

Московский государственный университет  
инженерной экологии

На правах рукописи

Поляков Юрий Сергеевич

Ультра- и микрофльтрация в полволоконных  
аппаратах с образованием осадка на поверхности  
мембран

Специальность 05.17.08 – «Процессы и аппараты  
химических технологий»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
к. ф.-м. н., с. н. с. Казенин Д. А.

Москва – 2004

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ОГЛАВЛЕНИЕ .....   | 2  |
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 4  |
| Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА .....   | 15 |
| 1.1. Ультра– и микрофльтрационные полволоконные аппараты<br>(конструктивное оформление; режимы работы; факторы, влияющие на<br>эффективность и производительность; области применения) .....   | 15 |
| 1.2. Математическое описание процесса образования осадка на<br>поверхности мембраны. Методы расчета процесса массопереноса в<br>ультра– и микрофльтрационных полволоконных аппаратах и методики<br>их технологического расчета ..... | 25 |
| 1.3. Захват частиц поверхностью коллекторов в объемных фильтрах.....   | 32 |
| 1.4. Влияние размера пор мембраны на процесс осадкообразования и<br>скорость фильтрации .....  | 38 |
| 1.5. Выводы и постановка задачи исследования.....  | 41 |
| Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....   | 44 |
| 2.1. Математическая модель для описания работы ультра– и<br>микрофльтрационных полволоконных аппаратов .....   | 44 |
| 2.1.1. Общая формулировка .....  | 44 |
| 2.1.2. Численные решения.....  | 52 |
| 2.1.2.1 Тупиковый фильтр.....  | 52 |
| 2.1.2.2. Проточный фильтр .....  | 56 |
| 2.1.3. Приближенные решения. ....  | 57 |
| 2.1.3.1. Тупиковый фильтр.....   | 60 |
| 2.1.3.2. Проточный фильтр .....  | 69 |
| 2.1.3. Асимптотические решения .....   | 72 |
| 2.2. Учет постепенного закупоривания пор на начальном этапе процесса<br>осадкообразования .....  | 74 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.3. Влияние проницаемости мембран на величину коэффициентов адсорбции и пептизации.....                                       | 90  |
| Глава 3. ВЕРИФИКАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ФИЗИКО–МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПУТЕМ СРАВНЕНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ.....              | 96  |
| 3.1. Тупиковые фильтры с постоянным давлением и переменной скоростью фильтрации .....  | 96  |
| 3.2. Тупиковые фильтры с постоянной скоростью фильтрации и переменным давлением.....   | 104 |
| Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И СВОЙСТВ МЕМБРАН НА РАБОТУ ПВ ФИЛЬТРОВ С НФП..... | 109 |
| 4.1. Тупиковый фильтр.....   | 109 |
| 4.2. Проточные половолоконные фильтры с постоянным давлением и постоянной скоростью фильтрации.....                            | 117 |
| 4.3. Зависимость коэффициентов адсорбции и пептизации от скорости проницаемости .....  | 124 |
| Глава 5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ПВ ФИЛЬТРОВ С НФП.....                                    | 128 |
| ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ .....   | 136 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 138 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ .....   | 150 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Пионерские работы Рейда, Сурираджана и Лоеба в конце 50–х и начале 60–х годов двадцатого века, в результате которых технологи получили синтетические полупроницаемые мембраны с промышленно приемлемыми рабочими характеристиками, привели к созданию одного из самых эффективных процессов разделения жидких смесей – мембранной технологии [3, 39, 70, 103, 115, 134]. Наибольшее распространение получили баромембранные процессы (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация), в которых движущей силой процесса разделения служит перепад давления через полупроницаемую мембрану, поры которой не пропускают один или несколько компонентов смеси.

В настоящее время активно ведутся исследования, направленные на использование ультрафильтрации (УФ) и микрофильтрации (МФ) для водоподготовки и очистки сточных вод [105]. Технологическими преимуществами УФ и МФ процессов над традиционными процессами очистки воды (коагуляцией, осаждением, фильтрованием) являются значительное сокращение рабочих площадей, относительно небольшой объем потребляемых химических реагентов, высокая степень автоматизации, более простое обслуживание и т.п. [4, 92, 110, 116]. В то же время внедрение процессов ультра– и микрофильтрации в эти области сдерживается более высокими (в 2–3 раза) по отношению к традиционным технологиям капитальными затратами и эксплуатационными расходами. 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 [28, 58, 87, 125].

Особое место в мембранной технологии занимают полволоконные (ПВ) фильтры, которые почти на два порядка выигрывают по отношению к другим типам аппаратов в плотности упаковки мембран (отношению площади фильтрующей поверхности мембран к объему аппарата) [4]. 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 может подаваться в их внутренний канал, а пермеат отбирается со стороны их наружной поверхности; или же смесь подводится к наружной поверхности, а пермеат отводится по внутреннему каналу. Первый тип этих аппаратов, обычно работающих в проточном режиме, не находит широкого применения из-за сложности контроля процесса осадкообразования, так как высокие скорости потока вызывают потерю рабочего давления и связаны с высокими требованиями к механической прочности волокон. Второй тип ПВ аппаратов, с наружной фильтрующей поверхностью (НФП), в последние годы начал активно внедряться в процессы очистки сточных вод как самостоятельный фильтрующий модуль, так и в бескорпусном исполнении в составе мембранных биореакторов, где пучок волокон погружен в рабочую камеру реактора [93, 105, 117, 133].

Дальнейший прогресс на пути внедрения ПВ фильтров с НФП и совершенствования установок на их основе сдерживается отсутствием физико-математической модели процесса осадкообразования на поверхности полых волокон, учитывающей основные закономерности процесса разделения в этих аппаратах. Отсутствие такой модели не позволяет разработать адекватные методы проектирования и технологического расчета установок на основе ПВ фильтров с НФП. Очевидно, что требуются новые подходы к процессу образования осадка на поверхности ПВ мембран, которые могли бы кардинально изменить ситуацию в этой области.

Например, на основе аналогии с фильтрующими и адсорбционными зернистыми слоями и насадками, у которых отношение объема коллекторов к полному объему фильтра практически равно отношению объема полупроницаемых волокон к полному объему ПВ фильтра, процесс осадкообразования в ПВ фильтре может быть применен для увеличения объема получаемого пермеата и для получения дополнительного (по отношению к пермеату) очищенного продукта – фильтрата. Это может привести к заметному увеличению выхода очищенной воды.

Поэтому теоретическое и экспериментальное исследование процессов ультра- и микрофльтрации в полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью и разработка новых инженерных решений на их основе является актуальной задачей.

**Цель работы** – разработать физико–математическую модель процесса осадкообразования в УФ и МФ полволоконных фильтрах с НФП, адекватно описывающую имеющиеся экспериментальные данные и позволяющую сформулировать требования к свойствам материала полволоконных мембран для повышения эффективности работы ПВ фильтров; разработать физико–математическую модель для описания процессов ультра- и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП, в которых кроме потока пермеата может производиться поток фильтрата за счет образования осадка на поверхности ПВ мембран, и предложить основы конструктивного оформления такого процесса; с использованием разработанных моделей создать методику технологического расчета ПВ фильтров с НФП.

**Научная новизна:**

Впервые разработана физико–математическая модель процесса осадкообразования в УФ и МФ полволоконных фильтрах с НФП, учитывающая изменение толщины осадка частиц на мембранах не только во времени, но и по глубине фильтра.

Впервые исследован адсорбционно–пептизационный (АП) механизм образования осадка на полых волокнах и проведено его сравнение с

традиционным механизмом, где скорость образования осадка прямо пропорциональна произведению проницаемости мембраны на концентрацию частиц. Путем сравнения с экспериментальными данными установлено, что кинетика процессов ультра- и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП подчиняется АП механизму образования осадка.

Предложена и теоретически обоснована новая схема организации процессов ультра- и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП, в которой очищенный продукт включает в себя не только пермеат, но и фильтрат, полученный в результате адсорбции частиц на поверхности мембран.

Впервые показано, что в отличие от других типов УФ и МФ аппаратов в ПВ фильтрах с НФП увеличение адсорбционной способности мембран по отношению к взвешенным частицам должно приводить не к снижению производительности аппарата, а к ее увеличению.

