N_{\beta}X] \times \\ \times I_0 \left[2\sqrt{N_{\alpha}N_{\beta}X(\tau - N_{\beta}X)} \right] \quad \text{при } \tau > N_{\beta}X. \quad (6.55)$$

Уравнение (6.44) для v_{av} будем решать с помощью алгоритма, изложенного в разделе 2.2.2.

Для сравнения результатов приближенного и численного методов будем использовать эмпирические значения параметров β , α и r_c , определенные для тупикового половолоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью в разделе 2.4.

Рис. 6.3 показывает зависимость концентрации частиц в продукте, рассчитанную численным и приближенными методами. Приближенные результаты представлены как последовательность пунктирных кривых для разных интервалов осреднения. Видно, что использование приближенной кривой, рассчитанной для интервала осреднения, равного всему рабочему циклу фильтра, приводит к значительной погрешности относительно численного решения. Эта ошибка выше для начального периода процесса, где осредненная проницаемость значительно меньше ее текущего значения. Затем ошибка становится меньше по мере того, как кривая приближается к концу интервала, где осредненная проницаемость уже превышает ее текущее значение. Используя значения в конечных точках интервалов можно получить достаточно точное приближенное решение. Именно на этой идее и построен обобщенный метод осреднения переменного параметра.

Искомые рабочие характеристики c_f, c_{pf}, c'_{pf} и V будут рассчитаны используя выражения для концентрации частиц и удельной массовой концентрации осадка и их производных, задаваемые формулами (6.48)–(6.55). Для интерполяции v_{av} по трем точкам (на концах интервалов) будет использовано уравнение (1.19).

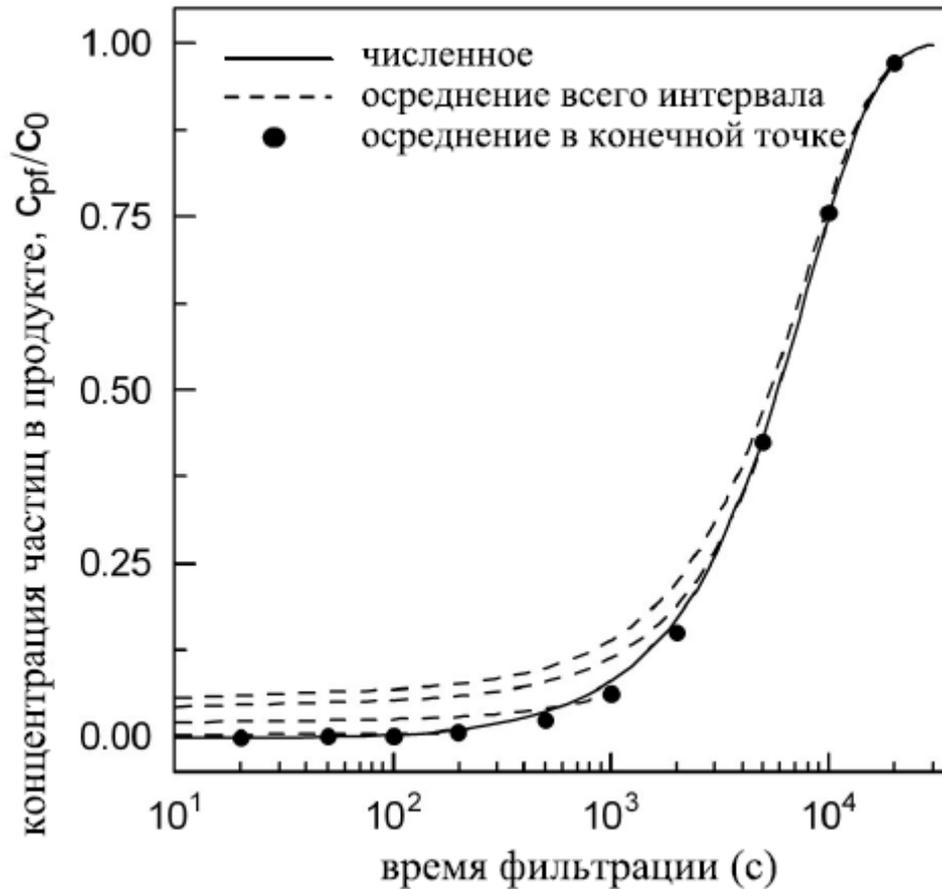


Рис. 6.3. Изменение концентрации частиц в продукте со временем для непрерывного режима работы ($\beta = 1.81 \times 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4}$ 1/с, $s = 3.88 \times 10^3$ 1/м, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5}$ м/с, $\xi = 1$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$).

На рис. 6.4 показана зависимость скорости пермеата от времени, рассчитанная с помощью численного метода и обобщенного метода осреднения переменного параметра. Отклонения обобщенного метода осреднения переменного параметра от численного решения не превышают 4%. Достаточна хорошая точность обобщенного метода осреднения переменного параметра скорее всего связана с тем фактом, что реальный профиль v от z близок к линейному. Так, согласно уравнению (6.32), в начальный момент времени профиль v линейно зависит от z .

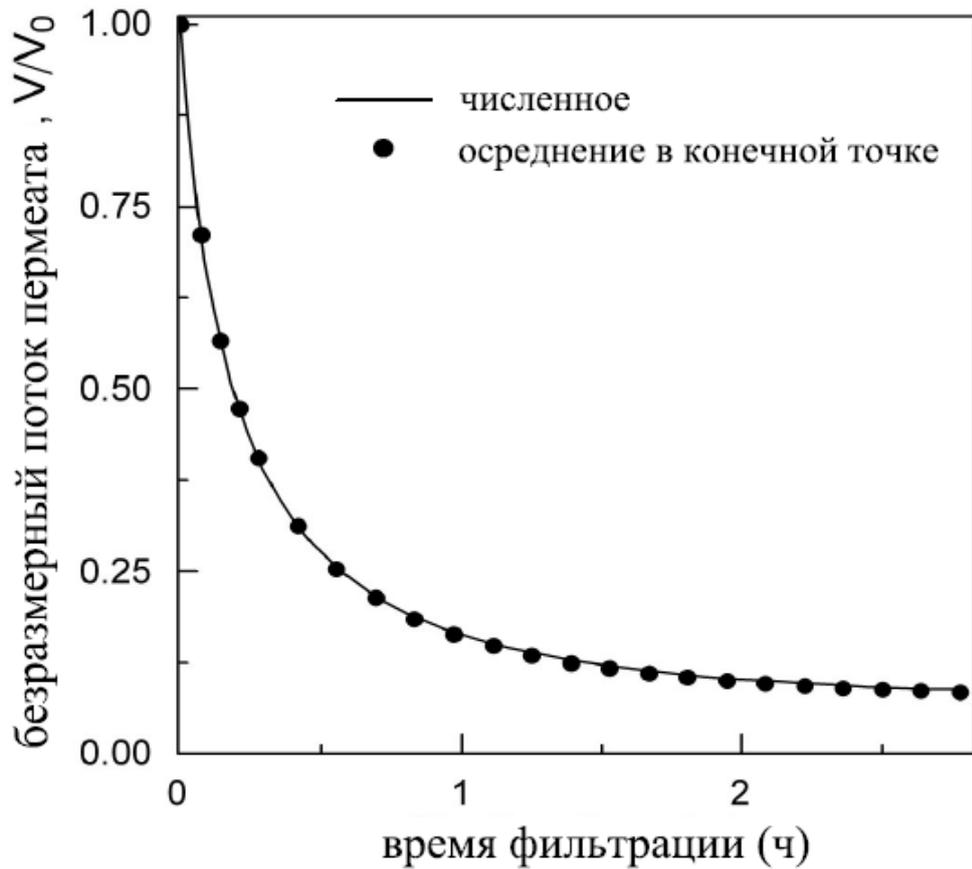


Рис. 6.4. Падение скорости пермеата со временем ($\beta = 1.81 \times 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4}$ 1/с, $s = 3.88 \times 10^3$ 1/м, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5}$ м/с, $\xi = 1$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$)

Кривая зависимости концентрации частиц в фильтрате от времени изображена на рис. 6.5. Как и следовало ожидать, форма кривой очень похожа на стандартные кривые с проскоком в процессах фильтрации и адсорбции. Погрешность обобщенного метода осреднения переменного параметра по отношению к численному решению достаточно мала.

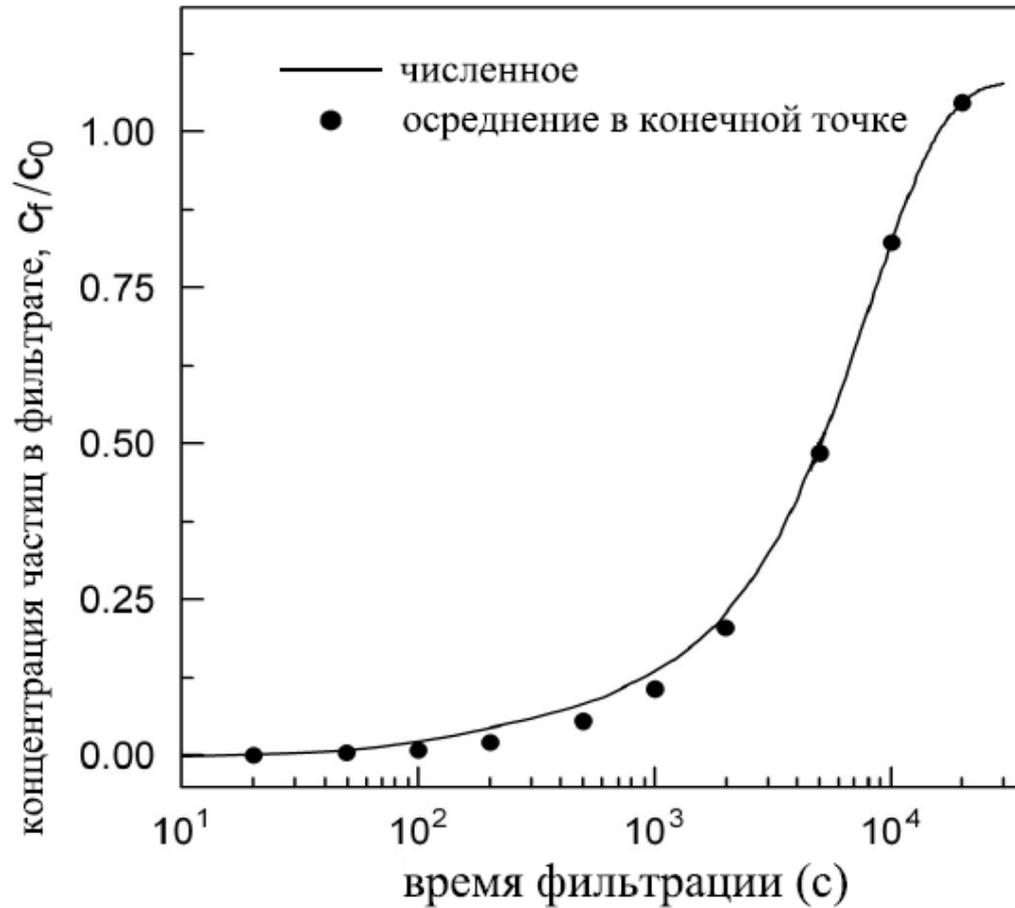


Рис. 6.5. Изменение концентрации частиц в фильтрате со временем ($\beta = 1.81 \times 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4}$ 1/с, $s = 3.88 \times 10^3$ 1/м, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5}$ м/с, $\xi = 1$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$).

На рис. 6.6 и 6.7 изображены зависимости задерживающей способности полуволоконного адсорбера для непрерывного и периодического режимов, соответственно. Данные говорят о том, что для заданного значения задерживающей способности, равного 0.9, время рабочего цикла для непрерывного режима (при постоянных производительности и трансмембранном давлении) превышает 20 минут, в то время как для периодического режима это время составляет 40 минут. Обобщенный метод осреднения переменного параметра незначительно завышает значения задерживающей способности для

непрерывного режима работы (рис. 6.6). На рис. 6.7, сплошные кружки соответствуют расчету с помощью формулы (6.43), в то время как сплошные треугольники соответствуют формуле (6.21), где c_{pf} определена согласно уравнению (6.42). Видно, что сплошные кружки чуть-чуть занижают задерживающую способность для периодического режима, а сплошные треугольники, в свою очередь, незначительно завышают ее значения. Следует отметить, что временные зависимости для задерживающих способностей в обоих режимах работы близки к линейным. Если этот факт найдет подтверждение в экспериментальных исследованиях, данный результат может быть использован для вывода простых линейных соотношений на основании безразмерных параметров задачи.

Стоит обратить внимание на то, что итеративный алгоритм, используемый для вычисления v_{av} , обычно сходится после 4-5 итераций при относительной ошибке в 0.1%.

Возможны и другие подходы к расчету рабочих характеристик половолоконных адсорберов при применении обобщенного метода осреднения переменного параметра. В частности, в (123) приведены результаты, которые были получены на основе представления всех рабочих характеристик через удельную массовую концентрацию осадка Γ , рассчитываемую на основе интерполяции для v_{av} .

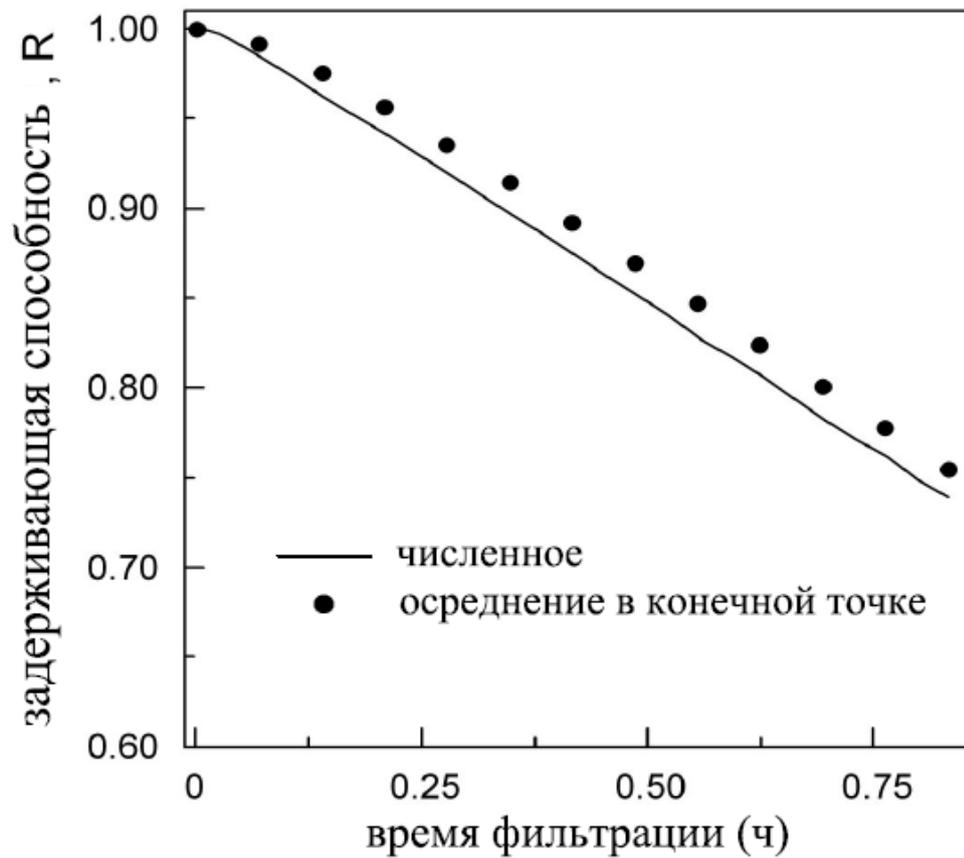


Рис. 6.6. Изменение задерживающей способности полуволоконного адсорбера со временем для непрерывного режима работы ($\beta = 1.81 \times 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4}$ 1/с, $s = 3.88 \times 10^3$ 1/м, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5}$ м/с, $\xi = 1$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$).

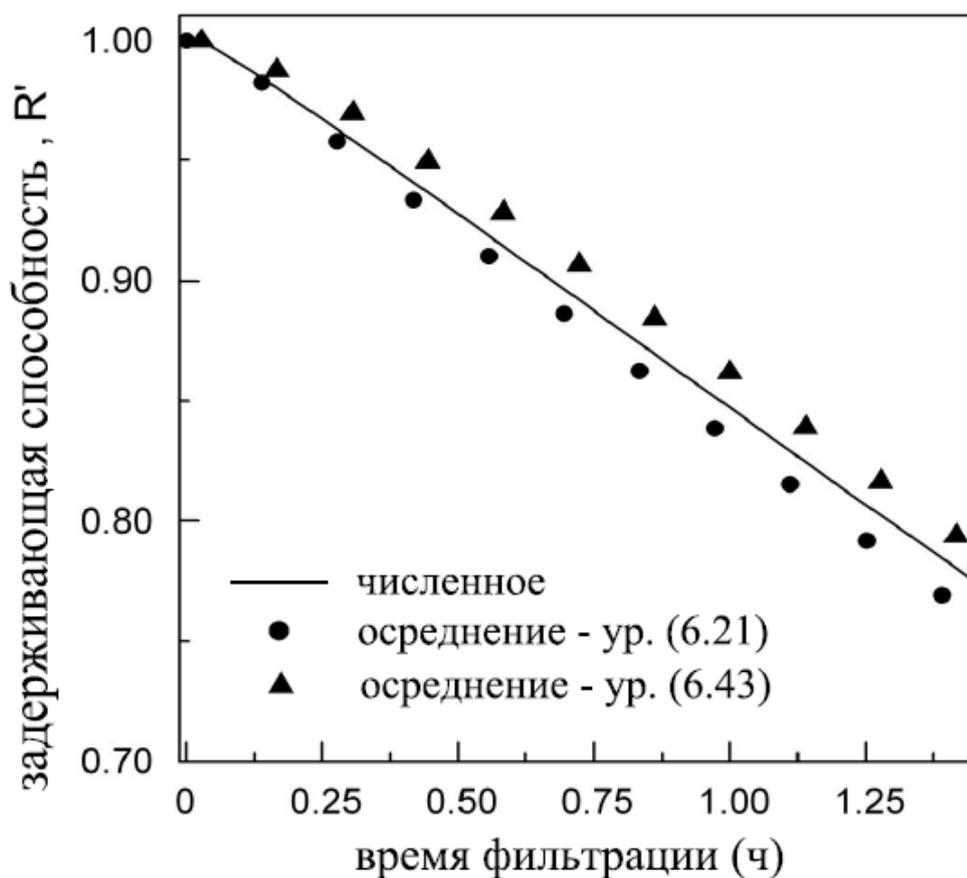


Рис. 6.7. Изменение задерживающей способности полуволоконного адсорбера со временем для периодического режима работы ($\beta = 1.81 \times 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4}$ 1/с, $s = 3.88 \times 10^3$ 1/м, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5}$ м/с, $\xi = 1$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$).

6.2.3. Результаты расчетов и обсуждение

На рис. 6.8 показана зависимость концентрации взвешенных частиц от времени и расстояния вдоль полуволоконного адсорбера.

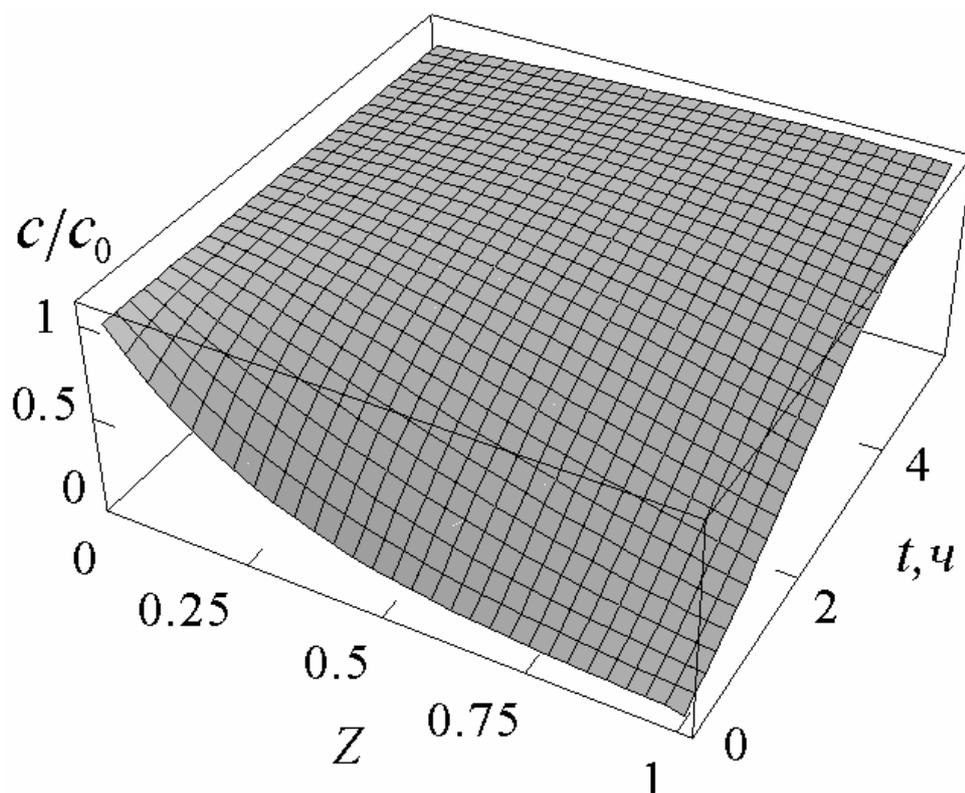


Рис. 6.8. Зависимость концентрации взвешенных частиц от времени и расстояния вдоль фильтра ($\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $s = 3877$ 1/м, $V_0 = 3.47 \cdot 10^{-5}$ м/с, $\xi_0 = 0.99$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$).

Подобно классической кинетической кривой в адсорбционной колонке [90], концентрационный профиль взвешенных частиц изменяется в виде волнового процесса, где концентрация взвешенных частиц на выходе первоначально "чистого" фильтра начинает изменяться с запаздыванием, равным времени, необходимому концентрационному фронту для достижения выходного штуцера фильтра. При небольших временах концентрация резко падает с ростом расстояния от входа в фильтр – от значения c_0 до небольшого значения, которое достаточно долго остается меньше 20% от концентрации исходной суспензии. Учитывая, что другая составляющая продукта – пермеат – совсем не содержит взвешенных частиц, мы можем ожидать, что суммарный (пермеат плюс фильтрат)

поток продукта будет способен обеспечить значения задерживающих способностей фильтра R (непрерывного действия) и R' (периодического действия) выше 0.9 при практически приемлемых для промышленных нужд длительностях процесса разделения. При дальнейшем росте времени профиль концентрации изменяется и становится более плоским, стремясь принять вид, соответствующий стационарному состоянию процесса. Видно, что чем ближе к входу в фильтр, тем быстрее концентрация растет и достигает стационарного значения. Здесь стационарный концентрационный профиль имеет форму кривой, идущей вверх с ростом расстояния от входа в фильтр, так как концентрация взвешенных частиц нарастает вдоль фильтра по причине отвода пермеата.

На рис. 6.9 представлена зависимость удельной массовой концентрации осадка от времени и расстояния вдоль адсорбера.

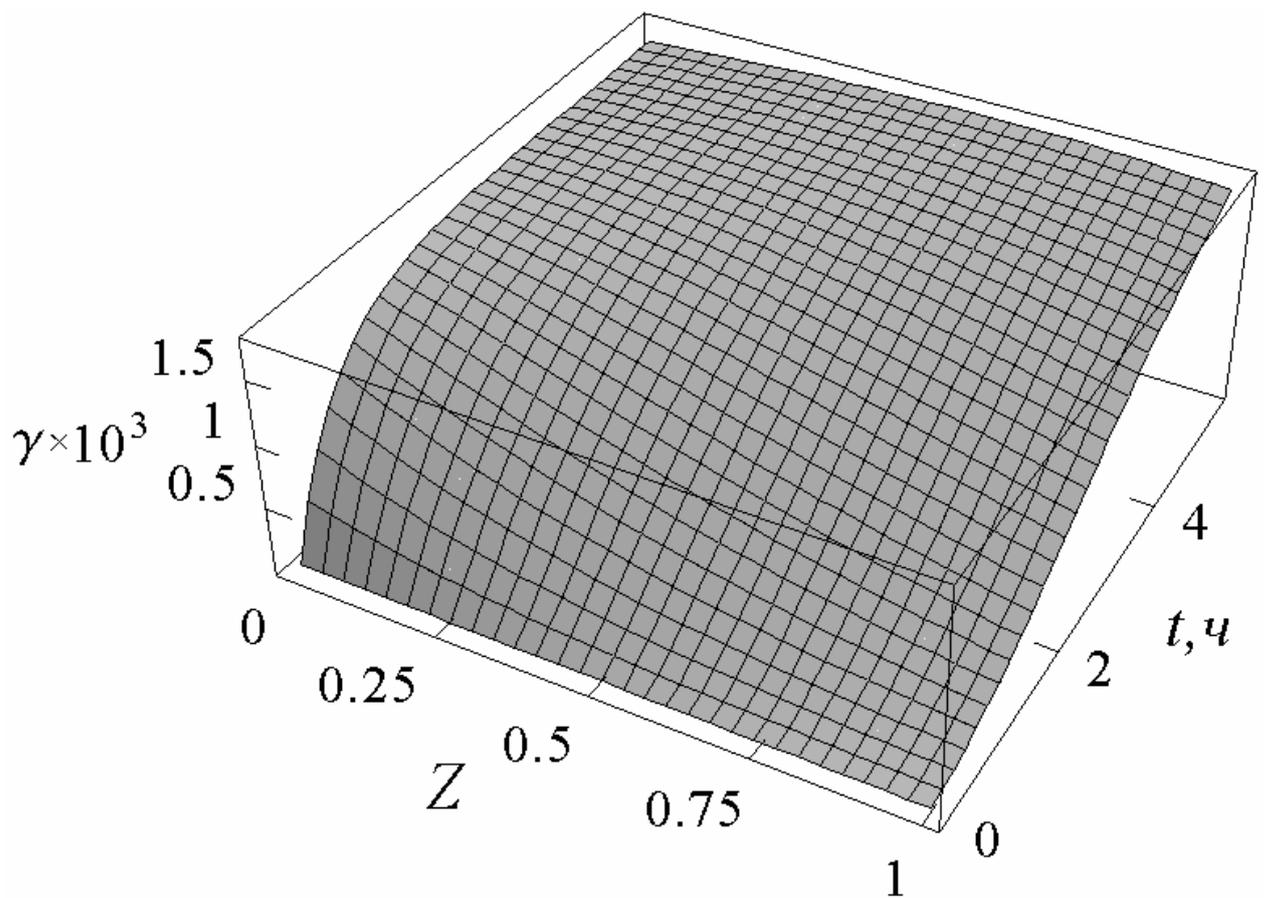


Рис. 6.9. Зависимость удельной массовой концентрации осадка от времени и расстояния вдоль фильтра ($\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $s = 3877$ 1/м, $V_0 = 3.47 \cdot 10^{-5}$ м/с, $\xi_0 = 0.99$, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$)

Профиль удельной массовой концентрации осадка вдоль фильтра также имеет вид волнового процесса, который во многом похож на процесс распространения концентрации взвешенных частиц, за исключением входного участка фильтра. При $z = 0$, значение удельной массовой концентрации осадка растет от нуля до стационарного значения, тогда как значение концентрации взвешенных частиц равно c_0 в течение всего процесса. Подобно концентрации взвешенных частиц, чем ближе к входу в фильтр, тем быстрее удельная массовая концентрация осадка растет и достигает стацио-

нарного значения. Причиной этого служит то, что значение удельной массовой концентрации осадка пропорционально величине концентрации взвешенных частиц, что заставляет профиль осадка следовать особенностям развития профиля концентрации взвешенных частиц. И в этом случае стационарный профиль удельной массовой концентрации осадка имеет форму идущей вверх кривой.

Профиль скорости пермеата из-за того факта, что он практически обратно пропорционален удельной массовой концентрации осадка, также имеет волновой характер. Чем ближе к входу в фильтр, тем быстрее скорость пермеата будет падать и достигать стационарного значения. Ясно, что при небольших временах скорость пермеата будет резко увеличиваться с ростом расстояния от входа в фильтр: в этом случае профиль скорости пермеата имеет форму кривой, идущей вверх с ростом расстояния от входа в фильтр. При больших временах, профиль становится практически стационарным и имеет форму кривой, идущей вниз с ростом расстояния от входа в фильтр.

Отличительной чертой предложенного процесса на основе половолоконного адсорбера является то, что за счет использования двух осветленных потоков (пермеата и фильтрата) он обеспечивает постоянную производительность при постоянном давлении. Процесс идет до тех пор, пока задерживающая способность фильтра, рассчитанная для суммарного осветленного продукта, не снизится до критического уровня. В качестве такого уровня было выбрано значение 0.9.

Важным параметром, определяющим выбор производительности аппарата, является ξ – отношение начального потока пермеата к потоку суспензии на входе в фильтр. В таблице

6.1 представлены результаты расчетов работы фильтра для непрерывного и периодического режимов мембранного разделения при разных значениях ξ и начальной скорости пермеата. Критерием остановки процесса разделения было выбрано значение задерживающей способности 0.9. Ясно, что при постоянной производительности параметром, отвечающим за эффективность работы фильтра, будет длительность процесса мембранного разделения.

Таблица 6.1. Эффективность работы полуволоконного адсорбера в непрерывном и периодическом режимах мембранного разделения ($\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $s = 3877$ 1/м, $d = 0.05$ м, $N_\chi = 0.0072$)

$w_0 \times 10^3$, м/с	$V_0 \times 10^5$, м/с	ξ_0	Непрерывный		Периодический	
			t_{op} , с	$\xi_0 V_{av} / V_0$	t_{op} , с	$\xi_0 V_{av} / V_0$
4.48	1.16	0.50	9316	0.239	14865	0.176
2.98	1.16	0.75	18870	0.347	27637	0.256
2.26	1.16	0.99	30267	0.455	41445	0.339
8.97	2.31	0.50	2656	0.267	4557	0.206
5.96	2.31	0.75	6634	0.355	10454	0.265
4.53	2.31	0.99	11518	0.451	16897	0.335
13.45	3.47	0.50	910	0.322	1542	0.267
8.95	3.47	0.75	3176	0.378	5164	0.292
6.80	3.47	0.99	6055	0.461	9216	0.348
26.91	6.94	0.50	–	–	–	–
17.89	6.94	0.75	502	0.524	729	0.469
13.59	6.94	0.99	1562	0.542	2359	0.447

Из табличных данных следуют три вывода. Во-первых, с приближением ξ к единице растет объем очищенного продукта, вырабатываемый фильтром. Это связано с тем, что этот случай характеризуется наименьшим уносом взвешенных частиц по причине наименьшей скорости жидкости в межволокон-

ном пространстве, а время запаздывания концентрационного фронта приобретает наибольшее значение, что способствует адсорбции частиц на поверхности мембран, расположенных ближе к входу фильтра [153]. Таким образом, наиболее эффективным режимом работы фильтра является режим с $\xi_0 = 1$ (взятое в расчетах 0.99 было вызвано особенностью использованного алгоритма счета – при единице время счета могло резко возрасти). Во-вторых, рост начальной скорости пермеата, т.е., трансмембранного давления, приводит к резкому уменьшению объема полученного очищенного продукта. И, в третьих, объем очищенного продукта, полученный в периодическом режиме, как минимум на треть превышает объем, полученный в непрерывном режиме.

В таблицах 6.2 и 6.3 показаны результаты расчетов при разных значениях коэффициентов осаждения и возврата частиц, соответственно.