На основе разработанной математической модели предложено использовать в тупиковых ПВ фильтрах с НФП мембраны со средним размером пор, превышающим диаметр отсечки частиц, что позволит за счет использования процесса постепенного закупоривания на начальной стадии повысить суммарный объем получаемого очищенного раствора.

С использованием теории аппроксимации для пограничного слоя поверхностных сил установлено, что коэффициент адсорбции частиц к поверхности мембраны должен практически линейно расти с ростом проницаемости, в то время как коэффициент пептизации практически линейно падает.

На основе разработанной физико-математической модели получены достаточно простые инженерные формулы для технологического расчета ПВ фильтров с НФП, предложены основы конструктивного оформления процесса с повышенным выходом очищенного раствора и разработаны методики технологического расчета таких фильтров.

### **В работе защищаются:**

- физико–математическая модель процесса осадкообразования в ПВ фильтрах с НФП;
- АП механизм образования осадка на полых волокнах;
- выражения для коэффициентов адсорбции и пептизации, учитывающие влияние изменения проницаемости мембран;
- выражения для расчета производительности ПВ фильтра с НФП, удельной массовой концентрации осадка и концентрации взвешенных частиц в фильтре;
- основные результаты теоретического исследования процессов ультра– и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП (увеличение производительности фильтра с ростом коэффициента адсорбции и падением коэффициента пептизации, влияние среднего размера пор мембраны и коэффициента отсеки на производительность фильтра);
- технологическая схема процессов ультра– и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП, в которой очищенный продукт включает в себя не только пермеат, но и фильтрат, полученный в результате адсорбции частиц на поверхности мембран;
- методика технологического расчета ПВ фильтров с НФП.

Работа выполнена на кафедре "Процессы и аппараты химической технологии" Московского государственного университета инженерной экологии.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$  – постоянная Гамакера, Дж;

$A_1$  – нормировочный коэффициент для логнормальной функции плотности;

$a$  – радиус частиц, м;

$a_0$  – эмпирический коэффициент эффективности захвата;

$a_c$  – радиус коллектора, м;

$a_p$  – коэффициент возврата частиц в поток, 1/с;

$b$  – константа в выражении для потенциала Ван-дер-Ваальса;

$C$  – безразмерная концентрация частиц в суспензии;

$\tilde{C}$  – численная концентрация частиц в суспензии;

$c$  – концентрация частиц в суспензии, кг/м<sup>3</sup>;

$c_0$  – концентрация взвешенных частиц в исходной суспензии, кг/м<sup>3</sup>;

$c_b$  – концентрация частиц в зоне, где поверхностными силами можно пренебречь, кг/м<sup>3</sup>;

$c_f$  – концентрация взвешенных частиц в фильтрате ( $z = d$ ), кг/м<sup>3</sup>;

$c_i$  – молярная концентрация  $i$ -того иона, моль/дм<sup>3</sup>;

$c_{in}$  – концентрация на начальной стадии осадкообразования, кг/м<sup>3</sup>;

$c_{pf}$  – концентрация взвешенных частиц в продукте (пермеат плюс фильтрат) при непрерывном режиме работы, кг/м<sup>3</sup>;

$c'_{pf}$  – концентрация взвешенных частиц в продукте (пермеат плюс фильтрат) при периодическом режиме работы, кг/м<sup>3</sup>;

$\mathbf{D}$  – тензор диффузии частиц;

$D$  – коэффициент диффузии частиц в жидкости, м<sup>2</sup>/с;

$D_{ext}$  – внешний диаметр полого волокна, м;

$D_{in}$  – внутренний диаметр полого волокна, м;

$D_\infty$  – коэффициент диффузии на большом удалении от захватывающей поверхности, м<sup>2</sup>/с;

$d$  – глубина полволоконного фильтра, м;  
 $d_n$  – диаметр поры, м;  
 $\mathbf{F}$  – вектор внешних сил;  
 $f$  – плотность логнормальной функции распределения;  
 $f_1$  – безразмерный гидродинамический фактор Бреннера;  
 $G_{av}$  – усредненный по глубине фильтра и времени объемный поток пермеата, отнесенный к единице объема суспензии в фильтре, 1/с;  
 $G_p$  – объемный поток пермеата, отнесенный к единице объема суспензии в фильтре, 1/с;  
 $h$  – расстояние между наружной поверхностью полого волокна (коллектора) и частицей, м;  
 $h_1$  – расстояние от наружной поверхности полого волокна до точки первичного минимума, м;  
 $h_2$  – расстояние от наружной поверхности полого волокна до точки вторичного минимума, м;  
 $h_m$  – расстояние от наружной поверхности полого волокна до точки максимума (энергетический барьер), м;  
 $I$  – реальная скорость захвата частиц на коллекторе, м<sup>3</sup>/с;  
 $I_m$  – модифицированная функция Бесселя  $m$ -ого порядка;  
 $J_{ad}$  – поток адсорбирующихся частиц, кг/(м<sup>2</sup> с);  
 $J_{rep}$  – поток десорбирующихся частиц, кг/(м<sup>2</sup> с);  
 $K_\tau = \frac{\tau}{t}$  – эмпирический фактор, отвечающий за масштаб времени, 1/с;  
 $k$  – константа Больцмана, Дж/К;  
 $\tilde{k}$  – константа в уравнении (1.1);  
 $k_{oc}$  – коэффициент “отсечки”;  
 $L$  – глубина зернистого слоя в фильтре, м;  
 $L_f$  – длина полого волокна, м;

$l$  – длина поры, м;  
 $m$  – отношение длины участка, где происходит закупоривание поры, к полной длине поры;  
 $\hat{m}$  – медиана логнормальной функции плотности  $f$ , м;  
 $N$  – количество пор в фильтре;  
 $N_h$  – количество полых волокон в фильтре;  
 $Q$  – объем пермеата, м<sup>3</sup>;  
 $Q_c$  – безразмерный концентрационный поток;  
 $Q_m$  – объем пермеата через одну пору, м<sup>3</sup>;  
 $q_c$  – концентрационный поток, кг/(м<sup>2</sup> с);  
 $q_\gamma$  – поток адсорбции, кг/(м<sup>2</sup> с);  
 $P$  – трансмембранное давление, Па;  
 $R$  – задерживающая способность фильтра непрерывного действия;  
 $R'$  – задерживающая способность фильтра периодического действия;  
 $R_m$  – сопротивление мембраны, м<sup>-1</sup>;  
 $r$  – радиальная координата, м;  
 $r_0$  – внешний радиус пучка полых волокон, м;  
 $r_c$  – удельное сопротивление осадка, м<sup>-2</sup>;  
 $r_{in}$  – внутренний радиус пучка полых волокон, м;  
 $\tilde{r}$  – радиус поры, м;  
 $\tilde{r}_0$  – начальный радиус поры, м;  
 $\tilde{r}_{cr} = k_{oc} a$  – критический радиус поры, м;  
 $S$  – площадь поверхности мембраны, м<sup>2</sup>;  
 $s$  – удельная поверхность фильтра, м<sup>-1</sup>;  
 $t$  – время, с;  
 $t_{cr}$  – время достижения критического радиуса  $\tilde{r}_{cr}$  для входного участка фильтра ( $z = 0$ ), с;  
 $t_{op}$  – время достижения задерживающей способности 0.9, с;