Таблица 6.2. Эффективность работы полуволоконного адсорбера в непрерывном и периодическом режимах мембранного разделения при разных значениях β ($\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с, $s = 3877$ 1/м, $d = 0.05$ м, $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с, $N_\chi = 0.0072$, $\xi = 0.99$)

$\beta \times 10^4$, м/с	Непрерывный		Периодический	
	t_{op} , с	V_{av}/V_0	t_{op} , с	V_{av}/V_0
1.81	1562	0.542	2359	0.447
3.61	5318	0.367	8350	0.262
5.42	9895	0.317	15142	0.217

Таблица 6.3. Эффективность работы полуволоконного адсорбера в непрерывном и периодическом режимах мембранного разделения при разных значениях α ($\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ м/с, $s = 3877$ 1/м, $d = 0.05$ м, $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$ м/с, $N_\chi = 0.0072$, $\xi_0 = 0.99$)

$\alpha \times 10^4$, 1/с	Непрерывный		Периодический	
	t_{op} , с	V_{av}/V_0	t_{op} , с	V_{av}/V_0
0.84	4488	0.336	7059	0.256
4.2	1562	0.542	2359	0.447
21	560	0.739	821	0.655

Видно, что увеличение коэффициента осаждения, также как и падение коэффициента возврата частиц, приводит к сильному росту получаемого суммарного объема очищенного раствора. Интересно отметить, что полуволоконный адсорбер, рассчитанный с использованием эмпирических значений входных расчетных параметров, взятых из раздела 2.4, позволил бы получить сравнительно небольшие суммарные объемы очищенного продукта. Но уменьшение рабочего давления, а следовательно и начальной скорости пермеата, и/или повышение коэффициента осаждения частиц (и/или понижение коэффициента возврата частиц) могли бы привести к многократному улучшению эффективности такого аппарата.

Проведенное сравнение объемов очищенного продукта, которые могут быть получены с тупикового полуволоконного фильтра и адсорбера для задерживающей способности 0.9 при всех прочих равных условиях, показало, что адсорбер дает, как минимум, увеличение объема очищенного раствора в 1.6 – 2 раза [119]. В [119] было также показано, что увеличение удельного сопротивления осадка и концентрации частиц

в исходной суспензии понижает производительность половолоконных адсорберов.

Таким образом, вышеизложенное продемонстрировало, что половолоконные адсорберы потенциально обладают высокой эффективностью, заметно превышающей эффективность существующих тупиковых фильтров. При этом в отличие от последних они могут использоваться не только в периодическом, но и в непрерывном режиме мембранного разделения. Эффективность половолоконных адсорберов определяется значениями четырех основных параметров: начальной скорости пермеата (трансмембранного давления), коэффициента осаждения частиц, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка. Эффективность тем выше, чем меньше начальная скорость пермеата (трансмембранное давление), чем выше коэффициент осаждения частиц, и чем меньше коэффициент возврата частиц и удельное сопротивление осадка. Эти четыре вывода справедливы и для тупикового половолоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью (раздел 2.5). В связи с этим, все рекомендации в разделе 2.5 по поводу факторов, влияющих на значения этих параметров, могут быть успешно применены и для половолоконных адсорберов.

В связи с зависимостью эффективности половолоконного адсорбера от коэффициентов осаждения и возврата частиц, представляет интерес исследовать зависимость этих коэффициентов от величины скорости проницаемости.

6.3. Теоретическая оценка зависимостей коэффициентов осаждения и возврата броуновских частиц от проницаемости мембраны

Как видно из вышеизложенного, определяющими факторами в адсорбционно-пептизационном механизме являются величины коэффициентов адсорбции и пептизации. Как уже было указано выше, точный расчет этих коэффициентов представляет очень сложную задачу, которая решена лишь для небольшого количества конфигураций коллекторов. Как правило, задача захвата частиц решается для единичного коллектора с учетом влияния микроскопических гидродинамических сил, действующих на частицу возле коллектора, а затем проводится интегрирование по всей системе коллекторов путем решения дифференциальных уравнений массопереноса. Для полволоконного фильтра этот подход привел бы к практически непреодолимым математическим трудностям. В то же время грубая оценка величины этих коэффициентов и влияние на них скорости проницаемости мембраны может быть проведена с помощью метода, предложенного в [23]. Согласно этому подходу вместо решения уравнения конвективной диффузии для единичного полволоконного коллектора предложено находить выражения для коэффициентов адсорбции β и пептизации α на единицу наружной поверхности полволоконных мембран путем решения уравнений массопереноса в слое поверхностных сил. Полученные выражения могут быть затем использованы в линейном уравнении обратимой адсорбции, являющемся составной частью адсорбционно-пептизационной модели. Еще раз отметим, что нашей целью является получение зависимостей, позволяющих оценить порядок величины коэффициентов

адсорбции и пептизации, а также влияние на эти коэффициенты скорости проницаемости мембраны.

Рассмотрим фильтрование разбавленной суспензии с постоянной плотностью и вязкостью, содержащей взвешенные квазилиофильные (предельно устойчивые) частицы [23]. Электрокинетические свойства поверхности мембраны и взвешенных частиц принимаем таковыми, что зависимость парного потенциала взаимодействия через прослойку электролита имеет специфический вид с двумя потенциальными ямами, разделенными барьером (рис. 6.10) [69]. Характерными точками этой конфигурации являются ближняя яма с потенциалом Φ_1 , находящаяся на расстоянии h_1 от поверхности, потенциальный барьер (h_m, Φ_m) и дальняя предбарьерная яма (h_2, Φ_2) . Причем $h_1 < h_m < h_2$.

Многочастичные потенциалы взвешенных частиц не рассматриваем, а определяющим фактором считаем парный потенциал между взвешенной частицей и мембраной, или взвешенной частицей и образовавшимся слоем осадка. Хотя поверхностный потенциал мембраны или осадка, после его образования, изменяется в ходе фильтрования вследствие формирования и роста слоя осадка, используем его среднее (постоянное) значение. Последние два допущения широко используются во многих работах, посвященных исследованию поверхностных явлений, из-за отсутствия теории, описывающей изменение потенциала поверхности, покрытой растущим слоем осадка.

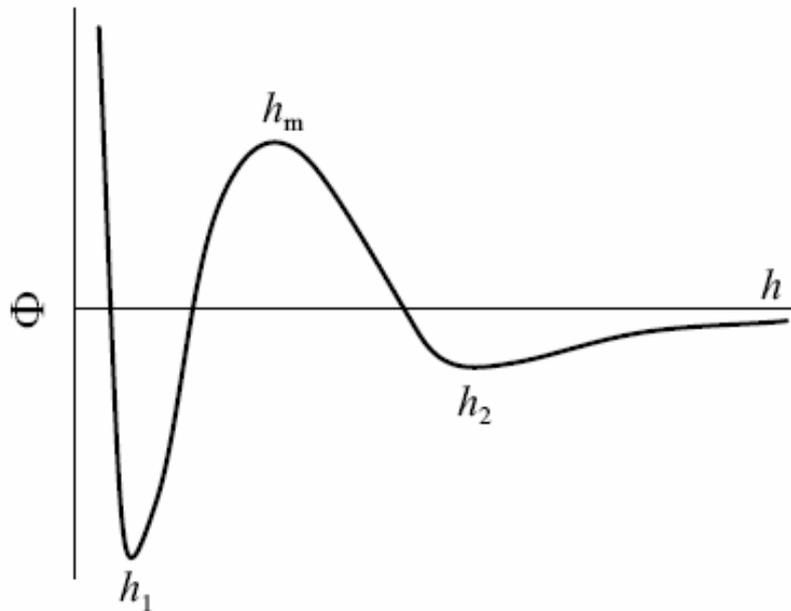


Рис. 6.10. Парный потенциал взаимодействия.

В этом случае потоки адсорбируемых и десорбируемых частиц внутри пограничного слоя поверхностных сил у поверхности полупроницаемой мембраны определяются суммарным действием поверхностных сил, броуновской диффузии и гидродинамической силы, вызванной проницаемостью мембраны.

Парный поверхностный потенциал взаимодействия может быть представлен в виде суммы потенциала отталкивания Борна, потенциала притяжения Ван-дер-Ваальса с учетом эффекта запаздывания и потенциала взаимодействия двойного электрического слоя

Близкодействующий потенциал отталкивания Борна (69) задается в виде:

$$\Phi_B(h) = \frac{A\delta_c^6}{7560} \left[\frac{8a+h}{(2a+h)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right], \quad (6.56)$$

где A – постоянная Гамакера, δ_c – диаметр столкновения, a – радиус частиц.

Потенциал притяжения Ван-дер-Ваальса с учетом эффекта запаздывания (69) записывается как:

$$\Phi_A(h) = -\frac{Aa}{6h} \left[1 - \frac{bh}{\tilde{\lambda}} \ln \left(1 + \frac{\tilde{\lambda}}{bh} \right) \right], \quad (6.57)$$

где $\tilde{\lambda}$ – характеристическая длина волны, равная для большинства материалов 100 нм, b – коэффициент, равный 5.32.

Потенциал взаимодействия двойного электрического слоя [145] имеет следующий вид:

$$\Phi_R(h) = \pi \varepsilon \varepsilon_0 a \left\{ 2\Psi_1\Psi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + \right. \\ \left. + (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\}, \quad (6.58)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ψ_1, Ψ_2 – поверхностные потенциалы частицы и коллектора, соответственно. Здесь

$\kappa \approx 2,3 \times 10^9 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i z_i^2}$ – обратный дебаевский радиус при 20°С, где

c_i – молярная концентрация i -того иона, z_i – валентность i -того иона с учетом знака заряда [69].

В случае, когда сила инерции частицы слишком мала, чтобы преодолеть потенциальный барьер, и время релаксации в пространстве импульсов заметно меньше рассматриваемых временных интервалов, уравнение Фоккера–Планка в фазовом пространстве может быть сведено к уравнению Смолуховского в конфигурационном пространстве [28]. При наличии высокого потенциального барьера и равновесного распределения в предбарьерной яме броуновское движение будет происходить в условиях близких к стационарным, и уравнение Смолуховского может быть заменено его стационарным приближением [28, 136–138].

В данном исследовании будет рассматриваться фильтрование суспензии латексных частиц размером 40 нм при скоростях пермеата в диапазоне от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Оценки, проведенные с помощью формул, приведенных в [28; 137], показали, что инерционная сила как минимум на три порядка меньше, чем сила поверхностных взаимодействий, а также то, что время релаксации в пространстве импульсов пренебрежимо мало. Кроме этого расчеты показали, что влияние поверхностной силы заметно сильнее влияния, оказываемого на частицы потоком жидкости, вызванным проницаемостью мембраны. В результате, суммарная энергия, вызванная внешними силами, описывается с помощью кривой, показанной на рис. 6.10, и можно считать, что распределение в предбарьерной яме будет близким к равновесному. Таким образом, имеются все основания для того, чтобы использовать стационарное приближение уравнения Смолуховского для нахождения коэффициентов адсорбции и пептизации в рассматриваемом случае фильтрования.

Для нахождения коэффициентов адсорбции и пептизации, запишем стационарное приближение Смолуховского в виде уравнения, представляющего адсорбционный поток в пограничном слое поверхностных сил в виде суммы массовых потоков, вызванных диффузией, поверхностной силой и потоком жидкости, возникшим вследствие проницаемости мембраны:

$$J_{ad} = -D(h) \frac{dc}{dh} - \frac{D(h)}{kT} \frac{d\Phi}{dh} c - V_p c, \quad (6.59)$$

$$c(h_1) = 0, \quad (6.60)$$

$$c(h_2) = c_b, \quad (6.61)$$

где условие (6.60) записано в рамках модели стока (69), J_{ad} - поток адсорбирующихся частиц, c_b - концентрация час-

тиц в зоне, где влиянием поверхностных сил можно пренебречь, $D(h) = f_1(h/a) D_\infty$, $D_\infty = \frac{kT}{6\pi\mu a}$ — коэффициент броуновской диффузии на достаточно большом удалении от поверхности, $f_1(h/a)$ — универсальный гидродинамический фактор Бреннера, который с погрешностью не более 6.8% можно представить равным $\frac{h/a}{1+h/a}$ [68]. Массовый поток частиц, вызванный потоком жидкости, возникшим вследствие проницаемости мембраны, имеет отрицательный знак, так как направлен к поверхности мембраны и, следовательно, способствует увеличению адсорбционного потока, который также направлен к поверхности мембраны и имеет отрицательный знак.

Проводя интегрирование по ширине барьерной зоны, получаем следующую оценку для коэффициента адсорбции:

$$\beta = -\frac{J_{ad}}{c_b} = D_\infty \exp\left[\frac{\Phi(h_2)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h_2)\right] \times \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp\left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h)\right] \frac{dh}{f_1(h/a)}\right)^{-1}, \quad (6.62)$$

где

$$F_1(h) = \int_{h_1}^h \frac{dy}{f_1(y/a)} = h - h_1 + a \ln \frac{h}{h_1}. \quad (6.63)$$

Уравнение для десорбционного потока частиц в данном случае принимает вид:

$$J_{пер} = -D(h) \frac{dc}{dh} - \frac{D(h)}{kT} \frac{d\Phi}{dh} c - V_p c, \quad (6.64)$$

$$c(h_1) = \Gamma / \delta, \quad (6.65)$$

$$c(h_2) = 0. \quad (6.66)$$

Здесь массовый поток частиц, вызванный потоком жидкости, возникшим вследствие проницаемости мембраны, будет также направлен к поверхности мембраны и имеет отрицательный знак. В то же время десорбционный поток направлен от поверхности мембраны и имеет положительный знак. Таким образом, гидродинамическая сила, вызванная проницаемостью мембраны, будет снижать скорость пептизации.

Аналитическое решение задачи (6.64) – (6.66) можно сразу записать в виде

$$\alpha = \frac{J_{пер}}{\Gamma} = \frac{D_\infty}{\delta} \exp\left(\frac{\Phi(h_1)}{kT}\right) \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp\left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_\infty} F_1(h)\right] \frac{dh}{f_1(h/a)} \right)^{-1}. \quad (6.67)$$

Формулы для расчета коэффициентов адсорбции и пептизации, (6.62) и (6.67), соответственно, были применены для оценки значений β и α в системе, где круглые латексные частицы радиусом 20 нм и поверхностным потенциалом – 20 мВ взаимодействуют с фильтрующей поверхностью, имеющей усредненный потенциал –14 мВ. Эти значения поверхностных потенциалов были экспериментально получены в ряде работ [60, 61], причем поверхностный потенциал фильтрующей поверхности менялся в ходе фильтрации латексной суспензии в диапазоне от значения потенциала «чистой» фильтрующей поверхности (иногда имеющей положительный заряд) до значения потенциала частиц (в зависимости от концентрации частиц) вследствие покрытия поверхности мембраны слоем адсорбированных частиц [60]. Остальные параметры, использованные в расчетах, приведены ниже:

$$\begin{aligned}
A &= 10^{-20} \text{ Дж} \quad [69, 145], \\
b &= 5.32 \quad [69], \\
\tilde{\lambda} &= 100 \text{ нм} \quad [69], \\
\delta_c &= 0.5 \text{ нм} \quad [69], k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}, \\
T &= 293 \text{ К}, z_1 = z_2 = 1 \quad (1 - 1 \text{ электролит}), \\
c_1 &= c_2 = 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}, \\
\epsilon &= 80.37 \quad [145], \quad \mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.
\end{aligned}$$

Кривая суммарного потенциала взаимодействия вышеописанной латексной частицы с охарактеризованной выше фильтрующей поверхностью имеет два минимума и один максимум, что характерно для процесса обратимой адсорбции.

На рис. 6.11 представлена зависимость коэффициента адсорбции от скорости проницаемости фильтрующей поверхности. Видно, что значение β растет с увеличением скорости пермеата, приблизительно по линейной зависимости. Объяснение этому факту лежит в том, что гидродинамическая сила, вызванная проницаемостью мембраны, должна помогать частицам преодолеть потенциальный барьер и попасть в потенциальную яму.

На рис. 6.12 дана зависимость коэффициента пептизации от скорости проницаемости фильтрующей поверхности. Значение α падает при увеличении скорости пермеата также почти по линейной зависимости. Это связано с тем, что гидродинамическая сила, вызванная проницаемостью мембраны, затрудняет уход частиц из потенциальной ямы и преодоление потенциального барьера при переходе к взвешенному состоянию.

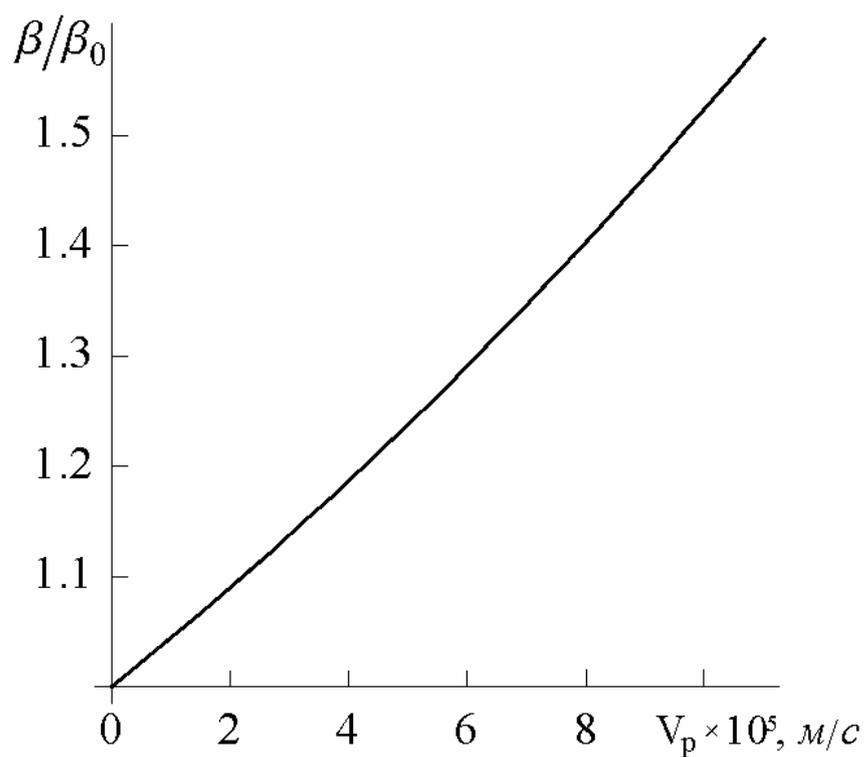


Рис. 6.11. Зависимость коэффициента адсорбции от скорости проницаемости

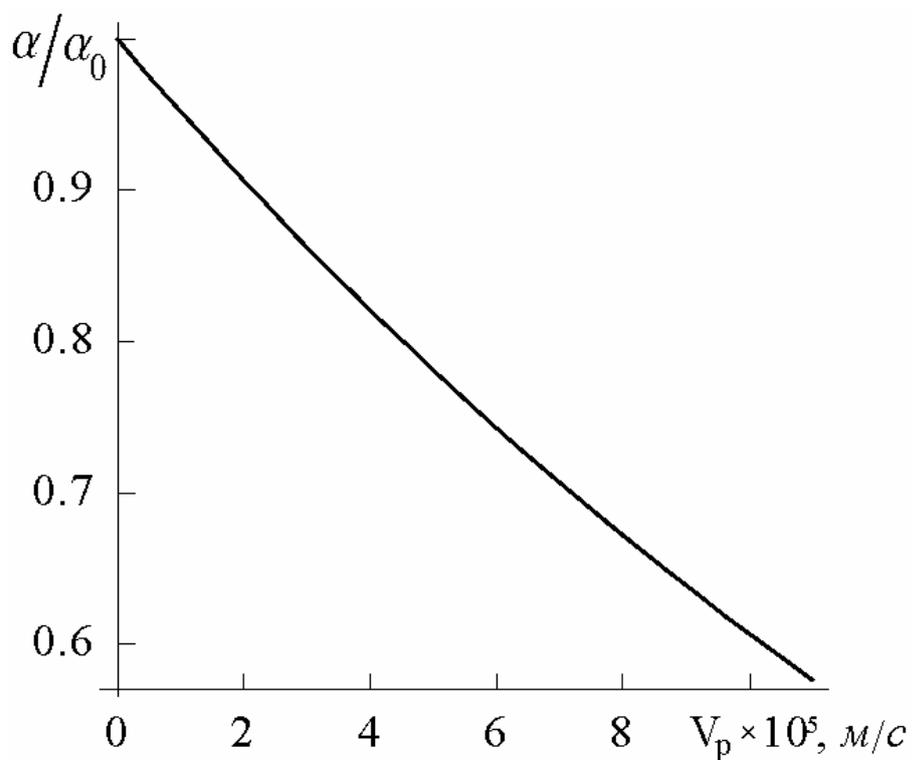


Рис. 6.12. Зависимость коэффициента пептизации от скорости проницаемости

Интересно отметить, что значения коэффициентов адсорбции и пептизации, приближенно рассчитанные при довольно произвольном выборе электрокинетических констант, оказались сравнительно близки к эмпирическим значениям, определенным с помощью адсорбционно-пептизационной модели для экспериментальных данных в разделе 2.4: соответственно, $0.4 \cdot 10^{-4}$ и $1.8 \cdot 10^{-4}$ м/с для β ; $1.6 \cdot 10^{-4}$ и $4.2 \cdot 10^{-4}$ 1/с для α .

Еще раз подчеркнем, что модели такого типа, как правило, не используются для получения достаточно точных значений коэффициентов адсорбции и пептизации в силу сильной зависимости реальных поверхностных взаимодействий от конкретных химических свойств исследуемого раствора. Однако, их применение для полуколичественных, качественных оценок считается приемлемым [69], что и было сделано в настоящей работе.

Полученные здесь зависимости β и α от скорости пермеата подразумевают, что снижение скорости пермеата, которое само по себе улучшает эффективность процесса мембранного разделения в полуволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью, может одновременно приводить и к снижению его эффективности через уменьшение β и рост α . Этот же эффект может иметь место и в ходе процесса мембранного разделения в связи с падением скорости пермеата во времени. Частично последний эффект может быть учтен при расчете эффективности полуволоконного адсорбера с помощью обобщенного метода осреднения переменного параметра (глава 1), так как в конечных формулах этот метод

использует значения коэффициентов адсорбции и пептизации, определенные для усредненного значения скорости пермеата.

Для задачи (6.1), (6.2), (6.4)–(6.6), (6.23) с переменными β и α , определенными согласно уравнениям (6.62) и (6.67), было получено приближенное решение с помощью обобщенного метода осреднения переменного параметра [17, 18]. Точность решения была проверена на основе асимптотических решений. Результаты расчетов качественно не отличались от результатов, представленных в разделе 6.2.3 для постоянных коэффициентов осаждения и возврата частиц.

6.4. Случай общего кинетического уравнения с необратимым осаждением частиц

Большое количество исследований осаждения частиц на поверхность коллекторов в объемных фильтрах [69, 153] указывают на то, что осаждение частиц часто имеет необратимый характер. К тому же в случае объемной мембранной фильтрации, поток проницаемости препятствует отрыву частиц от поверхности мембраны или слоя осадка. Отсюда следует, что осаждение частиц на полволоконных мембранах в большинстве практических случаев будет необратимым. Поэтому выглядит обоснованным исключить поток возврата частиц из уравнения (6.7) при описании работы полволоконного адсорбера. В этом случае, первый и третий члены уравнения (6.7) можно объединить в один общий член на основе того факта, что V_p является функцией Γ . В результате уравнение для описания прироста массы осадка записывается в виде:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta(\omega, \Gamma) c, \quad (6.68)$$

где β - общая функция удельной массовой концентрации осадка Γ , зависящая от вектора параметров ω , компонентами которого являются феноменологические константы.

Задача (6.13)-(6.15) с помощью простых математических преобразований сводится к

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{\beta(\Gamma)} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\beta(\Gamma)} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \left\{ w_0 - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right\} \right) = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \end{aligned} \quad (6.69)$$

$$z = 0, \quad t > 0 : \quad \Gamma = \Gamma_0;$$

$$t = 0, \quad z > 0 : \quad \Gamma = 0, \quad \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0; \quad (6.70)$$

где Γ_0 находим путем решения задачи

$$\frac{d\Gamma_0}{dt} = \beta(\Gamma_0) c_0, \quad (6.71)$$

$$t = 0, \quad \Gamma_0 = 0. \quad (6.72)$$

Здесь $\chi_1 = r_c / R_m$.

После преобразования задачи (6.69)-(6.70) к безразмерному виду, получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{\mathbf{B}(\gamma)} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right) + \\ & + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{1}{\mathbf{B}(\gamma)} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \left\{ 1 - \xi \int_0^Z \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma} \right\} \right) = - \frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \end{aligned} \quad (6.73)$$

$$Z = 0, \quad \tau > 0 : \quad \gamma = \gamma_0;$$

$$\tau = 0, \quad Z > 0 : \quad \gamma = 0, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0; \quad (6.74)$$

где

$$\mathbf{B} = \frac{\beta}{\beta_0}, \quad \tau = s \beta_0 t, \quad Z = \frac{z}{d}, \quad \gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma, \quad N_\chi = \chi_1 \frac{c_0}{s},$$

$$N_\beta = \frac{s \beta_0 d}{w_0}, \quad \xi = \frac{s V_0 d}{w_0}.$$

Здесь γ_0 находим путем решения задачи

$$\frac{d \gamma_0}{d \tau} = \mathbf{B}(\gamma_0), \quad (6.75)$$

$$\tau = 0, \quad \gamma_0 = 0. \quad (6.76)$$

6.4.1. Численное и приближенное решения

С помощью введения новой функции

$$v = \int_0^Z \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}, \quad (6.77)$$

которая представляет собой скорость потока пермеата из объема фильтра между входной плоскостью фильтра и плоскостью с координатой Z , получаем:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{1}{\mathbf{B} [\partial v / \partial Z]} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^{-2} \right) + \\ & + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{1}{\mathbf{B} [\partial v / \partial Z]} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^{-2} (1 - \xi v) \right) = \quad (6.78) \\ & = - \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^{-2} \end{aligned}$$

с начальными и граничными условиями

$$v(0, Z) = Z, \quad v(\tau, 0) = 0, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad (6.79)$$

$$\frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} = \frac{1}{1 + N_\chi \gamma(\tau, 0)}$$

Задачу (6.78)–(6.79) можно численно решить с помощью обобщенной неявной конечно-разностной схемы Кранка-

Николсона, аппроксимации для которой рассмотрены в разделе 6.2.1. В этом случае искомая функция $V(\tau) = V_0 v(\tau, 1)$, а безразмерная удельная массовая концентрация осадка γ рассчитывается по формуле

$$\gamma = \frac{1}{N_\chi} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^{-1} - 1 \right]. \quad (6.80)$$

Так как рабочие характеристики полуволоконного адсорбера являются функциями частных производных от v по времени и координате, функцию v нужно вычислять с высокой точностью. Учитывая то, что уравнение (6.78) является сильно нелинейным дифференциальным уравнением в частных производных, численное решение соответствующей задачи может занять слишком много времени для того, чтобы быть использованным при практических расчетах. Поэтому здесь будет выведено намного более быстрое решение с помощью обобщенного метода осреднения переменного параметра (глава 1).

В основе этого приближенного метода лежит решение задачи (6.1), (6.2), (6.4)–(6.6), (6.68) для случая, когда проницаемость V_p постоянна во времени и координате и равна ее среднему значению $\langle V_p \rangle$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (w_0 - s \langle V_p \rangle z) \frac{\partial c}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + s \langle V_p \rangle c, \quad (6.81)$$

$$\langle V_p \rangle = \frac{1}{t d} \int_0^t \int_0^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma(t_1, z, \langle V_p \rangle)} dz_1 dt_1. \quad (6.82)$$

Уравнение (6.82) подразумевает, что $\langle V_p \rangle$ является функцией конечной точки интервала для последовательности увеличивающихся интервалов усреднения. Более подробно ал-

горитм счета представлен в главе 1 и в конце данного раздела. Ошибка, приносимая приближенным решением будет оценена на основе сравнения результатов, полученным этим методом, с результатами численного счета.

После введения новой координаты

$$x = -\frac{w_0}{s \langle V_p \rangle} \ln \left[1 - \frac{s \langle V_p \rangle}{w_0} z \right],$$

уравнение (6.81) преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} + w_0 \frac{\partial c}{\partial x} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + s \langle V_p \rangle c. \quad (6.83)$$

Точное решение задачи (6.83), (6.68), (6.5)–(6.6) в виде несвязанных обыкновенных дифференциальных уравнений может быть получено с помощью методики, описанной в [76, 153]. Применяя закон сохранения массы для слоя полых волокон со скорректированной глубиной η для интервала времени от 0 до T , получаем

$$\int_0^T w_0 c_0 dt = \int_0^T w_0 c(\eta, t) dt + \int_0^\eta \left(s \Gamma(x, T) + c(x, T) - s \int_0^T c(x, t) \langle V_p \rangle dt \right) dx. \quad (6.84)$$

Согласно уравнению (6.68),

$$c(\eta, t) = \frac{1}{\beta(\Gamma)} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \Big|_\eta. \quad (6.85)$$

Так как Γ является функцией t и x , $d\Gamma$ можно записать как

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_x dt + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_t dx, \quad (6.86)$$

который при $x = \eta$ превращается в

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right)_{\eta} dt. \quad (6.87)$$

Подставляя формулы (6.85) и (6.87) в первый член в правой части уравнения (6.84), получаем

$$\int_0^T w_0 c_0 dt = w_0 \int_0^{\Gamma(\eta, t)} \frac{d\Gamma}{\beta(\Gamma)} + \int_0^{\eta} \left(s \Gamma(x, T) + c(x, T) - s \langle V_p \rangle \int_0^T c(x, t) dt \right) dx. \quad (6.88)$$

После дифференцирования уравнения (6.88) по отношению к η , имеем

$$\frac{w_0}{\beta(\Gamma)} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta} \right)_t + s \Gamma(\eta, T) + c(\eta, T) - s \langle V_p \rangle \int_0^T c(\eta, t) dt = 0. \quad (6.89)$$

Подставив уравнения (6.85) и (6.87) в последний член в левой части уравнения (6.89) и заменяя произвольно выбранные η и T на x и t , соответственно, приходим к

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_t = - \frac{\beta(\Gamma)}{w_0} \left(s \Gamma + c - s \langle V_p \rangle \int_0^{\Gamma} \frac{d\Gamma}{\beta(\Gamma)} \right). \quad (6.90)$$

После перехода к новой переменной $\theta = t - x/w_0$ получаем

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right)_{\theta} = - \frac{s \beta(\Gamma)}{w_0} \left(\Gamma - \langle V_p \rangle \int_0^{\Gamma} \frac{d\Gamma}{\beta(\Gamma)} \right). \quad (6.91)$$

Точное решение задачи (6.83), (6.68), (6.5)–(6.6) в безразмерном виде записывается как

$$\frac{d\gamma}{dX} = -B(\gamma) \left(N_{\beta} \gamma - \langle \xi \rangle \int_0^{\gamma} \frac{d\gamma}{B(\gamma)} \right), \quad (6.92)$$

$$X = 0, \quad \gamma = \gamma_0, \quad (6.93)$$

где $X = -\ln[1 - \langle \xi \rangle z] / \langle \xi \rangle$, $\langle \xi \rangle = \langle v_p \rangle \xi$, $\langle v_p \rangle = \langle V_p \rangle / V_0$, а γ_0 находится из решения обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{d \gamma_0}{d \Theta} = \mathbf{B}(\gamma_0), \quad (6.94)$$

$$\Theta = 0, \quad \gamma_0 = 0, \quad (6.95)$$

где $\Theta = s \beta_0 \theta$.

В случаях, когда интеграл в уравнении (6.92) не может быть вычислен аналитическим образом, уравнение (6.92) можно продифференцировать по отношению к X , получая

$$\frac{1}{\mathbf{B}(\gamma)} \frac{d^2 \gamma}{d X^2} - \frac{1}{\mathbf{B}(\gamma)^2} \frac{d \mathbf{B}}{d \gamma} \left(\frac{d \gamma}{d X} \right)^2 + \left(N_\beta - \frac{\langle \xi \rangle}{\mathbf{B}(\gamma)} \right) \frac{d \gamma}{d X} = 0, \quad (6.96)$$

где в дополнение к граничному условию (6.93) появляется еще одно условие

$$X = 0, \quad \frac{d \gamma}{d X} = -\mathbf{B}(\gamma_0) \left(N_\beta \gamma_0 - \langle \xi \rangle \int_0^{\gamma_0} \frac{d \gamma}{\mathbf{B}(\gamma)} \right). \quad (6.97)$$

Процедура расчета приближенного решения включает следующие шаги. Решить интегральное уравнение (6.82) методом последовательных приближений [126] для трех значений времени t (для начала, середины и конца всего интервала), используя зависимость Γ , определенную при постоянном значении $V_p = \langle V_p \rangle$ с помощью уравнений (6.92)–(6.97). Математически метод последовательных приближений записывается в виде итерационной процедуры

$$\langle V_p \rangle^{(i+1)} = \frac{1}{t d} \int_0^t \int_0^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma(t_1, z, \langle V_p \rangle^{(i)})} dz_1 dt_1, \quad (6.98)$$

где i – порядковый номер итерации.