$T$  – температура, К;  
 $\mathbf{u}$  – вектор скорости частиц;  
 $U$  – скорость движения суспензии (функция только времени фильтрации), м/с;  
 $V$  – вектор конвективного потока;  
 $V$  – удельная (объемная) производительность фильтра,  $\text{м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ );  
 $V_0$  – начальная скорость пермеата, м/с;  
 $V_{av}$  – скорость пермеата, усредненная по времени и глубине фильтра, м/с;  
 $V'_{av}$  – объемная скорость пермеата через одну пору, усредненная по времени и глубине фильтра, м/с;  
 $V_c$  – производительность на стадии осадкообразования,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $V_f$  – объем фильтра, занимаемый суспензией,  $\text{м}^3$ ;  
 $V_m$  – проницаемость через одну пору,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $V_{m0}$  – начальная проницаемость через одну пору,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $V_p$  – скорость пермеата, м/с;  
 $V_s$  – производительность на стадии постепенного закупоривания,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  
 $W$  – безразмерная скорость фильтрации;  
 $w$  – скорость фильтрации, м/с;  
 $w_0$  – скорость подачи исходной смеси, м/с;  
 $X$  – безразмерная скорректированная координата;  
 $x$  – скорректированная координата, м;  
 $Z$  – безразмерная координата;  
 $z$  – координата, м;  
 $z_i$  – валентность  $i$ -того иона с учетом знака заряда;  
 $\alpha$  – коэффициент пептизации, 1/с;  
 $\alpha_0$  – коэффициент пептизации при  $V_p = 0$ , 1/с;  
 $\alpha_{av}$  – коэффициент пептизации при  $V_p = V_{av}$ , м/с;  
 $\beta$  – коэффициент адсорбции, м/с;

$\beta_0$  – коэффициент адсорбции при  $V_p = 0$ , м/с;

$\beta_{av}$  – коэффициент адсорбции при  $V_p = V_{av}$ , м/с;

$$\chi_1 = \frac{45(1-\theta)\mu V_0}{a^2\theta^3\rho_p \Delta P} ;$$

$\Gamma$  – удельная массовая концентрация частиц на адсорбирующей поверхности, кг/м<sup>2</sup>;

$\Gamma_{in}$  – удельная массовая концентрация осадка на начальной стадии осадкообразования, кг/м<sup>2</sup>;

$\gamma$  – безразмерная удельная массовая концентрация частиц;

$\delta$  – глубина адсорбции, м;

$\delta_c$  – диаметр столкновения, м;

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость;

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость в вакууме, Ф/м;

$\varepsilon_b$  – пористость зернистого слоя;

$\varepsilon_h$  – плотность упаковки фильтра;

$\eta$  – эффективность захвата одиночного коллектора;

$\eta_0$  – эффективность одиночного коллектора, определяемая на основе конвективно–диффузионного уравнения без учета поверхностных сил взаимодействия;

$\theta$  – пористость осадка;

$\theta_f$  – пористость наружной поверхности мембран;

$\theta_m$  – пористость слоя частиц, адсорбированных внутри поры;

$\tilde{\theta}$  – скорректированное время, с;

$\kappa$  – обратный дебаевский радиус, м<sup>-1</sup>;

$\lambda$  – коэффициент фильтра, 1/м;

$\tilde{\lambda}$  – характеристическая длина волны, м;

$\mu$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с;

$\xi$  – отношение потока пермеата к потоку разделяемой суспензии на входе в фильтр;

$\rho_p$  – плотность частиц, кг/м<sup>3</sup>;

$\sigma$  – удельная концентрация осадка;

$\hat{\sigma}$  – стандартное отклонение логнормальной функции плотности  $f$ ;

$\tau$  – безразмерное время;

$\Phi$  – суммарный потенциал взаимодействия, Дж;

$\Phi_1$  – потенциал взаимодействия в точке первичного минимума, Дж;

$\Phi_2$  – потенциал взаимодействия в точке вторичного минимума, Дж;

$\Phi_A$  – потенциал Ван-дер-Ваальса, Дж;

$\Phi_B$  – потенциал Борна, Дж;

$\Phi_m$  – потенциал взаимодействия в точке максимума, Дж;

$\Phi_R$  – потенциал взаимодействия для двойного электрического слоя, Дж;

$\Psi_1$  – поверхностный потенциал частицы, мВ;

$\Psi_2$  – среднее значение поверхностного потенциала наружной поверхности полого волокна со слоем осадка (или поверхности сплошного коллектора), мВ;

$\omega$  – показатель в уточненном приближенном решении для случая необратимой адсорбции (раздел 2.1.3.1);

$N_\alpha$  – безразмерное число, измеряемое отношением констант скорости десорбции и адсорбции;

$N_\beta$  – безразмерное число, отвечающее за адсорбционную способность поверхности;

$N_\chi = \chi_1 c_0 / s$  – безразмерное число.

## ИНДЕКСЫ

$0$  – начальное значение, или значение при  $V_p = 0$  или на входе в фильтр;

$s$  – постепенное закупоривание.

## Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

### 1.1. Ультра– и микрофльтрационные полволоконные аппараты (конструктивное оформление; режимы работы; факторы, влияющие на эффективность и производительность; области применения)

Первые УФ полволоконные аппараты были созданы фирмой Dow Chemical (США) во второй половине 60–х и начале 70–х годов двадцатого века [4, 75, 104, 115]. Они представляли собой аппараты с параллельным расположением полупроницаемых волокон, которые были выполнены в виде кожухотрубчатого теплообменника. Конструкция аппарата позволяла подавать разделяемый раствор как к наружной поверхности волокна, так и во внутренний канал. При этом движение разделяемой смеси осуществлялось вдоль волокон при обеих схемах организации потоков. Концы волокон с помощью эпоксидной смолы и уплотнений крепились в трубных решетках, расположенных в противоположных концах корпуса.

В последующие годы эти аппараты были вытеснены фильтрами с одним пучком волокон (Рис. 1.1). Волокна были собраны в пучок с помощью спирально навитой нити, которая одновременно обеспечивала необходимый зазор между отдельными волокнами, что улучшало распределение разделяемой смеси внутри пучка. Аппараты этого типа используются до настоящего времени [39, 54, 73, 128, 134].

Еще одним конструктивным исполнением ПВ аппаратов являются фильтры с U–образным расположением волокон (Рис. 1.2) [39, 130, 134]. Эти аппараты отличаются простотой изготовления и сборки, возможностью быстрой замены поврежденных полых волокон и высокой плотностью укладки мембран. Картриджные фильтры на основе U–образных волокон имеют более высокие рабочие характеристики, чем традиционные патронные фильтры поверхностного и объемного действия, за счет более развитой фильтрующей поверхности и меньшего размера пор [4].

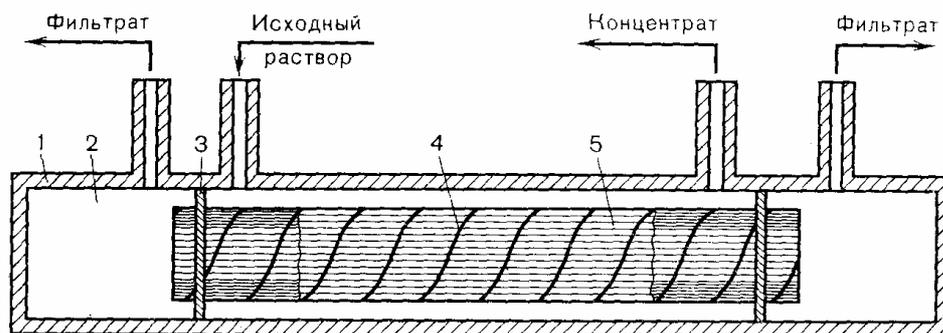


Рис. 1.1 Схема аппарата с одним пучком волокна [4, с. 158]: 1 – корпус; 2 – сборник фильтрата; 3 – переключки; 4 – спиральная нить; 5 – волокно

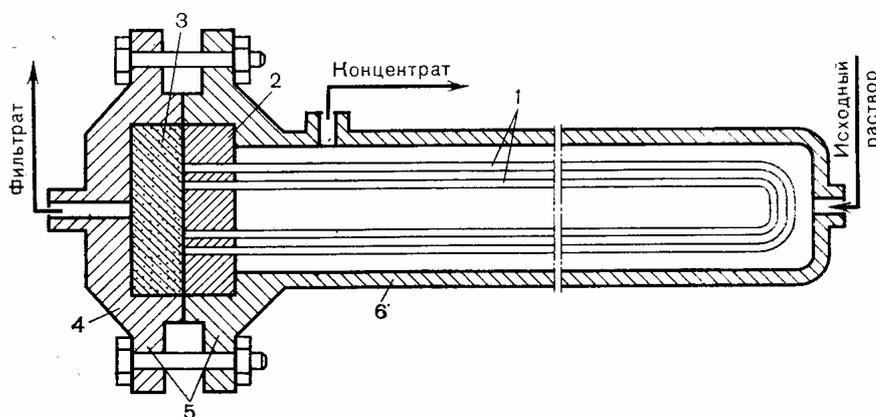


Рис. 1.2. Схема устройства аппаратов с U-образным расположением волокон [4, с. 162]: 1 – пучок полых волокон; 2 – шайба; 3 – пористая подложка; 4 – крышка; 5 – фланцевое соединение; 6 – корпус

В последние 10 лет появились картриджно-модульные типы ПВ аппаратов, в которых открытые концы полых волокон с помощью эпоксидной смолы крепятся в круглых и прямоугольных картриджах (Рис. 1.3) [90, 94, 131]. Картриджи собираются в модули аналогично фильтрпрессовым аппаратам, что позволяет легко наращивать их производительность.

Бескорпусные U-образные ПВ пучки используются в биореакторах для отвода из системы очищенной воды (Рис. 1.4) [32, 33, 34, 53, 66, 68, 129, 132, 133]. Перепад давления через полупроницаемые мембраны достигается за счет разрежения, создаваемого насосом во внутренних каналах полых

волокон. Для интенсификации массообмена у поверхности мембран часто используют барботажные устройства.

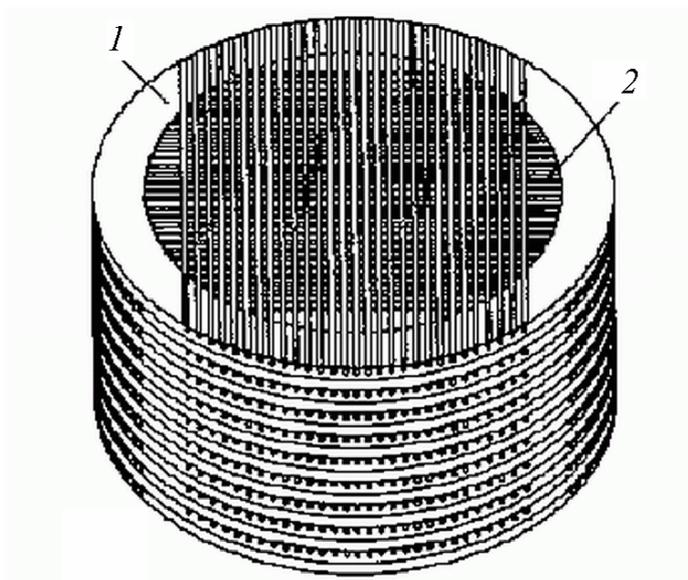


Рис. 1.3. Картриджно-модульный ПВ аппарат [94]: 1 – опорная рамка, 2 – полые волокна

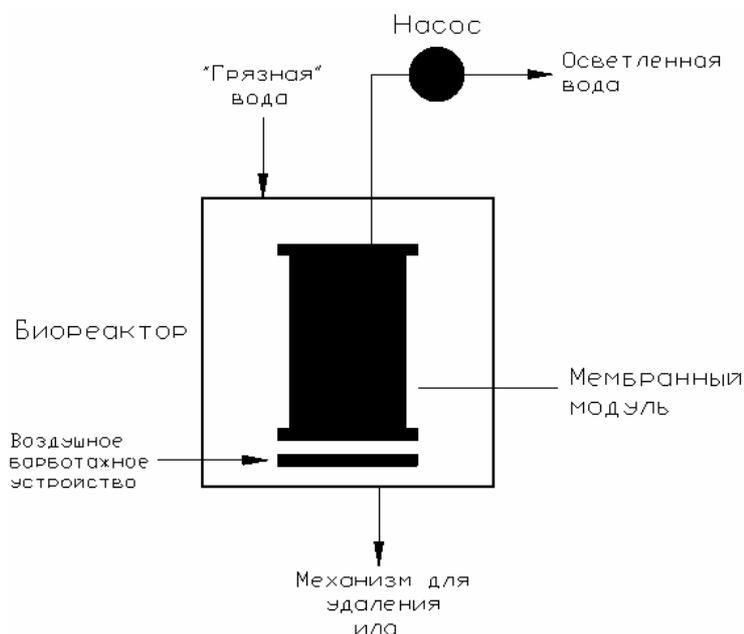


Рис. 1.4. Бескорпусный ПВ модуль в биореакторе [53]

УФ и МФ полые волокна представляют собой тонкие пористые трубки с наружным диаметром 0.30–3.00 мм и толщиной стенок 0.10–0.75 мм, длиной от 18 см до 2 метров [39, 44, 134]. Пористая структура УФ мембран позволяет задерживать макромолекулы размером больше 5 нм, тогда как тонкопористые МФ мембраны показывают высокую задерживающую способность по отношению к вирусам и частицам размером выше 50 нм [39, 96, 134]. В одном пучке обычно содержится от 50 до 3000 полых волокон, при этом отношение объема всех ПВ к суммарному объему пучка лежит в диапазоне от 0.2 для неплотного до 0.6 для плотного пучка. ПВ изготавливаются из гидрофильных (эферы целлюлозы, полиимиды, поликарбонаты, полиамиды) и гидрофобных (полипропилен, политетрафторэтилен) полимеров [1, 39, 86, 134]. Как правило, гидрофильные волокна предпочтительнее с точки зрения снижения осадкообразования, вызванного адсорбцией. В то же время они значительно уступают гидрофобным в механической прочности.

Отметим, что пучки полых волокон по структуре и отношению объема, занимаемого фильтрующими элементами, к полному объему фильтра (0.2–0.6) приближаются к традиционным фильтрующим и адсорбционным слоям и насадкам [5, 121]. Аналогия становится совсем очевидной в случае, когда на поверхности полых волокон образуется осадок из удаляемых веществ, причем процесс осадкообразования, как и в объемном фильтрующем слое, происходит не только на волокнах, находящихся на поверхности пучка, но и в его объеме.

По схеме организации потоков ПВ фильтры подразделяются на проточные и тупиковые [39, 86, 134]. В проточных фильтрах смесь, поступающая на вход, разделяется на два выходящих потока: пермеат – жидкость, прошедшую через стенки полупроницаемых мембран, и ретентат – жидкость, содержащую часть (при образовании осадка на поверхности волокон) или все задержанные мембранной вещества. Исходная смесь может подаваться к наружной фильтрующей поверхности (НФП) волокон, при этом

движущей силой процесса служит перепад давления через мембрану между поверхностью, омываемой исходной смесью, и поверхностью, вдоль которой отводится пермеат. Если исходная смесь подается во внутрь полых волокон, то есть к внутренней фильтрующей поверхности (ВФП), то перепад давления направлен в противоположном направлении, а пермеат отводится из межволоконного пространства. В тупиковых фильтрах исходная смесь очищается и выходит из фильтра только как пермеат, при этом все задержанные мембранной вещества остаются внутри фильтра.

Факторы, влияющие на эффективность и производительность ПВ фильтров, можно разделить на три категории: (а) общие параметры процесса (давление, скорость потока на входе в фильтр), (б) параметры разделяемой смеси (вязкость, температура, рН, концентрация, размер задерживаемых веществ, их природа, электрокинетические потенциалы, коэффициент диффузии), и (в) свойства и параметры полупроницаемых мембран (размер пор и их распределение по размерам, адсорбционные свойства материала мембраны, толщина стенок и длина волокон) [1, 4, 39, 86, 134].

Как и для всех УФ и МФ мембран [4, 39, 134], проницаемость ПВ мембран по чистой воде увеличивается линейно с ростом давления, максимальное значение которого для УФ и МФ волокон обычно не превышает 0.2 МПа. При дальнейшем увеличении давления наблюдается усадка материала мембраны и ее необратимая механическая деформация, вызывающая резкий рост гидравлического сопротивления или частичный разрыв. Практически линейный характер зависимости проницаемости от давления наблюдается и при разделении смесей с низким осмотическим давлением до тех пор, пока скорость пермеата не достигает значения критического потока – потока, при котором начинается образование осадка. Дальнейший подъем давления приводит к росту слоя осадка, увеличивающего общее гидравлическое сопротивление потоку пермеата, вследствие чего рост проницаемости замедляется и практически

прекращается по достижению так называемого значения предельного потока [105, 23, 47].