Затем построить зависимость $\langle V_p \rangle$ от t для всего интервала времени, используя интерполяционную функцию:

$$\frac{\langle V_p \rangle}{V_0} = \frac{1}{(1 + a_1 t^{a_2})^{a_3}}, \quad (6.99)$$

где a_1, a_2, a_3 - положительные константы, определенные с помощью трех известных значений $\langle V_p \rangle$ и соответствующих t . Наконец, подставить интерполяционную функцию $\langle V_p \rangle$ в выражение для Γ , задаваемое формулами (6.92)–(6.97), которое, в свою очередь, используется для вычисления рабочих характеристик полуволоконного адсорбера.

6.4.2. Результаты расчетов и обсуждение

Вышесформулированная задача была решена с использованием двух выражений для коэффициента осаждения. Первое из них представляет собой классический случай коэффициента осаждения, падающего с ростом осадка на непроницаемых коллекторах как линейная функция [153]:

$$\beta = \lambda_0 - b \Gamma, \quad (6.100)$$

где λ_0 и b - феноменологические константы.

С использованием безразмерных параметров $N_\Gamma = \frac{c_0 b}{s \beta_0}$ и $\beta_0 = \lambda_0$, уравнение (6.100) принимает вид:

$$B(\gamma) = 1 - N_\Gamma \gamma. \quad (6.101)$$

Второе выражение для коэффициента осаждения учитывает в явном виде влияние проницаемости на величину β :

$$\beta = \lambda_0 - b \Gamma + a V_p, \quad (6.102)$$

где λ_0, b, a - феноменологические константы.

В этом случае выражение для начального коэффициента осаждения частиц принимает вид: $\beta_0 = \lambda_0 + aV_0$. С помощью безразмерных параметров $N_v = \frac{aV_0}{\beta_0}$ и $N_\Gamma = \frac{c_0 b}{s\beta_0}$, уравнение (6.102) можно записать в виде:

$$B(\gamma) = 1 - N_v - N_\Gamma\gamma + \frac{N_v}{1 + N_\chi\gamma}. \quad (6.103)$$

Таким образом, уравнение (6.101) является частным случаем уравнения (6.103) при $a = 0$.

В расчетах использовали следующие значения параметров:

$$V_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ м/с}, \quad s = 4 \times 10^3 \text{ м}^{-1}, \quad d = 0.05 \text{ м},$$

$$\xi = 1, \quad N_\chi = 0.01, \quad c_0 = 0.5 \text{ кг/м}^3, \quad \lambda_0 = 4.5 \times 10^{-5} \text{ м/с},$$

$$b = 3 \times 10^{-4} \text{ м}^3 / (\text{кг с}), \quad a = 1.$$

Значения феноменологических констант λ_0 и b выбрали на основе экспериментальных данных для тупикового фильтра с наружной рабочей поверхностью мембран (раздел 2.4) и объемных фильтров с зернистыми слоями [153].

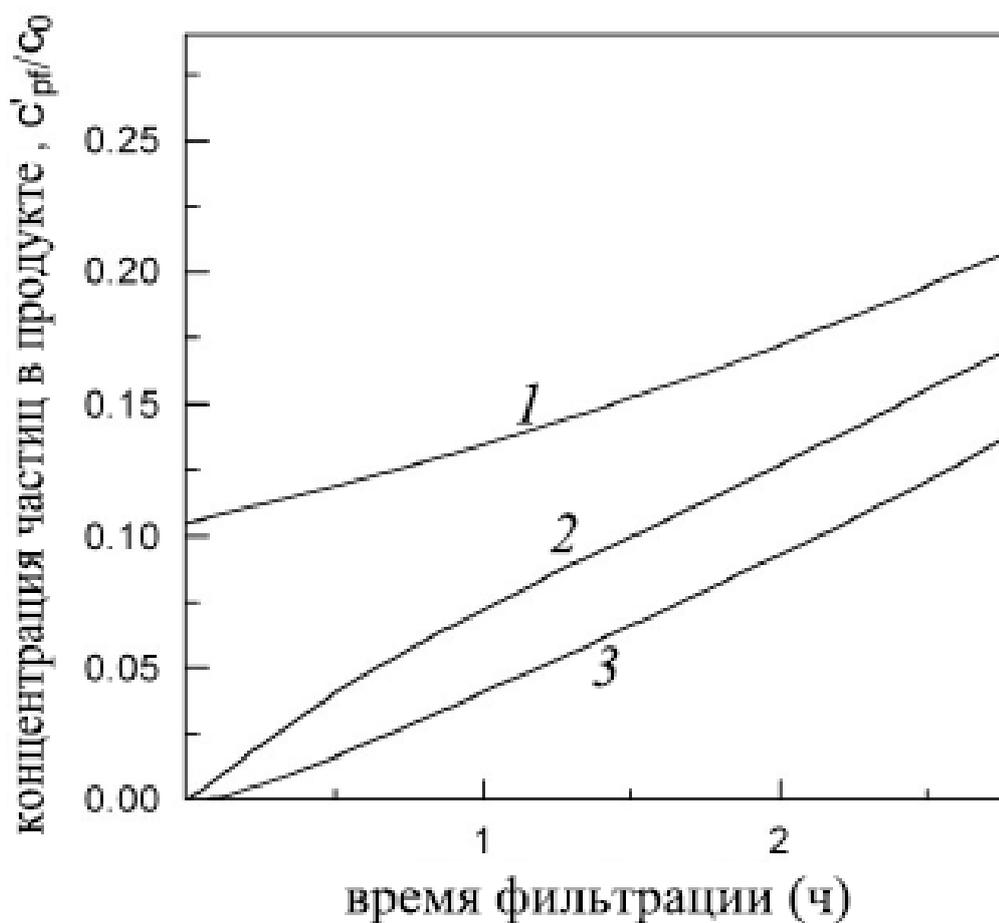
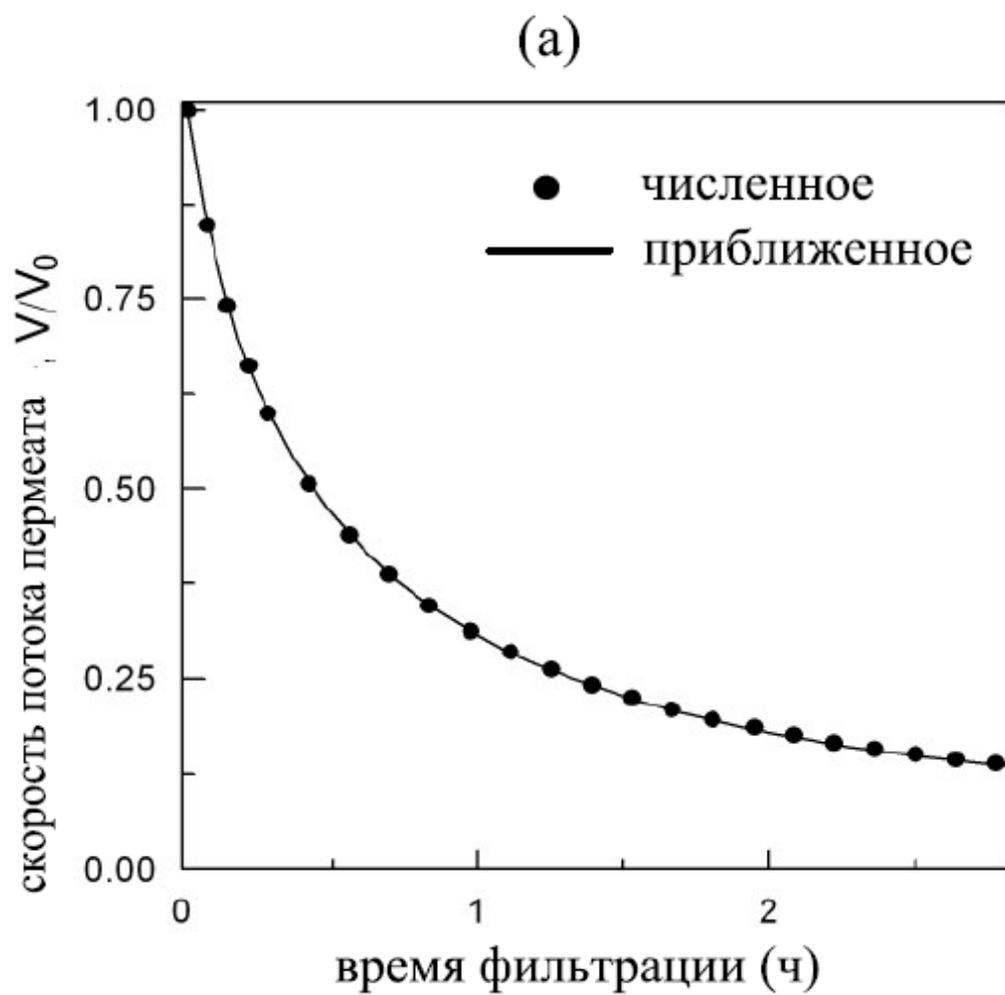


Рис. 6.13. Изменение концентрации частиц в продукте при периодическом режиме работы: (1) $\xi = 0$ ($V_0 = 0$), $B(\gamma)$ по (6.101); (2) $\xi = 1$, $B(\gamma)$ по (6.101); (3) $\xi = 1$, $B(\gamma)$ по (6.103).

Для оценки вклада проницаемости поверхности коллектора в общую производительность фильтра провели расчеты временной зависимости концентрации частиц в получаемом очищенном продукте для периодического режима работы фильтра с использованием аналитического выражения, приведенного в [153] для непроницаемых коллекторов с $B(\gamma)$, заданным уравнением (6.101). Для полупроницаемых коллекторов (половолоконных мембран) решали задачу (6.78)–(6.79) с $B(\gamma)$, заданным согласно уравнениям (6.101) и (6.104) для случая, когда все остальные параметры одни и те же

(рис. 6.13). Кривые для полупроницаемого случая были рассчитаны для мембранного адсорбера с производительностью, поддерживаемой на уровне потока пермеата в начальный момент времени ($\xi = 1$), что является оптимальным режимом работы адсорбера. Последнее было теоретически показано в разделе 6.2. Кривая концентрации частиц в очищенном продукте, рассчитанная для фильтра с непроницаемыми коллекторами, характеризующаяся скачком в первые секунды процесса (типичное поведение теоретической кинетической кривой в традиционной объемной фильтрации), расположена на много выше, чем кривая, рассчитанная для фильтра с полупроницаемыми коллекторами. Объяснение этому факту, в первую очередь, основывается на том, что в отличие от традиционного объемного фильтра с непроницаемыми коллекторами, где единственным продуктивным потоком является фильтрат, фильтр с полупроницаемыми коллекторами производит как поток фильтрата, так и поток пермеата. Так как концентрация частиц в пермеате практически (и теоретически в нашем расчете) равна нулю, концентрация суммарного очищенного продукта, рассчитанная по уравнению (6.21) для мембранного полуволоконного адсорбера, должна быть ниже, чем для традиционного объемного фильтра при всех прочих равных условиях. Увеличение объема очищенной воды, произведенного фильтром с полупроницаемыми коллекторами до момента, когда концентрация частиц в нем достигнет предельного значения, например, $0.1c_0$, по сравнению с фильтром с непроницаемыми коллекторами достигается по следующим причинам: (1) получение дополнительного объема очищенной воды в виде пермеата; (2) замедление продвижения фронта концентрации частиц благодаря отводу пермеата; (3) рост ко-

эфициента осаждения за счет роста проницаемости. Последнее также объясняет разницу между кривыми 2 and 3.



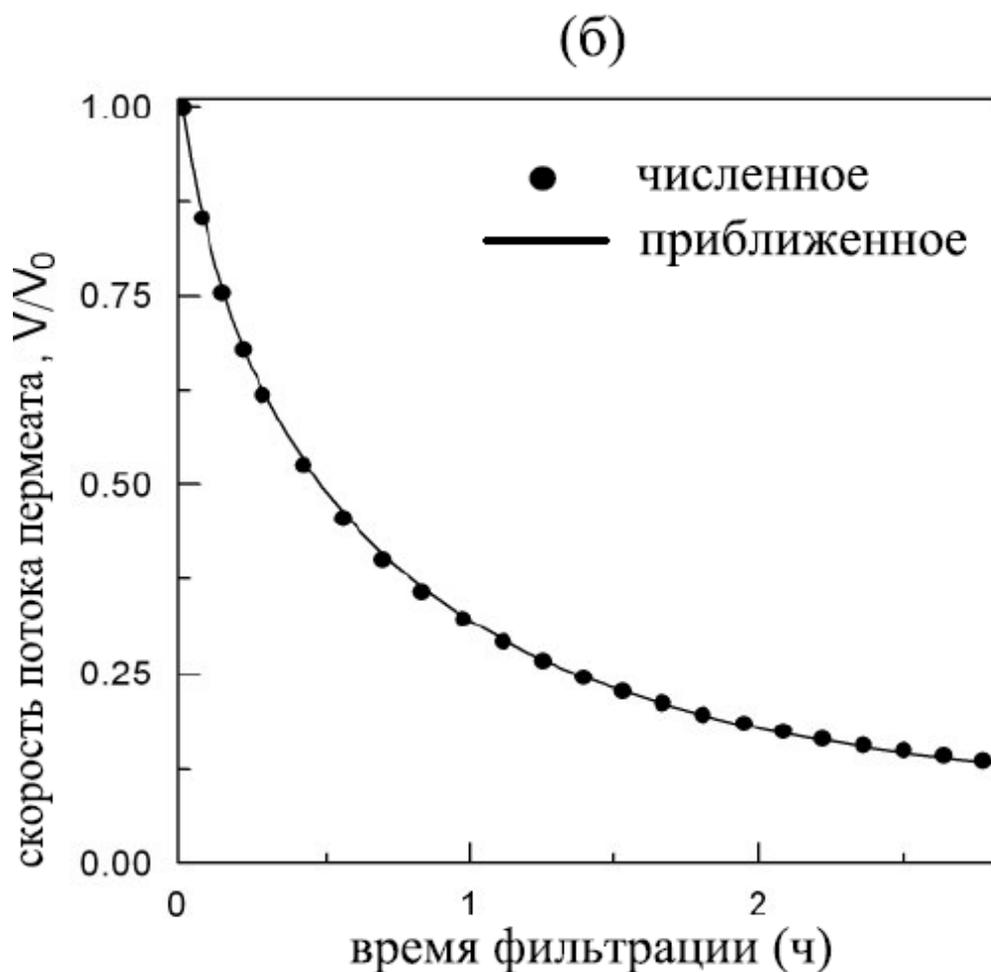


Рис. 6.14. Падение скорости пермеата со временем для $V(\gamma)$, заданных согласно: (а) (6.101), (б) (6.103).

Рисунки 6.14–6.15 показывают временные зависимости безразмерного потока пермеата и концентрации частиц в фильтрате, рассчитанные численным и приближенными методами. Видно, что приближенный метод со временем счета всего несколько минут дает практически приемлемую низкую погрешность расчета кинетических кривых. Следовательно, для инженерных и оценочных расчетов вместо высокоточного численного метода с большим временем счета может быть использован разработанный приближенный метод.