Скорость потока смеси на входе в проточный ПВ фильтр [4, 39, 74, 85, 134, 136] оказывает заметное влияние на производительность фильтра. В ПВ фильтрах с ВФП скорость разделяемой смеси во внутренних каналах волокон обычно поддерживают в диапазоне от 0.5 до 3.0 м/с для того, чтобы препятствовать образованию значительного слоя осадка. Такая высокая скорость приводит, как правило, к заметным потерям давления вследствие жидкостного трения, ослаблению механической прочности фильтрующей поверхности и повышению температуры. Выбор значения продольной скорости в каналах волокон представляет собой очень сложную оптимизационную задачу, требующую одновременного решения уравнений массопереноса и движения жидкости при изменении площади поперечного сечения канала из-за образования осадка [74, 85, 136]. По-видимому, в ближайшие годы ее решение не представляется возможным. Скорость потока смеси в тупиковых ПВ фильтрах с НФП определяется скоростью потока пермеата, в связи с чем она на несколько порядков меньше, чем в проточных аппаратах. Соответственно, аппараты тупикового типа работают в условиях интенсивного осадкообразования, где функция потока смеси, в основном, сводится к транспортировке невыпавших в осадок частиц и макромолекул от наружного полого волокна к полым волокнам, расположенным в объеме аппарата. Тупиковые ПВ фильтры с ВФП практически не применяются, так как их тонкие внутренние каналы практически сразу полностью забиваются осадком.

Влияние на работу ПВ фильтров вязкости, температуры, рН, концентрации, размера задерживаемых веществ, их природы, электрокинетических потенциалов и коэффициента диффузии следует общим закономерностям поведения процессов ультрафильтрации и микрофильтрации [1, 4, 26, 39, 42, 82, 86, 111, 134]. С ростом вязкости проницаемость мембран падает, а с увеличением температуры она заметно

растет [4, 39, 134]. Однако, повышение температуры может приводить к необратимым изменениям в структуре полимерных мембран и потери их селективных свойств. Рост коэффициента диффузии приводит к снижению концентрационной поляризации (скапливанию не проходящих через мембрану веществ в объеме непосредственно у ее поверхности) и увеличению потока пермеата.

Рост рН, как правило, сопровождается увеличением потока пермеата для проточных аппаратов, на выходе которых получают поток пермеата и ретентата (концентрированного раствора) [26, 42]. На поведение потока пермеата сильное влияние оказывают значения и знак электрокинетических потенциалов поверхности мембраны и взвешенных частиц, также как и электронная сила раствора, несущего взвешенные частицы. Увеличение молярной концентрации электролита, как правило, приводит к падению проницаемости. Одноименный знак заряда на поверхности частиц и мембране затрудняет адсорбцию частиц на мембране и, следовательно, рост слоя осадка, что может способствовать увеличению потока пермеата. Противоположный же заряд увеличивает адсорбцию, что приводит к росту осадка и снижению потока очищенного раствора. Рост концентрации взвешенных (или коллоидных) частиц в исходной смеси ведет к более сильному росту осадка и снижению производительности фильтра. Размер взвешенных частиц оказывает влияние на процесс осадкообразования, во-первых, в части соотношения потоков адсорбируемых и десорбируемых частиц и уноса последних из фильтра. Во-вторых, он влияет на формирование структуры осадка – рыхлая или плотная – и через гидравлическое сопротивление слоя осадка может снижать или увеличивать скорость потока пермеата [56]. Как правило, частицы с меньшим размером (десятки нанометров) приводят к более низким значениям проницаемости, чем более крупные частицы (размером сотни и тысячи нанометров).

На эффективность и производительность процессов ультрафильтрации и микрофильтрации в ПВ фильтрах сильное влияние оказывает размер пор

мембраны и их распределение по размерам, адсорбционные свойства материала мембраны и толщина стенок и длина волокон [13, 24, 25, 37, 38, 39, 43, 49, 55, 61, 62, 65, 79, 80, 96, 109, 134]. Чем больше размер пор мембраны, тем ниже ее гидравлическое сопротивление, а следовательно и выше ее проницаемость. Последняя растет с увеличением коэффициента, и следовательно диаметра, "отсечки" – величины, определяющей селективность мембраны как функцию размера задерживаемых частиц. Полимерные мембраны имеют распределение пор по размерам, приближающееся к логнормальному [39, 134]. В общем случае, частицы адсорбируются как на наружной поверхности мембраны, так и на внутренней поверхности пор. Поэтому часть пор, наиболее крупных, в начале процесса может не отсекают частицы у поверхности мембран, а адсорбировать их на своей внутренней поверхности. Этот осадок адсорбированных частиц уменьшает диаметр свободного сечения поры до тех пор, пока она не становится абсолютно селективной, т.е. начинает отсекают все новые частицы. Более мелкие поры либо не пропускают частицы совсем или пропускают их частично, либо устье пор закупоривается частицами и они становятся непроницаемыми для смеси. Вокруг селективных пор выпадает осадок из задержанных частиц. Понятно, что соотношение между этими четырьмя механизмами и вызванными ими гидравлическими сопротивлениями коренным образом влияет на величину скорости потока пермеата [59, 60].

На адсорбцию частиц на поверхности мембраны и внутри пор влияют ее электрокинетический потенциал, развитость поверхности, форма пор. В [43] было показано, что наименьшей адсорбционной способностью и, следовательно, способностью к загрязнению обладают ацетатцеллюлозные и полиакрилонитриловые мембраны, тогда как полиэфирсульфоновые и поливинилиденфторидовые показывают наивысшую склонность к загрязнению. Сравнение трех профилей устья поры – округленной, прямоугольной, острым выступом – продемонстрировало, что профиль в

виде острого выступа лучше с точки зрения селективности, тогда как округленный позволяет получить более высокую критическую (до начала осадкообразования) скорость [25]. Условия, при которых можно предотвратить закупорку устья поры частицей, изучались в [24], получено соответствующее уравнение, включающее дзета–потенциалы частицы, мембраны, ионную силу раствора и геометрию поры.

В [30] было исследовано влияние свойств осадка, давления и параметров полых волокон на падение проницаемости во время процесса микрофльтрации в ПВ фильтрах с ВФП. Была разработана модель как для несжимаемого, так и сжимаемого осадков, которая указала на присутствие сильных локальных потоков, отсутствующих при разделении через плоские мембраны. Вместе с градиентами трансмембранного давления эти локальные потоки приводили к неравномерному росту слоя осадка и неравномерному профилю сопротивления осадка. Показано, что в случае умеренной сжимаемости осадка, развитие профиля скорости потока начинается с равномерного потока у открытого конца волокна, который движется к центру волокна по мере падения проницаемости. В случае сильной сжимаемости осадка поведение похоже, только вместо равномерного потока локализованная зона движется к центру полого волокна. Однако после значительного падения проницаемости в обоих случаях устанавливается равномерный рост слоя осадка. Еще одним важным результатом явилось то, что эти механизмы падения проницаемости также зависят от отношения длины волокна к его диаметру и проницаемости волокна. Влияние аксиальных параметров на образование осадка было исследовано в [31]. Авторы рассмотрели влияние только проницаемости мембраны, длины и диаметра полого волокна в случае, когда аксиальные параметры оказывали доминирующее влияние. Исследование показало, что процесс осадкообразования может быть разделен на три стадии. На первой стадии, когда осадок только начинает образовываться, длина и поверхность полого волокна практически не оказывают влияния на скорость осадкообразования.

На второй стадии, скорость осадкообразования меньше для длинных волокон. И, наконец, на третьей стадии процесс образования осадка зависит только от площади поверхности мембраны (аксиальный профиль уже развит). Были рассчитаны оптимальные значения длины и диаметра полого волокна, а также показано, что большие длины и малые диаметры полых волокон уменьшают проницаемость на единицу площади.

Из вышеприведенного обзора можно сделать вывод, что наиболее важными задачами в построении теории работы УФ и МФ ПВ фильтров являются механизмы образования осадка на поверхности мембран и внутри их пор, учет распределения пор мембраны по размерам и механизм адсорбции частиц к поверхности мембраны. Влияние остальных параметров, рассмотренных выше, либо уже достаточно хорошо изучено в связи с общим характером этих закономерностей для всех типов УФ и МФ аппаратов, либо достаточно просто определяется экспериментальным путем.