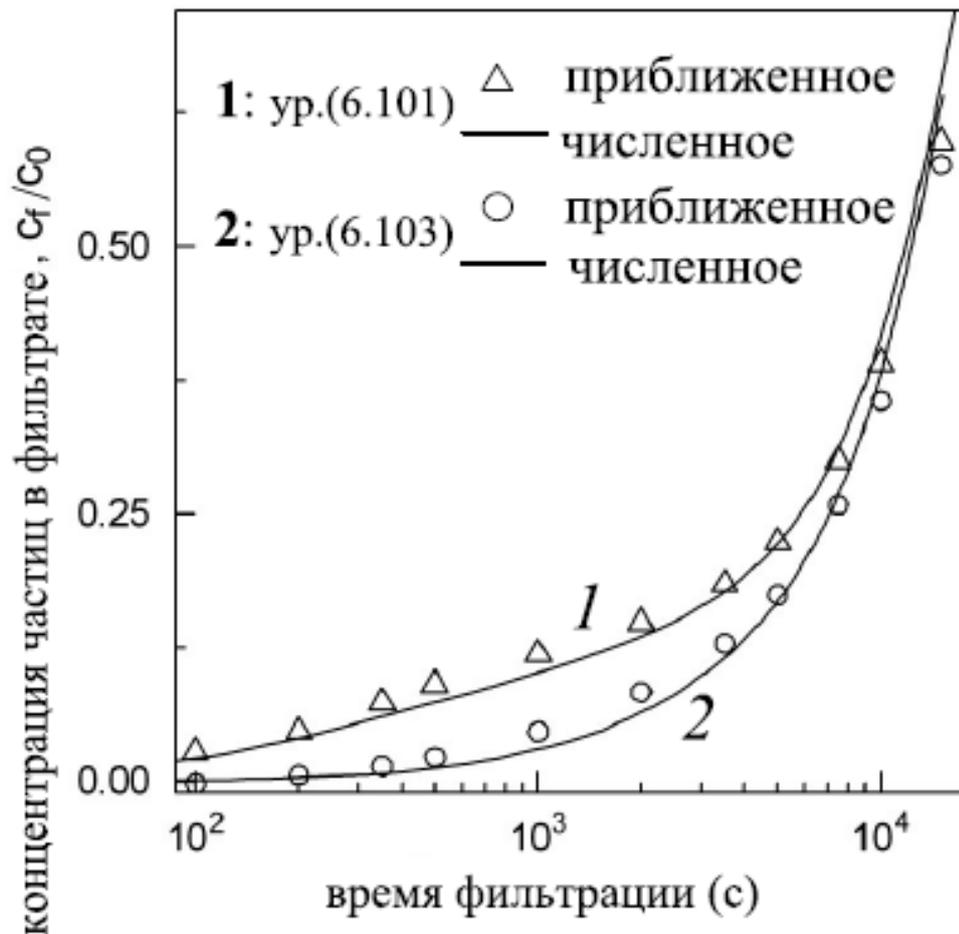


Рис. 6.15. Изменение концентрации фильтрата со временем для $V(\gamma)$, заданных согласно: (1) (6.101), (2) (6.103).

Обращает на себя внимание то, что временная зависимость потока пермеата, рассчитанная с использованием усреднения, зависящего от глубины фильтра профиля скорости пермеата, выглядит почти одинаковой для уравнений (6.101) и (6.103) (рис. 6.14), хотя переменные по координате профили для скорости пермеата, показанные на Рис. 6.16, отличаются друг от друга. Эффект, производимый на скорость осаждения частиц в уравнении (6.103) членом, учитывающим проницаемость, приводит к тому, что большее количество взвешенных частиц осаждается на входных участках фильтра с полупроницаемыми коллекторами благодаря росту коэффициента осаждения, вызванному учетом влияния прони-

цаемости, и меньшее количество частиц осаждаются на участках фильтра, близких к его выходу. В то же время проницаемость начинает падать быстрее на входных участках фильтра и медленнее на дальних (кривые 2 и 4) по сравнению со случаем расчета по (6.101). Это в свою очередь сказывается на коэффициенте осаждения и т. д. Все это и приводит к тому, что усредненная по глубине фильтра проницаемость становится близкой к той, которая рассчитана по (6.101). Этот факт интересен с понятийной точки зрения, так как данная характеристика не является параметром, ответственным за эффективность аппарата: эффективность определяют концентрация частиц в фильтрате и объем очищенного продукта.

Так как скорость осаждения на входе в фильтр для случая с учетом проницаемости выше, то концентрация частиц в фильтрате (на выходе из фильтра) будет ниже (рис. 6.15), обеспечивая получение большего объема фильтрата и, следовательно, большего объема очищенного продукта при практически таком же вкладе в него пермеата. Это подразумевает, что оценка производительности мембранного полуволоконного фильтра может значительно зависеть от того, учитывается ли в расчете влияние проницаемости на величину коэффициента осаждения.

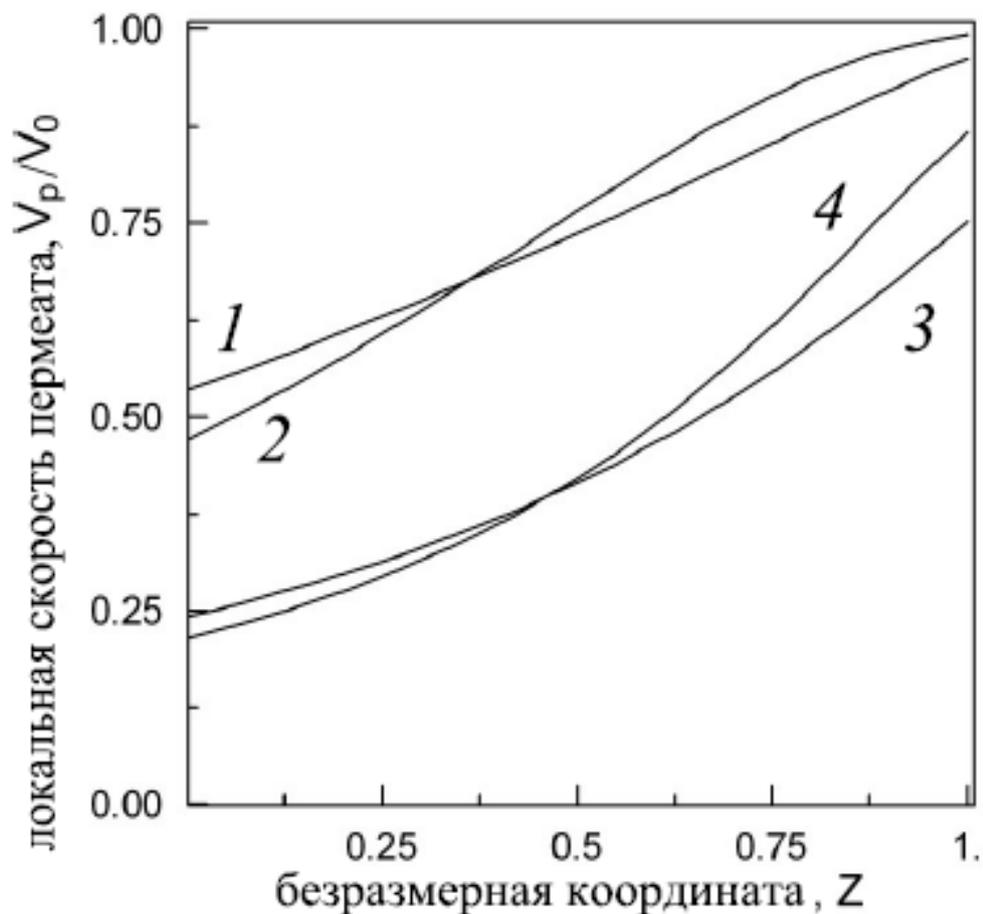


Рис. 6.16. Профиль проницаемости: (1) $t = 500$ с, $B(\gamma)$ по (6.101); (2) $t = 500$ с, $B(\gamma)$ по (6.103); (3) $t = 2,000$ с, $B(\gamma)$ по (6.101); (4) $t = 2,000$ с, $B(\gamma)$ по (6.103).

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что разработанная феноменологическая теория объемной мембранной фильтрации может быть использована для анализа экспериментальных данных и моделирования работы полуволоконных мембранных адсорберов при различных зависимостях коэффициента осаждения (фильтрации) от удельной концентрации осадка и скорости проницаемости. Для определения значений феноменологических коэффициентов и функций из экспериментальных данных можно использовать процедуры, применяемые для объемных фильтров. Отметим, что они, как

правило, используют метод наименьших квадратов и детально изложены в [153].

В то же время более глубокое понимание физического механизма объемной мембранной фильтрации может быть достигнуто путем разработки новых фундаментальных теорий, рассматривающих в явном виде эффект физико-химических характеристик фильтрующей среды, раствора, частиц наряду с параметрами поля скоростей и локального массопереноса.

6.5. Выводы

Получены решения задачи (6.13)-(6.15) для трех частных случаев общего кинетического уравнения (6.7):

(1) k_1, k_2 - константы, $k_3 = 0$ - что математически соответствует линейному уравнению для обратимой реакции первого порядка с постоянными коэффициентами;

(2) k_1, k_2 - определенные функции V_p , $k_3 = 0$ - что математически соответствует уравнению для обратимой реакции первого порядка с переменными коэффициентами, зависящими от проницаемости на основании стационарного приближения Смолуховского;

(3) $k_2 = 0$, все остальное как в уравнении (6.7) - что является обобщением на случай проницаемых коллекторов феноменологического выражения теории объемной фильтрации, в котором коэффициент осаждения является произвольной функцией локальных массы осадка и проницаемости.

Первый случай базируется на линеаризации уравнения (6.7) и удобен тем, что позволяет провести качественные исследования и определить оптимальные соотношения основных параметров процесса. Второй случай позволяет исследо-

вать эффект изменения проницаемости на захватывающую способность полволоконных мембран. Третий случай наилучшим образом подходит для работы с экспериментальными данными, так как в реальных фильтрах осаждение практически всегда необратимо, а все остальные параметры в уравнении (6.7) могут быть выбраны достаточно произвольно.

Расчеты показали, что в объемной мембранной фильтрации профили удельной массы осадка Γ и концентрации частиц c имеют волновой характер, также как и в объемной фильтрации. Вначале частицы наиболее активно осаждаются на входных слоях волокон, а позже начинают активно осаждаться на более глубоких слоях. При этом чем больше значение коэффициента осаждения k_1 , тем больше частиц садится у входа в фильтр и тем дольше на выходе из аппарата может отбираться очищенный продукт – фильтрат. К тому же такое неравномерное осаждение частиц по глубине фильтра приводит к более высоким интегральным значениям проницаемости со всего фильтра, чем в случае равномерного распределения осадка по глубине. Эти результаты противоречат традиционным представлениям о негативном влиянии увеличения захватывающей способности ультра- и микрофильтрационных мембран и позволяют повышать эффективность ультра- и микрофильтрационных аппаратов за счет интенсификации осадкообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные теоретические положения, результаты и выводы сводятся к следующему:

1. Установлено, что учет неравномерного осаждения частиц на внешней поверхности ультра- и микрофльтрационных полуволоконных мембран приводит к механизму фильтрования качественно отличному от общепринятой теории, рассматривающей образование осадка на мембранах только как негативный эффект. Согласно новому механизму управление процессом неравномерного осаждения осадка может приводить к заметному увеличению производительности процесса фильтрования без дополнительных энергетических затрат.
2. Показано, что процесс постепенного закупоривания пор ультра- и микрофльтрационных мембран характеризуется неравномерным по длине поры профилем осадка частиц, задержанных внутренней поверхностью поры. Учет этой неравномерности позволяет описать поведение производительности и селективности мембран в ходе процесса постепенного закупоривания как функции давления, геометрии поры, электрокинетических параметров ее внутренней поверхности и физико-химических и электрокинетических параметров взвешенных частиц и несущей среды.
3. Показано, что улучшение эффективности полуволоконных мембранных аппаратов с наружной фильтрующей поверхностью должно достигаться за счет управления неравномерностью процесса осадкообразования, а не борьбой с ним. Разработанный математический аппарат служит хо-

- рошей основой для разработки новых эффективных полупроницаемых мембран и полуволоконных аппаратов нового поколения, использующих как селективную проницаемость мембран, так и способность их поверхности захватывать взвешенные частицы.
4. Предложен новый фильтрационный процесс – объемная мембранная фильтрация – с принципиально новой организацией потоков, взаимовыгодно сочетающий в одном полуволоконном мембранном аппарате мембранное разделение и объемную фильтрацию.
 5. Разработана математическая модель для процесса объемной мембранной фильтрации. Получены численные, приближенные и асимптотические решения для трех разных случаев общего кинетического уравнения для описания прироста массы осадка на поверхности мембраны.
 6. Разработан приближенный метод для решения интегро-дифференциальных уравнений и уравнений в частных производных, который позволяет получать быстрое решение задачи для объемного мембранного фильтра и многих других задач массопереноса с достаточной для практических целей точностью. Этот метод, называемый обобщенным методом осреднения переменного параметра, построен на решении упрощенной задачи с постоянным значением осредняемого параметра, в которой сохранены все основные свойства исходной задачи.
 7. Разработана математическая модель, учитывающая неравномерность осадкообразования по глубине фильтра в тупиковом полуволоконном мембранном фильтре с подачей суспензии с внешней стороны мембран. Получены численные и приближенные решения для соответствующей зада-

- чи.
8. Разработана математическая модель для тупикового полволоконного фильтра с подачей суспензии со внешней стороны мембран, включающая стадии постепенного закупоривания и осадкообразования. В этой модели учитывается и используется для повышения эффективности процесса неравномерность осаждения частиц как по глубине фильтра, так и по глубине пор. Получено приближенное решение этой задачи.
 9. Разработана математическая модель, в которой макроскопические уравнения теории фильтрации через зернистые слои впервые применены для учета пространственной неравномерности процесса осаждения частиц на стенках пор в ходе процесса постепенного закупоривания пор ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран.
 10. Получено экспериментально подтвержденное аналитическое выражение для расчета производительности тупикового полволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью, учитывающее эффекты неравномерности осадкообразования по глубине фильтра. Данная зависимость может быть применена при проектировании бескорпусных полволоконных модулей, используемых в биологических и химических реакторах.
 11. Сформулированы рекомендации для проектирования тупиковых полволоконных фильтров с наружной фильтрующей поверхностью: исследовано влияние трансмембранного давления, скорости потока исходной смеси и геометрии фильтров; получены соответствующие оптимальные соотношения. Сформулированы физико-химические требования

к материалу мембран для данных фильтров.

12. Проанализировано влияние на процесс постепенного закупоривания диаметра поры, ее длины, трансмембранного давления и коэффициента осаждения частиц на внутренней поверхности пор. Предложен критерий, который позволяет оптимизировать выбор мембран и технологических параметров для ультра- и микрофльтрационных процессов, использующих процесс постепенного закупоривания пор (процесс постепенного закупоривания пор имеет место, когда размер частиц меньше размера пор).
13. Получено аналитическое выражение для зависимости производительности тупикового полуволоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью от времени, учитывающее эффекты неравномерности осадкообразования по глубине фильтра и внутри пор. Для этого случая также определены критерии выбора размера пор.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. Киев: Наукова Думка, 1989.
2. Дмитриев Е.А. Гидродинамика и массообмен на полупроницаемых поверхностях с малым отбором и вдувом массы: Дисс. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Менделеева, 2003.
3. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981.
4. Жужиков В.А. Фильтрация: Теория и практика разделения суспензий. М: Химия, 1980.
5. Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Справочник по дифференциальным уравнениям с частными производными: Точные решения. М.: Международная программа образования, 1996.
6. Кутепов А.М. (ред.) Процессы и аппараты химической технологии. ТТ. 1-2. М.: Логос, 2000.
7. Мартынов Г.А, Старов В.М., Чураев Н.В. К теории мембранного разделения растворов// Коллоидный Журнал. 1980. Т. 42. № 3, С. 489.
8. Поляков В.С. О расчете микрофильтров объемного действия//ТОХТ. 1998. Т. 32. №1. С. 22.
9. Поляков В.С., Максимов Е.Д., Поляков С.В. К вопросу моделирования процесса проточной микрофильтрации//ТОХТ. 1995. Т. 29. №3. С. 300.
10. Поляков С.В. Концентрационная поляризация в узком канале с полупроницаемыми стенками и турбулизатором// ТОХТ. 1992. Т. 26. № 4. С. 534.
11. Поляков С.В., Волгин В.Д., Синяк Ю.С., Максимов Е.Д., Новиков В.И., Регенерация санитарно-гигиенической во-

- ды для условий длительных космических полетов при помощи обратного осмоса//Косм. биол. авиокосм. медицина. 1986. №2. С. 78.
12. Поляков С.В., Максимов Е.Д., Поляков В.С. К вопросу о моделировании процесса одномерной микрофльтрации//ТОХТ. 1995. Т. 29. №4. С. 357.
 13. Поляков Ю.С. Выбор мембран для тупиковых микро- и ультрафльтрационных полуволоконных аппаратов с подачей суспензии к наружной поверхности волокон // ТОХТ. 2007. Т. 41. № 1. С. 59–68.
 14. Поляков Ю.С. Математическое моделирование постепенного закупоривания пор в полупроницаемых мембранах // Материалы 20-й международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» – 2007. – Ярославль: ЯГТУ.
 15. Поляков Ю.С. Мембранное разделение в тупиковых полуволоконных фильтрах при постоянном трансмембранном давлении // ТОХТ. 2005. Т. 39. № 5. С. 499–506.
 16. Поляков Ю.С. Неравномерное осаждение частиц внутри пор полупроницаемых мембран // ТОХТ. 2008. Т. 42. № 1.
 17. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Мембранная фильтрация с обратимой адсорбцией: влияние на работу полуволоконных фильтров трансмембранного давления, скорости потока исходной смеси и геометрии фильтров // ТОХТ. 2005. Т. 39. № 4. С. 426.
 18. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Мембранная фильтрация с обратимой адсорбцией: использование полуволоконных мембран в качестве коллекторов коллоидных частиц // ТОХТ. 2005. Т. 39. № 2. С. 128.

19. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Нелинейный массоперенос с обратимой адсорбцией на полупроницаемых мембранах в проточных фильтрах // Материалы 18-й международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» - 2005. - Казань: КГТУ. С. 156-160.
20. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Нелинейный массоперенос с обратимой адсорбцией на полупроницаемых мембранах в тупиковых фильтрах // Материалы 18-й международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» - 2005. - Казань: КГТУ. С. 146-151.
21. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Особенности технологической схемы и выбора режимных параметров ультрафильтрационных полуволоконных установок для предприятий с замкнутыми по воде производственными циклами // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: материалы 2-й международной научно-практической конференции - 2005. - Москва: МГУИЭ. С. 147-148.
22. Поляков Ю.С., Казенин Д.А. Разработка мембранных полуволоконных фильтров нового типа для создания замкнутых по воде контуров на лакокрасочных производствах, тепловых электростанциях и авторемонтных предприятиях // Экологические проблемы индустриальных мегаполисов: материалы международной научно-практической конференции Т. 1. - 2004. - Донецк: Лебедь. С. 221-226.
23. Поляков Ю.С., Казенин Д.А., Максимов Е.Д., Поляков С.В. Кинетическая модель объемной фильтрации с обратимой адсорбцией// ТОХТ. 2003, Т. 37, № 5, С. 471-478.

24. Поляков Ю.С., Максимов Е.Д., Поляков В.С. К расчету микрофильтров// ТОХТ. 1999, Т. 33, № 1, С. 70–78.
25. Cheryan M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Lancaster: Technomic, 1998.
26. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. М.: Едиториал УРСС, 2003.
27. Справочник по специальным функциям. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука. 1979.
28. Чандрасекар, С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Иностран. лит., 1947.
29. Vacchin P., Aimar P., Sanchez V., Model for colloidal fouling of membranes // AIChE J. 1995. V. 41. PP. 368–376.
30. Vacchin P., Aimar P., Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: from causes to consequences// Desalination. 2005. V. 175. PP. 21–27.
31. Bai R., Tien C., Particle Detachment in Deep Bed Filtration, J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 186. PP. 307–317.
32. Bear J., Dynamics of fluids in porous media. New York: Dover Publications, 1988.
33. Belfort G. Fluid mechanics in membrane filtration: recent developments//J. Membr. Sci. 1989. V. 40. P. 123.
34. Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in cross-flow microfiltration//J. Membr. Sci. 1994. V. 96. P. 1.

35. *Belfort G., Pimbley J.M., Greiner A., Chung K.-Y.* Diagnosis of membrane fouling using rotating annular filter//*J. Membr. Sci.* 1993. V. 77. P. 1.
36. *Bellucci F, Drioli E, Pozzi A.* Flow regimes in an unstirred discontinuous hyperfiltration process: comparison between theoretical and experimental results//*Desalination.* 1975. V. 16. PP. 287-301.
37. *Bellucci F, Pozzi A.* Numerical and analytical solutions for concentration polarization in hyperfiltration without axial flow// *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1975. V. 18. PP. 945-951.
38. *Benitez J., Rodriguez A., Malaver R.* Stabilization and dewatering of wastewater using hollow fiber membranes// *Wat. Res.,* 1995, V. 29, No. 10, P. 2281-2286.
39. *Berman A.S.* Laminar flow in channels with porous walls// *J. Appl. Phys.* 1953. V. 24. PP. 1232-1235.
40. *Bowen W.R., Calvo J.I., Hernandez A.* Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration//*J. Membr. Sci.* 1995. V. 101. P. 153.
41. *Bowen W.R., Filippov A.N., Sharif A.O., Starov V.M.* A model of the interaction between a charged particle and a pore in a charged membrane surface// *Adv. Colloid Interface Sci.,* 1999, V. 81, No. 1, P. 35.
42. *Bowen W.R., Gan Q.* Properties of microfiltration membranes: Flux loss during constant pressure permeation of bovine serum albumin//*Biotechnol. Bioeng.* 1991. V. 38. P. 688.
43. *Bowen W.R., Gan Q.* Properties of microfiltration membranes: The effects of adsorption and shear on the

- recovery of an enzyme//*Biotechnol. Bioeng.* 1992. V. 40. P. 491.
44. *Bowen W.R., Jenner F.* Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review// *Adv. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 56. P. 141.
45. *Bowen W.R., Sharif A.O.* Prediction of optimum membrane design: pore entrance shape and surface potential// *Colloids and Surfaces, Ser. A*, 2002, V. 201, No. 1-3, PP. 207-217.
46. *Carrol T., Booker N.A.*, Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes// *J. Membr. Sci.* 2000. V. 168. PP. 203-212.
47. *Chan R., Chen V.*, The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration// *J. Membr. Sci.* 2001. V. 185. PP. 177-192.
48. *Chandavarkar A.S.* Dynamics of fouling of microporous membranes by proteins. Ph. D. Thesis. Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology. 1990.
49. *Chang I.-S., Clech P., Jefferson B., Simon J.* Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment// *J. Environ. Eng.* 2002. V. 128. № 11. P. 1018.
50. *Chang S., Fane A.* The effect of fibre diameter on filtration and flux distribution - relevance to submerged hollow fibre modules// *J. Membr. Sci.* 2001. V. 184. № 2. P. 221.

51. *Chang S., Fane A.G., Waite T.D.*, Analysis of constant permeate flow filtration using dead-end hollow fiber membranes// *J. Membr. Sci.* 2006. V. 268. PP. 132-141.
52. *Chang S., Fane A.G., Vigneswaran S.*, Experimental assessment of filtration of biomass with transverse and axial fibres// *Chem. Eng. J.* 2002. V. 87. PP. 121-127.
53. *Chang S., Waite T.D., Schafer A.I., Fane A.G.* Adsorption of the endocrine-active compound estrone on microfiltration hollow fiber membranes// *Environ. Sci. Technol.*, 2003, V. 37, No. 14, P. 3158-3163.
54. *Chen J.C., Elimelech M., Kim A.S.*, Monte Carlo simulation of colloidal membrane filtration: Model development with application to characterization of phase transition phenomenon// *J. Membr. Sci.* 2005. V. 255. PP. 291-305.
55. *Chen V., Kim K.J., Fane A.G.* Effect of membrane morphology and operation on protein deposition in ultrafiltration membranes// *Biotechnol. Bioeng.*, 1995, V. 47, No. 2, P. 174-180.
56. *Chen V., Li H., Fane A.G.*, Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods// *J. Membrane Sci.* 2004. V. 241. PP. 23-44.
57. *Chen W., Parma F., Patkar A., Elkin A., Sen S.* Selecting Membrane Filtration Systems// *Chem. Eng. Progr.* 2004. V. 100. № 12. P. 22.
58. *Cherkasov A.N., Polotsky A.E.* Critical particle-to-pore size ratio in ultrafiltration// *J. Membr. Sci.*, 1995, V. 106, No. 1-2, P. 161-166.

59. *Choi S.-W., Park J.-M., Chang Y., Yoon J.-Y., Haam S., Kim J.-H., Kim W.-S.* Effect of electrostatic repulsive force on the permeate flux and flux modeling in the microfiltration of negatively charged microspheres// *Separation and Purification Technology*, 2003, V. 30, No. 1, P. 69-77.
60. *Chun M.K., Chi H.I., Song I.K.* Electrokinetic behavior of membrane zeta potential during the filtration of colloidal suspensions // *Desalination*. 2002. V. 148. P. 363.
61. *Chun M.-S., Chung G.-Y., Kim J.-J.* On the behavior of the electrostatic colloidal interaction in the membrane filtration of latex suspensions// *J. Membr. Sci.*, 2001, V. 193, No. 2, P. 97-109.
62. *Cornelissen E.R., van den Boomgaard Th., Strathmann H.* Physicochemical aspects of polymer selection for ultrafiltration and microfiltration membranes// *Colloids and Surfaces, Ser. A*, 1998, V. 138, No. 2-3, P. 283-289.
63. *Davis R.H., Birdsell S.A.* Hydrodynamic model and experiments for crossflow microfiltration//*Chem. Eng. Commun.* 1987. V. 49. P. 217.
64. *Davis R.H., Sherwood J.D.* A similarity solution for steady-state crossflow microfiltration//*Chem. Eng. Commun.* 1990. V. 45. P. 3204.
65. *De S., Bhattacharjee S., Sharma A., Bhattacharya P.K.* Generalized integral and similarity solutions of the concentration profiles for osmotic pressure controlled ultrafiltration// *J. Membr. Sci.* 1997. V. 130. PP. 99-121.

66. *Derjani-Bayeh S., Rodgers V.G.J.* Sieving variations due to the choice in pore size distribution model// *J. Membr. Sci.*, 2002, V. 209, No. 1, P. 1-17.
67. *Dresner L.* Boundary Layer Build-Up in the Demineralization of Salt Water by Reverse Osmosis. Oak Ridge, TN: Oak Ridge Natl. Lab. May 1964;report 3621.
68. *Elimelech M.* Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: mathematical formulation, numerical solution, and simulations// *Separ. Technol.* 1994. V. 4. October. P. 186.
69. *Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.* Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
70. *Faibish R.S., Elimelech M., Cohen Y.*, Effect of interparticle double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation// *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 204. PP. 77-86.
71. *Fane A., Chang Sh.* Membrane Bioreactors: Design & Operational Options// *Filtr. Separat.*, 2002, V. 39, No. 5, P. 26-29.
72. *Finlayson B.A.* Introduction to Chemical Engineering Computing. New York, NY: Wiley, 2006.
73. *Fratila-Apachitei L.E., Kennedy M.D., Linton J.D., Blumed I., Schippers J.C.* Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water// *J. Membr. Sci.*, 2001, V. 182, No. 1-2, P. 151-159.

74. *Fu L.F., Dempsey B.A.* Modeling the effect of particle size and charge on the structure of the filter cake in ultrafiltration// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 149, No. 2, P. 221-240.
75. *Gill W.N., Bansal B.* Hollow fiber reverse osmosis systems analysis and design// *AIChE J.* 1973. V. 19. № 4. P. 823.
76. *Herzig, J.P., Leclerc, D.M., Le Goff, P.* Flow of suspensions through porous media—Application to deep filtration// *Ind. Eng. Chem.* 1970. V. 62, P. 8.
77. *Ho C.-C., Zydney A.L.* Effect of membrane morphology on the initial rate of protein fouling during microfiltration // *J. Membr. Sci.*, 1999, V. 155, No. 2, P. 261.
78. *Ho C.-C., Zydney A.L.* Theoretical analysis of the effect of membrane morphology on fouling during microfiltration// *Separation Sci. Technol.*, 1999, V. 34, No. 13, P. 2461-2484.
79. *Hoffman J.D.* Numerical Methods for Engineers and Scientists. 2nd ed. New York, NY: Marcel Dekker, 2001.
80. *Howell J.A., Arnot T.C., Chua H.C., Godino P., Hatziantoniou D., Metsamuuronen S.* Controlled flux behaviour of membrane processes// *Macromol. Symp.* 2002. V. 188. PP. 23-35.
81. *Huang L., Morrissey M.T.* Fouling of membranes during microfiltration of surimi wash water: Roles of pore blocking and surface cake formation// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 144, No. 1-2, P. 113-123.
82. *Hwang K.-J., Liao Ch.-Y., Tung K.-L.* Analysis of particle fouling during microfiltration by use of block-

- ing models// *J. Membr. Sci.* 2007. V. 287. № 1-2. P. 287.
83. *Jegatheesan V., Vigneswaran S.* Deep bed filtration: Mathematical models and observations// *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 35. PP. 515-569.
84. *Johnson P.R., Sun N., Elimelech M.* Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements// *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. PP. 3284-3293.
85. *Jonsson A.S., Jonsson B.* Ultrafiltration of colloidal dispersions – a theoretical model of the concentration polarization phenomena// *J. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 180. PP. 504-518.
86. *Kang S.-T., Subramani A., Hoek E.M.V., Deshusses M.A., Matsumoto M.R.* Direct observation of biofouling in cross-flow microfiltration: mechanisms of deposition and release// *J. Membr. Sci.* 2004. V. 244. PP. 151-165.
87. *Kocaeefe D., Murray-Chiasson A., Kocaeefe Y., Waite P.* Study of inclusion re-entrainment in a filter bed// *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2004. V. 35. PP. 999-1009.
88. *Kosvintsev S., Holdich R.G., Cumming I.W., Starov V.M.* Modelling of dead-end microfiltration with pore blocking and cake formation// *J. Membr. Sci.*, 2002, V. 208, No. 1-2, P. 181-192.
89. *Labecki M., Piret J.M., Bowen B.D.* Two-dimensional analysis of fluid flow in hollow-fibre modules// *Chem. Eng. Sci.* 1995. V. 50. PP. 3369-3384.

90. *Lapidus L., Amundson N.R.* Mathematics of Adsorption in Beds: VI: The Effect of Longitudinal Diffusion in Ion Exchange and Chromatographic Columns// *J. Phys. Chem.*, 1952, V. 56, P. 984.
91. *Le-Clech P., Chen V., Fane T. A. G.* Review: Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment// *J. Membr. Sci.* 2006. V. 284. № 1-2. P. 17.
92. *Leonard E.G., Vassilieff C.S.* The deposition of rejected matter in membrane separation processes//*Chem. Eng. Commun.* 1984. V. 30. P. 209.
93. *Lim A.L., Bai R.* Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater// *J. Membr. Sci.*, 2003, V. 216, No. 1-2, P. 279-290.
94. *Lindau J., Jonsson A.-S., Bottino A.* Flux reduction of ultrafiltration membranes with different cut-off due to adsorption of a low-molecular-weight hydrophobic solute -correlation between flux decline and pore size// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 149, No. 1, P. 11-20.
95. *Liu M.K., Williams F.A.* Concentration polarization in an unstirred batch cell: measurements and comparison with theory// *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1970. V. 13. P. 1441-1457.
96. *Lüthi Y., Ricka J., Borkovec M.* Colloidal Particles at Water-Glass Interface: Deposition Kinetics and Surface Heterogeneity// *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 206. PP. 314-321.
97. *Meagher L., Klauber C., Pashley R.M.* The influence of surface forces on the fouling of polypropylene microfiltration membranes// *Colloids and Surfaces, Ser. A*, 1996, V. 106, No. 1, P. 63-81.

98. *Meinders J.M., Busscher H.J.* Adsorption and desorption of colloidal particles on glass in a parallel plate flow chamber - influence of ionic strength and shear rate// *Colloid Polymer Sci.* 1994. V. 272. P. 478-486.
99. *Meinders J.M., Busscher H.J.*, Influence of interparticle interactions on blocked areas and desorption during particle deposition to glass in a parallel plate flow chamber// *Langmuir.* 1995. V. 11. P. 327-333.
100. *Meinders J.M., Noordmans J., Busscher H.J.* Simultaneous monitoring of the adsorption and the desorption of colloidal particles during deposition in a parallel plate flow chamber// *J. Colloid Interface Sci.* 1992. V. 152. P. 265-280.
101. *Michaels A.S.* New separation technique for the CPI// *Chem. Eng. Prog.* 1968. V. 64. P. 31-43.
102. *Mints D.M.* Modern Theory of Filtration, Special Subject No. 10// *Int. Wat. Supply Assoc. Congress Barcelona.* 1966.
103. *Mondor M., Moresoli C.* Experimental verification of the shear-induced hydrodynamic diffusion model of crossflow microfiltration, with consideration of the transmembrane pressure axial variation// *J. Membrane Sci.* 2000. V. 175. P. 119-137.
104. *Nakano Y., Tien C., Gill W. N.* Nonlinear convective diffusion: A hyperfiltration application// *AIChE J.* 1967. V. 13. P. 1092.