Областями применения УФ и МФ ПВ фильтров являются процессы очистки и разделения смесей, содержащих взвешенные частицы, макромолекулы, вирусы и т.п., размерами от десятков нанометров до нескольких микрон [39, 134]. Следует отметить, что проточные ПВ фильтры с ВФП практически не могут быть использованы для разделения биологических смесей, молекулярная структура компонентов которых погибает при повышенных значениях касательных напряжений. К ним в первую очередь относятся растворы протеинов и белков. По потреблению энергии и капитальным затратам эти фильтры подобны плоскокамерным и трубчатым аппаратам, уступая зачастую последним в простоте конструкции и обслуживания. Поэтому их использование в системах очистки поверхностных и сточных вод далеко не всегда является экономически целесообразным [53, 92, 132].

Тупиковые ПВ фильтры с НФП выглядят намного привлекательнее с точки зрения потребления энергии и простоты промывки и обслуживания [92]. Особенно это важно в свете того, что они могут быть интегрированы в

бескорпусном варианте в биореакторные установки [32, 34, 132]. Последние имеют неоспоримые экологические преимущества по отношению к традиционным системам очистки воды, основанным на применении большого количества химических реагентов и больших рабочих площадей и длительностей циклов очистки [48, 67, 93, 95, 117, 133]. Однако, их внедрение замедляется из-за достаточно сильного падения производительности мембран, работающих в тупиковом режиме. Ясно, что путь поиска эффективных технологических решений для их широкого применения – это изучение процесса осадкообразования в этих аппаратах.

## **1.2. Математическое описание процесса образования осадка на поверхности мембраны. Методы расчета процесса массопереноса в ультра- и микрофльтрационных полволоконных аппаратах и методики их технологического расчета**

Практически первой работой, положившей начало описанию процесса ультрафильтрации с образованием осадка на поверхности полупроницаемой мембраны, была статья Микаэlsa [84]. Он показал, что в отличие от обратного осмоса, где решающее влияние оказывает явление концентрационной поляризации (накопление задержанных веществ у поверхности полупроницаемой мембраны), в ультрафильтрации с образованием осадка решающее влияние на производительность процесса будет оказывать гидравлическое сопротивление осадка. Основными причинами этого является тот факт, что для большинства высокомолекулярных соединений осмотическое давление имеет низкое значение, а малые значения коэффициента диффузии способствуют очень быстрому достижению поверхностной концентрации, при которой происходит образование слоя осадка на поверхности мембраны [83].

Первыми моделями для описания процесса ультрафильтрации были пленочная [83] и конвективной диффузии [29], пришедшие из теории массопереноса в обратном осмосе [27, 112]. В пленочной теории

использовали уравнение проницаемости мембраны (поток пермеата прямо пропорционален движущей силе процесса – разности между гидравлическим перепадом давления через мембрану и перепадом осмотического давления) и решение одномерного стационарного уравнения диффузии в узком пограничном слое у поверхности мембраны. В последнее решение вводили коэффициент массоотдачи, зависящий от продольной координаты и рассчитываемый по критериальным уравнениям, заимствованным из теории теплопередачи. При этом до образования осадка концентрация на поверхности мембраны растет от значения концентрации на границе пограничного слоя до концентрации гелеобразования, а затем, после образования осадка, остается неизменной. Проницаемость же мембраны продолжает падать уже не из-за увеличения перепада осмотического давления, а за счет роста толщины осадка и, соответственно, его гидравлического сопротивления.

В моделях, основанных на теории нестационарной одно- и двухмерной конвективной диффузии и явлении концентрационной поляризации [8, 10, 46, 52, 63, 113, 114, 135], уравнение материального баланса диффузионного и конвективного потоков частиц у поверхности мембраны, направленных, соответственно, от и к ее поверхности, использовалось в качестве одного из граничных условий. Как и в пленочной модели, концентрация частиц на поверхности мембраны была переменной до образования осадка и постоянной после его образования. Полученные решения достаточно хорошо описывали процесс тупиковой ультрафильтрации в высокой ячейке с плоской мембраной для растворов нейтральных макромолекул с достаточно высоким коэффициентом диффузии, но во многих случаях занижали производительность проточного процесса [23]. Чтобы объяснить этот результат, был предложен ряд альтернативных теорий, построенных на воздействии касательных напряжений жидкости на движущиеся вместе с ней частицы (теория инерционной миграции от стенки, наведенной напряжениями гидродинамической конвекции, или наведенной

напряжениями за счет диффузии), разрушении осадка вследствие роста напряжений на его границе (модель размыва слоя, турбулентных всплесков), силе трения, адгезии частиц во впадинах профиля мембраны, обновлении поверхности, и поверхностном взаимодействии частиц [23, 105]. Проведенные оценки показали, что использование этих альтернативных моделей позволяет адекватно описать многие экспериментальные данные, полученные при значительных скоростях (0.5 – 3 м/с) жидкости над поверхностью мембраны. При меньших тангенциальных скоростях эффекты, описываемые этими моделями, практически отсутствуют.

В ПВ фильтрах с НФП значения скорости жидкости, обтекающей наружную поверхность полых волокон, не превышают 1 см/с. Проницаемость полволоконных мембран имеет порядок  $10^{-6} - 10^{-5}$  м/с, наружный диаметр волокна – порядка 1 мм и ниже. Учитывая сильно конфузурно–диффузурную геометрию межволоконного пространства и значение эквивалентной высоты этих каналов, составляющее около одного миллиметра, способствующих активному перемешиванию потока, характер массопереноса в таких фильтрах подобен узким каналам с турбулизаторами в рулонных обратноосмотических элементах. Расчеты, проведенные по уравнениям из [9, 57] со значением коэффициента диффузии для макромолекул порядка  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, показывают, что превышение поверхностной концентрации над концентрацией за пределами концентрационного пограничного слоя не превышает 9%. Естественно, что с учетом нелинейности линий тока для жидкости в межволоконном пространстве, реальное значение модуля концентрационной поляризации должно быть еще ниже. Таким образом, концентрационной поляризацией в ПВ фильтрах с НФП можно пренебречь, что практически исключает использование для описания процесса осадкообразования в этом типе фильтров моделей, описанных выше.

Подход, не построенный на явлении концентрационной поляризации, а рассматривающий процессы ультраfiltrации и микроfiltrации аналогично процессу традиционной filtration частиц через пористые перегородки [5], представлен во многих работах [11, 60, 64, 72, 78, 118, 120, 124], которые можно объединить под названием модели последовательных сопротивлений. Он 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 filtration с образованием осадка находят из допущения, что масса образовавшегося осадка прямо пропорциональна объему прошедшего пермеата. Увеличение гидравлического сопротивления мембраны может происходить за счет полного (одна пора одной частицей) или постепенного (одна пора многими частицами) закупоривания пор. Также возможно filtration промежуточного вида (между постепенным закупориванием пор и образованием осадка на поверхности мембраны), в котором интенсивность возрастания общего сопротивления по мере увеличения количества пермеата пропорциональна самому этому сопротивлению. Уравнение, описывающее эти все четыре механизма, имеет вид:

$$\frac{d^2t}{dQ^2} = \tilde{k} \left( \frac{dt}{dQ} \right)^n \quad (1.1)$$

где  $t$  – время filtration,  $Q$  – объем полученного пермеата. Значение показателя степени  $n$  отвечает за конкретную модель filtration: 0 для filtration с осадком на поверхности мембраны, 1 для промежуточного вида, 3/2 для постепенного закупоривания и 2 для закупоривания одной частицей.

Описание экспериментальных данных, полученных в тупиковых процессах ультраfiltrации с плоской мембраной, с помощью модели последовательных сопротивлений показало, что, как правило, хорошее

согласие теории и практики достигается лишь тогда, когда реальный процесс описывается сразу несколькими механизмами, действующими в параллель [60, 64, 72, 120]. Эти выводы были получены исходя из формы фильтрационной кривой, построенной в таких координатах, при которых данный механизм описывается прямой линией.

В [11] предложена модификация модели постепенного закупоривания пор, основанная на допущении о том, что частицы не могут осаждаться на стенке поры равномерно по ее длине. Основанием для такого допущения служит обеднение раствора по мере его движения от устья поры к ее концу. С учетом того, что во многих моделях захвата частиц поверхностью скорость захвата пропорциональна концентрации частиц в жидкости [121], это допущение выглядит вполне реалистичным. Таким образом, постепенное закупоривание поры мембраны может более активно происходить на входном участке поры и остановится в тот момент, когда пора станет абсолютно селективной. Учет отношения длины входного закупоривающегося участка поры ко всей ее длине в конечном уравнении процесса показал, что форма кривой фильтрования сильно зависит от этого параметра, и с помощью этой модели можно более гибко подойти к описанию экспериментальных данных. Также в [11] было показано, что сжимаемость осадка не оказывает значительного влияния на форму фильтрационных кривых, что подтверждает обоснованность применения моделей последовательных сопротивлений для обработки УФ и МФ экспериментальных данных.

Как следует из вышесказанного, параллельная работа нескольких механизмов теории последовательных сопротивлений требует учета распределения пор мембраны по размерам и изменения этого распределения в ходе процесса. В литературе представлен ряд работ по определению распределения пор мембран по размерам, например [39, 134], но учет этой характеристики при обработке экспериментальных данных с помощью модели последовательных сопротивлений был изучен лишь в одной работе

[13], где было показано, что определяющими параметрами являются средний размер пор и коэффициент отсечки.

Конструктивно, тупиковый ПВ фильтр с НФП представляет собой фильтр поверхностно–объемного действия. Концентрация частиц по мере движения смеси через фильтр обедняется за счет захвата частиц поверхностями волокон, расположенных ближе к входу. При этом за счет отвода пермеата через полые волокна скорость потока жидкости падает, уменьшаясь до нуля на выходе. Все это ставит под большое сомнение правомерность использования подходов теории последовательных сопротивлений, первоначально предложенных в 1930–х годах для описания поверхностной фильтрации при постоянной концентрации подходящего к непроницаемой поверхности коллекторов потока [23]. Ясно, что для адекватного описания процессов ультра– и микрофильтрации в ПВ фильтрах с НФП следует привлечь математический аппарат, описывающий работу фильтров объемного действия [121] и слоев адсорбента [76], учитывающий изменение концентрации частиц и потока жидкости в объеме фильтра.

Также очевидно из вышесказанного, что предложенные в теории последовательных сопротивлений механизмы захвата частиц не учитывают механизм захвата частиц за счет их адсорбции поверхностью мембраны, хотя в ряде работ экспериментально показано, что адсорбция может быть основным механизмом захвата частиц поверхностью мембраны [35, 40, 42, 51, 52, 65, 79, 88, 121].

Методики технологического расчета ПВ фильтров с НФП, представленные в литературе, например [93, 117], сводятся к тому, что проводится серия экспериментов на лабораторной или пилотной установке по снятию кинетических кривых при разных рабочих параметрах процесса разделения (давление, концентрация исходной смеси) и длительностях циклов мембранного разделения и обратной промывки, позволяющих практически полностью (до 90–98%) восстановить эффективность работы фильтров после обратной промывки. Данные этих испытаний обрабатывают

с помощью традиционных теорий полного, постепенного, промежуточного закупоривания и образования поверхностного осадка на основе допущения, что реальный объемно–поверхностный процесс в ПВ фильтрах с НФП с сильно изменяющимся профилем концентрации взвешенных частиц и толщины осадка можно описать с помощью этих моделей и постоянной концентрации, равной концентрации исходного раствора, по всей глубине фильтра в любой момент времени. Затем на основе полученных выводов о преобладающем механизме процесса подбирают оптимальное время обратной промывки для каждого давления и проводят выбор наиболее эффективного давления и соответственно требуемого количества модулей в промышленной установке, опираясь на стоимость капитальных и эксплуатационных затрат.

Следует отметить, что принятие вышеупомянутого допущения о постоянстве концентрации частиц по глубине фильтра приводит к тому, что такой подход не позволяет адекватно описать временную зависимость производительности фильтров от рабочего давления, или временную зависимость подъема давления при постоянной производительности во всем диапазоне начальных значений давления, также как и зависимость от концентрации исходного раствора. Поэтому, как правило, для описания реальных кривых используют линейную или экспоненциальную функции, очень грубо аппроксимирующих форму экспериментальных кривых. При этом достоверность заключений о сжимаемости осадка выглядит сомнительной, так как полученные значения коэффициентов сжимаемости могут лишь отражать неадекватность использованной теории природе процесса разделения в фильтре. Ни одна из существующих методик не отражает объемно–поверхностный характер процесса в этих фильтрах и не рассматривает возможность образования осадка в результате адсорбции частиц на поверхности мембран. В то же время хорошо известно [51, 76, 121], что оба эти фактора имеют первостепенное значение в теории массопереноса в фильтрующих слоях и насадках объемных фильтров.

### 1.3. Захват частиц поверхностью коллекторов в объемных фильтрах

Фильтрационные теории, описывающие захват частиц в объемных фильтрах с неподвижным слоем можно разделить на два основных типа: феноменологический (макроскопический) и фундаментальный (микроскопический) [51, 121]. Феноменологический подход основывается на описании изменения концентрации частиц при течении смеси через фильтр. Для нахождения скорости захвата частиц используют уравнение, выражающее закон сохранения массы, и уравнение для скорости движения суспензии:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tilde{\theta}} + U \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = 0, \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tilde{\theta}} = \lambda U \tilde{C} \quad (1.3)$$

и скорректированное время :

$$\tilde{\theta} = t - \int_0^z \frac{dz}{U / \varepsilon_b}. \quad (1.4)$$

Здесь  $\sigma$  – удельная концентрация осадка (объем осадка, отнесенный к единице объема зернистого слоя),  $\tilde{C}$  – концентрация частиц в суспензии,  $z$  – аксиальная координата,  $U$  – скорость движения суспензии (функция только времени фильтрации),  $\varepsilon_b$  – пористость зернистого слоя, а  $\lambda$  – коэффициент фильтра. При записи этих уравнений пренебрегли дисперсией ввиду ее малости при фильтрации суспензии. Для первоначально чистого фильтра начальные и граничные условия имеют вид:

$$\tilde{C} = 0, \quad \sigma = 0, \quad \text{при } z \geq 0, \quad \tilde{\theta} \leq 0 \quad (1.5)$$

$$\tilde{C} = \tilde{C}_0, \quad \text{при } z = 0, \quad \tilde{\theta} > 0 \quad (1.6)$$

где  $\tilde{C}_0$  – концентрация частиц в суспензии на входе в фильтр. Коэффициент  $\lambda$  был введен как коэффициент пропорциональности в уравнении,

описывающем часто наблюдаемый экспериментально экспоненциальный профиль концентрации в фильтре:

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = -\lambda \tilde{C}. \quad (1.7)$$

С учетом того, что частицы могут отрываться от поверхности и возвращаться в поток, в уравнение (1.3) добавляют член, выражающий собой поток частиц, возвращающихся во взвешенное состояние, который пропорционален удельной концентрации осадка:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \lambda U \tilde{C} - a_p \sigma, \quad (1.8)$$

где  $a_p$  – коэффициент возврата частиц в поток. Выражения для  $\lambda$  и  $a_p$  подбирают произвольно, выражая их как функции удельной концентрации осадка и находя значения коэффициентов в этих выражениях эмпирическим путем. Понятно, что когда  $\lambda$  растет, способность фильтра захватывать частицы выше; когда  $\lambda$  падает, эта способность падает. С ростом  $a_p$  способность фильтра захватывать частицы падает. Как правило, из-за весьма сложных зависимостей  $\lambda$  и  $a_p$  от удельной концентрации осадка, решение уравнения фильтрации получают численным путем.

В случае, когда за захват и отрыв частиц на поверхности коллектора отвечает адсорбционно–десорбционный механизм, уравнение (1.8) принимает вид [76]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = \beta \tilde{C} - \alpha \sigma, \quad (1.9)$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  – коэффициенты, соответственно, адсорбции и десорбции частиц. В случае, когда коэффициенты адсорбции и десорбции являются постоянными, задача имеет решение, выраженное с помощью специальных функций [76]. Это решение широко используется при анализе процессов адсорбции и хроматографии в зернистых слоях адсорбентов.