105. Nakao S. Determination of pore size and pore size distribution: 3. Filtration membranes Review //J. Membr. Sci. 1994. V. 96. P. 131.
106. Nayfeh A.H. Introduction to Perturbation Techniques. New York, NY: Wiley, 1993.
107. Owen G., Bandi M., Howell J.A., Churchouse S.J. Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment// J. Membr. Sci. 1995. V. 102. № 1, P.77.
108. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Singapore: McGraw-Hill, 1984.
109. Petsev D. N., Starov V. M., Ivanov I.B. Concentrated dispersions of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion// Colloids and Surfaces A. 1993. V. 81. P. 65-81.
110. Polyakov S.V., Karelin F.N. Turbulence promoter geometry: its influence on salt rejection and pressure losses of a composite-membrane spiral wound module// J. Membr. Sci. 1992. V. 75. P. 205-211.
111. Polyakov S.V., Maksimov E.D. Simulation of ultrafiltration in a flat channel with gel formation on the membrane surface// Teor. Found. Chem. Eng. 1986. V. 20. P. 270-275.
112. Polyakov S.V., Volgin V.D., Maksimov E.D., Laziev S.P. Methods of calculating the concentration field in unstirred reverse osmosis cells// *Khimia i tekhnologiya vody* (Journal of Water Chemistry and Technology). 1982. V. 4. P. 203-208 [In Russian].
113. Polyakov S.V., Volgin V.D., Maksimov E.D., Sinyak Yu.E. Calculation of concentration polarization in

- reverse osmosis plants with flat channel membrane elements// *Khimia i Tekhnologiya Vody* (Journal of Water Chemistry and Technology). 1982. V. 4. P. 299-304 [In Russian].
114. Polyakov Yu. "Beneficial Effect of Particle Adsorption in UF/MF Outside-In Hollow Fiber Filters" // Proceedings of the 2005 Annual Meeting of the North American Membrane Society, Providence, Rhode Island, June 11-15, 2005, pp. 66-67.
115. Polyakov Yu. Membrane fouling at the service of UF/MF: Hollow fiber membrane adsorber // *Membr. Quarterly*. 2005. V. 20. №. 3. P. 7.
116. Polyakov Yu.S. Deadend outside-in hollow fiber membrane filter: Mathematical model // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 279. P. 615.
117. Polyakov Yu.S. Hollow fiber membrane adsorber and process for the use thereof. US Patent Pending. Application No. 11/380,637.
118. Polyakov Yu.S. Hollow fiber membrane adsorber: Mathematical model // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280, P. 610.
119. Polyakov Yu.S. Particle deposition in outside-in hollow fiber filters and its effect on their performance// *J. Membr. Sci.* 2006. V. 278, P. 190-198.
120. Polyakov Yu.S. Phenomenological Model of Depth Membrane Filtration // *Материалы 19-й международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» - 2006. - Воронеж: ВГТА. С. 88-93.*
121. Polyakov Yu.S. Phenomenological theory of depth membrane filtration // *Chem. Eng. Sci.* 2007. V. 62, P. 1851.

122. Polyakov Yu.S., Dil'man V. V. Approximate Method for Solving Unsteady Nonlinear Mass Transfer Problems // Материалы 19-й международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» - 2006. - Воронеж: ВГТА. С. 94-96.
123. Polyakov Yu.S., Dil'man V. V. Approximate method for nonlinear differential and integrodifferential equations // AIChE J. 2006. V. 52. № 11. PP. 3813-3824.
124. Polyandin A.D., Dilman V.V. Methods of Modeling Equations and Analogies in Chemical Engineering. Boca Raton, FL: CRC Press, 1994.
125. Polyandin A.D., Kutepov A.M., Vyazmin A.V., Kazenin D.A. Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer in Chemical Engineering. London, UK: Taylor & Francis, 2002.
126. Polyandin A.D., Manzhirov A.V. Handbook of Integral Equations. Boca Raton, FL: CRC Press, 1998.
127. Polyandin A.D., Zaitsev V.F. Handbook of Nonlinear Partial Differential Equations. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004.
128. Prieve D., Ruckenstein E. Role of surface chemistry in particle deposition// J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 60. PP. 337-348.
129. Prieve D., Ruckenstein E. The double-layer interaction between dissimilar ionizable surfaces and its effect on the rate of deposition// J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 317-329.
130. Prieve D.C., Lin M.M.J. Adsorption of Brownian hydro-sols onto a rotating disc aided by a uniform applied force// J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. P. 32-47.

131. *Pujar N.S., Zydney A.L.* Charge regulation and electrostatic interactions for a spherical particle in a cylindrical pore// *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 192. P. 338-349.
132. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Polling B.E.* The Properties of Gases and Liquids. New York, NY: McGraw-Hill, 1987.
133. *Reynolds J., Jeris J.S., Theodore L.* Handbook of Chemical and Environmental Engineering Calculations. New York, NY: Wiley, 2002.
134. *Ripperger S., Altmann J.* Crossflow Microfiltration - State of the Art// *Separation and Purification Technol.* 2002. V. 26. № 1. P. 19.
135. *Romero C.A., Davis R.H.* Transient model of crossflow microfiltration//*Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. P. 13.
136. *Ruckenstein E., Prieve D.C.* Rate of deposition of Brownian particles under the action of London and double-layer forces// *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1973. V. 69. P. 1522-1536.
137. *Ruckenstein E., Prieve D.C.* Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation// *AIChE J.*, 1976, V. 22, No. 2, P. 276-283.
138. *Ruckenstein E., Prieve D.C.* On reversible adsorption of hydrosols and reeptization// *AIChE J.*, 1976, V. 22, No. 6, P. 1145-1147.
139. *Schindler E., Maier F.* Manufacture of porous carbon membranes. US Patent 4,919,860, 1990.
140. *Schlichting H, Gersten K.* Boundary Layer Theory. 8th ed. New York, NY: Springer, 2004.

141. *Shen J.J.S., Probststein R.F.* On the prediction of limiting flux in laminar ultrafiltration of macromolecular solutions// *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1977. V. 16. P. 459-465.
142. *Sherwood J.D.* The force on a sphere pulled away from a permeable half-space//*Physicochem. Hydrodyn.* 1988. V. 10. P. 3.
143. *Sherwood T.K., Brian P.L.T., Fisher R.E., Dresner L.* Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis// *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1965. V. 4. P. 113-118.
144. *Shulz G., Ripperger S.* Concentration polarization in crossflow microfiltration//*J. Membr. Sci.* 1989. V. 40. P. 173.
145. *Song L., Elimelech M.* Particle deposition onto a permeable surface in laminar flow//*J. Colloid Interface Sci.* 1995. V. 173. P. 165.
146. *Song L., Elimelech M.,* Theory of concentration polarization in crossflow filtration//*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. P. 3389.
147. *Spielman A.L., Friedlander S.K.* Role of the electrical double layer in particle deposition by convective diffusion// *J. Colloid Interface Sci.* 1974. V. 46. P. 22-31.
148. *Stamatakis K., Tien C.* A simple model of crossflow filtration based on particle adhesion//*AIChE J.* 1993. V. 39. P. 1293.
149. *Suarez J.A., Veza J.M.* Dead-end microfiltration as advanced treatment for wastewater// *Desalination*, 2000, V. 127, No. 1, P. 47-58.

150. *Suki A., Fane A.G., Fell C.J.D.* Flux decline in protein ultrafiltration//J. Membr. Sci. 1984. V. 21. P. 269.
151. *Suki A., Fane A.G., Fell C.J.D.* Modelling fouling mechanisms in protein ultrafiltration//J. Membr. Sci. 1986. V. 27. P. 181.
152. *Sun N., Elimelech M., Sun N.Z., Ryan J.N.* A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media// J Contam. Hydrol. 2001. V. 49. P. 173-199.
153. *Tien C.* Granular filtration of aerosols and hydro-sols. Boston: Butterworths, 1989.
154. *van der Waal M.J., Stevanovic S., Racz I.G.* Mass transfer in corrugated-plate membrane modules. II. Ultrafiltration experiments// J. Membr. Sci. 1989. V. 40. P. 261-275.
155. *Visvanathan C., Ben Aim R.* Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in crossflow microfiltration//J. Membr. Sci. 1989. V. 45. P. 3.
156. *Vyaz'min A.V., Denisov I.A., Polyanin A.D.* Method of asymptotic interpolation in problems of chemical hydrodynamics and mass transfer// Theor. Found. Chem. Eng. 2001. V. 35. P. 1-8.
157. *Wang S.* The Use of Fluid Instabilities to Control MF/UF Membrane Fouling// Membrane Quaterly. 2005. V. 20. № 1. P. 7.
158. *Williams C.J., Wakeman R.J.* Membrane Fouling and Alternative Techniques for Its Alleviation// Membrane Technology. 2000. № 124. P. 4.

159. *Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., Matsuo T.* Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank// *Water Sci. Technol.* 1989. V. 21. № 1. P. 4.
160. *Yang M.-C., Yu D.-G.* Influence of precursor structure on the properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber// *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 1725-1731.
161. *Yuan S.W., Finkelstein A.B.* Laminar pipe flow with injection and suction through a porous wall// *Trans. ASME.* 1956. V. E78. P. 719-724.
162. *Zeman L.J., Zydney A.L.* *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications.* N.Y.: Marcel Dekker, 1996.
163. *Zwillinger D.* *Handbook of Differential Equations.* 3rd ed. Boston, MA: Academic Press, 1997.
164. *Zydney A.L., Aimar P., Meireles M., Pimbley J.M., Belfort G.* Use of the log-normal probability density function to analyze membrane pore size distributions: functional forms and discrepancies//*J. Membr. Sci.* 1994. V. 91. P. 293.
165. *Zydney A.L., Colton S.K.* A concentration polarization model for the filtrate flux in crossflow microfiltration of particulate suspensions//*Chem. Eng. Commun.* 1986. V. 47. P. 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Падение давления Δp_p за счет жидкостного трения внутри полого волокна можно оценить на основе уравнений Гагена-Пуазейля и неразрывности [46, 89, 103].

В этом случае уравнение Гагена-Пуазейля записывается как

$$\Delta p_p = \frac{128 \mu L}{\pi D_{in}^4} \int_0^1 Q_p(x) dx, \quad (\text{A.1})$$

где объемная скорость пермеата Q_p задается в виде

$$Q_p(x) = k P D_{in}^2 \sqrt{\frac{\pi}{128 \mu}} \frac{\sinh \left[\sqrt{128 \mu / \pi} \left(k L x / D_{in}^2 \right) \right]}{\cosh \left[\sqrt{128 \mu / \pi} \left(k L / D_{in}^2 \right) \right]}, \quad (\text{A.2})$$

L - длина полого волокна, D_{in} - внутренний радиус полого волокна, k - пропускающая способность мембраны, x - безразмерная аксиальная координата.

Пусть $\mu = 0.0012 \text{ Па с}$, $P = 0.5 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $L = 0.3 \text{ м}$, $D_{in} = 0.8 \text{ мм}$, $D_{ext} = 1.2 \text{ мм}$, $V_0 = 7 \times 10^{-5} \text{ м / с}$. Приблизительное значение k можно оценить с помощью решения уравнения (A.2), для которого известно значение Q_p в точке $x = 1$. Полагая $Q_p(1) \approx \pi D_{ext} L V_0$, где D_{ext} - внешний диаметр полого волокна, что соответствует самому высокому (начальному) значению потери давления внутри полого волокна, получаем $k = 9.4 \times 10^{-7} \text{ м / } \sqrt{\text{Па с}}$. Затем вычисление (A.1) с учетом (A.2) дает $\Delta p_p = 236 \text{ Па}$. Такое маленькое падение давления можно игнорировать ввиду того, что рабочее давление в аппарате приблизительно равно 50 кПа.

Потерю напора через пучок полых волокон для случая, когда жидкость течет перпендикулярно осям волокон, можно оценить на основе формулы Бержелина для течения через пучок труб [108].

В этом случае число Рейнольдса Re_v определяется как

$$Re_v = \frac{D_v w_{\max} \rho}{\mu},$$

где D_v - объемный гидравлический диаметр, w_{\max} - максимальная скорость течения жидкости в межволоконных каналах, ρ - плотность жидкости.

$$D_v = 4 \times \frac{1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_h} \times \frac{N \pi D_{\text{ext}}^2 L}{4} \times \frac{1}{N \pi D_{\text{ext}} L} = \frac{D_{\text{ext}} (1 - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h},$$

где ε_h - плотность упаковки фильтра, N - число полых волокон.

При $\rho = 10^3 \text{ кг / м}^3$, $\mu = 10^{-3} \text{ Па с}$, $D_{\text{ext}} \sim 1 \text{ мм}$, $\varepsilon_h \approx 0.5$, получаем

$$Re_v = 10^6 \times \frac{D_{\text{ext}} (1 - \varepsilon_h)}{\varepsilon_h} \times w_{\max} \approx 10^3 \times w_{\max}.$$

Так как $w_{\max} \approx 10^{-2} \text{ м/с}$, число Рейнольдса $Re_v < 100$, что позволяет нам использовать формулу Бержелина:

$$\Delta p_f = \frac{280 N_r}{Re_v} \left(\frac{D_{\text{ext}}}{p} \right)^{1.6} \left(\frac{\rho w_{\max}^2}{2} \right), \quad (\text{А.3})$$

где Δp_f - потеря давления через пучок полых волокон, N_r - число основных «препятствий» в потоке, p - множитель шага.

Выберем «шахматную» конфигурацию полых волокон (рис. 6.1) с глубиной пучка $d = 0.05 \text{ м}$ и углом диагональных линий в 60° . Тогда $N_r = 2 d / (\sqrt{3} g_1)$, где g_1 - диагональное расстояние между двумя соседними волокнами. Кратчайшее

расстояние между двумя соседними волокнами p равно g_1 . Для пучка с плотностью упаковки в 0.5, можно использовать $g_1 \approx 1.5 D_{ext}$.

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta p_f &= \frac{280 \times 2 \times d}{\sqrt{3} \times 1.5 \times D_{ext} \times Re_v} \left(\frac{1}{1.5} \right)^{1.6} \left(\frac{10^3 w_{max}^2}{2} \right) \approx \\ &\approx 5.63 \times 10^4 \frac{d w_{max}^2}{D_{ext} \times Re_v} \approx \\ &\approx 5.63 \times 10^{-2} \times \frac{\varepsilon_h}{1 - \varepsilon_h} \times \frac{d w_{max}}{D_{ext}^2} \approx 2.8 \times 10^3 \times w_{max} \end{aligned}$$

При $w_{max} \approx 10^{-2}$ м/с, падение давления получается меньше чем 100 Па, что намного ниже рабочего давления.

Влияние сужения межволоконных каналов из-за роста осадка на напор в аппарате можно оценить исходя из следующих соображений. Эквивалентный диаметр межволоконного канала составляет примерно 1 мм. Размер взвешенных частиц – величина порядка 1 микрона. Фильтрационный цикл половолоконного адсорбера заканчивается при достижении концентрации продукта значения 0.1 от концентрации частиц в исходной суспензии, т.е., примерно 0.33 часа на рис. 6.3. Скорость пермеата в этот момент равна примерно 0.3 от исходного значения (рис. 6.4). Это близко к значению, при котором работа промышленных погружных тупиковых половолоконных фильтров прерывается для на промывку. Полагаем, что во время фильтрационного цикла на мембранной поверхности образуются только несколько слоев частиц. Соответственно, уменьшение в поперечном сечении межволоконного пространства не будет превышать нескольких процентов. Это предположение подтверждается результатами прямого наблюдения за образованием осадка в половолоконных аппаратах

[49]. На фотографиях в [49] видно, что средняя толщина слоя осадка во много раз (>10) меньше диаметра полого волокна после 4 часов работы аппарата. Очевидно, что через полчаса толщина слоя осадка будет еще меньше.