Микроскопический подход [21, 51, 122, 123] представляет неподвижный зернистый слой в виде группы единичных коллекторов с определенной конфигурацией и геометрией. Поле скоростей жидкости описывают аналитически с помощью теории движения жидкости с низкими значениями числа Рейнольдса, а форму одиночного коллектора принимают в виде цилиндра, сферы и т.п. Эффективность захвата одиночного коллектора обозначают символом  $\eta$  и определяют ее как отношение суммарной скорости захвата частиц к скорости конвективного потока частиц, направляющегося к поверхности этого коллектора. Для отдельного сферического коллектора эффективность захвата записали в виде:

$$\eta = \frac{I}{U\tilde{C}_0\pi a_c^2}, \quad (1.10)$$

где  $I$  – реальная скорость захвата частиц на коллекторе с радиусом  $a_c$ . Рассматривая фильтр как множество коллекторов с одинаковой эффективностью захвата и интегрируя уравнение дифференциального баланса массы по всей глубине фильтра, определяют общую задерживающую способность фильтра. Например, для фильтра с неподвижным слоем сферических коллекторов получили:

$$\ln(\tilde{C}/\tilde{C}_0) = -\frac{3(1-\varepsilon_b)\eta L}{4a_c}, \quad (1.11)$$

где  $L$  – это глубина зернистого слоя в фильтре. Задерживающую способность фильтра выражают как  $(1 - \tilde{C}/\tilde{C}_0)$ . В [121] было показано, что эффективность захвата одиночного коллектора связана с коэффициентом фильтра соотношением:

$$\lambda = \frac{3(1-\varepsilon_b)}{4a_c}\eta. \quad (1.12)$$

Здесь член  $3(1-\varepsilon_b)/4a_c$  может рассматриваться как эффективное число сферических коллекторов на единицу глубины фильтрующего слоя.

Целью микроскопического подхода является нахождение суммарной скорости захвата и соответствующей  $\eta$  для единичного коллектора из микроскопических теорий. Основой этих теорий является стационарное уравнение конвективной диффузии вблизи коллектора определенной геометрической формы:

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}\tilde{C}) = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla \tilde{C}) - \nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{F}}{kT} \tilde{C} \right), \quad (1.13)$$

где  $\mathbf{u}$  – вектор скорости частиц,  $\mathbf{F}$  – вектор внешних сил,  $\mathbf{D}$  – тензор диффузии частиц,  $k$  – константа Больцмана и  $T$  – температура.

Задача (1.13), а соответственно и суммарная скорость захвата, в большинстве практических случаев имеет только численное решение. Основной внешней силой, определяющей непосредственную адсорбцию частиц субмикронного размера на поверхности коллектора, обычно является поверхностная сила взаимодействий. Поэтому параметр  $\eta$  для данных частиц представляется как отношение скорости захвата в присутствии коллоидных поверхностных сил к скорости захвата, когда последние силы не учитываются. Потенциал поверхностных сил часто представляется в виде парного потенциала, записываемого как сумма потенциала отталкивания Борна, потенциала притяжения Ван–дер–Ваальса, а также потенциала взаимодействия двойного электрического слоя [51].

Для получения приближенных аналитических выражений для скорости захвата частиц принято отдельно рассматривать случаи, когда в поверхностном двойном слое преобладают притягивающие и отталкивающие взаимодействия. В случае притягивающих взаимодействий численное решение является единственным доступным методом [51]. Однако в случае сильных отталкивающих взаимодействий были получены приближенные выражения, объединенные как тип под названием аппроксимация для пограничного слоя поверхностных сил (АПСЛС) [22, 45, 51, 97 – 102, 106 – 108, 116].

Основная идея АПСПС состоит в разделении зоны действия конвективно–диффузионного уравнения (1.13) на две граничащие области. В первой области преобладают поверхностные силы взаимодействия и броуновская диффузия, в то время как конвективная составляющая пренебрежимо мала. Во второй области рассматривают уравнение конвективной диффузии без учета поверхностных сил, используя решение для первой области в качестве граничного условия для диффузионного потока.

Основываясь на стохастической теории броуновского движения, разработанной Смолуховским, в случае, когда потенциал поверхностной силы имеет высокий максимум, сила инерции частиц мала, пограничный слой поверхностных сил мал по сравнению с пограничным диффузионным слоем, для первой области уравнение броуновской диффузии может быть заменено его квазистационарным приближением [15, 106], записываемым как

$$\frac{\partial}{\partial h} \left( D(h) \frac{\partial \tilde{C}}{\partial h} + \frac{D(h)}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial h} \tilde{C} \right) = 0, \quad (1.14)$$

где  $h$  – расстояние между поверхностями коллектора и частицы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\Phi$  – потенциал поверхностных сил взаимодействия.

Интегрируя уравнение (1.14) по толщине пограничного слоя получают аналитические выражения для коэффициентов адсорбции (и пептизации в случае обратимой адсорбции), выражающие собой пропорциональность скорости прироста адсорбированных частиц к концентрации на границе между первой и второй областями (или удельной концентрации адсорбированных частиц в случае пептизации). Таким образом влияние поверхностных сил может быть представлено в виде уравнения поверхностной реакции первого порядка с известными аналитическими выражениями для коэффициентов адсорбции и пептизации, которое и используется как граничное условие для диффузионного потока во второй области. Используя АПСПС, был получен ряд аналитических выражений для

скорости захвата коллоидных частиц коллекторами различной геометрической формы [22, 98, 102, 108, 116].

Сравнения теоретических решений для притягивающих и отталкивающих взаимодействий в двойных слоях с экспериментальными данными показали, что хотя теория хорошо описывает эксперименты в случае разноименно заряженных поверхностей, она дает лишь общие качественные оценки в случае одноименно заряженных поверхностей [51]. Поэтому в последнем случае параметр  $\eta$  часто выражают как произведение эмпирического коэффициента эффективности захвата  $a_0$  и эффективности одиночного коллектора  $\eta_0$ , определяемой на основе конвективно-диффузионного уравнения без учета поверхностных сил взаимодействия. В некоторых ситуациях эффективность одиночного коллектора выражают как сумму трех эффективностей, вызванных диффузией, силой тяжести и перехватом [122].

На стыке феноменологической и микроскопической теорий был предложен подход, базирующийся на уравнении дифференциального массового баланса (1.2) и уравнении скорости для обратимой адсорбции (1.9), где коэффициенты адсорбции  $\beta$  и пептизации  $\alpha$  были рассчитаны используя идею, подобную АПСПС [12]. Однако, в этом случае данные коэффициенты были рассчитаны не для единичных коллекторов определенной геометрической формы, как в случае микроскопических теорий, а для всей захватывающей поверхности фильтра, фактически приводя к уже упомянутой задаче, исследованной в [76], с известными аналитическими выражениями для  $\beta$  и  $\alpha$ .

Экспериментальные исследования показали, что ультрафильтрация ряда смесей относится к случаю отталкивающих взаимодействий в двойном электрическом слое [119]. Согласно еще одному исследованию, сопротивление адсорбционного слоя может являться линейной функцией концентрации частиц у поверхности мембраны [91]. Оба эти факта

указывают на возможность применения АПСПС и его поверхностной вариации [12] и для проницаемых коллекторов, какими являются полые волокна. В связи с этим представляет интерес обобщить АПСПС для случая проницаемой поверхности, что позволит получить некоторые качественные оценки для скорости адсорбции, а соответственно и скорости образования осадка, при ультра- и микрофильтрации в ПВ фильтрах.

#### **1.4. Влияние размера пор мембраны на процесс осадкообразования и скорость фильтрации**

Процессы ультра- и микрофильтрации представляют собой сложный нестационарный процесс, включающий одновременно протекающие подпроцессы полного закупоривания пор, постепенного закупоривания, образования "начального" слоя осадка (подслоя), образования основного слоя осадка и т.п. [13, 39, 134]. При этом вклад каждого подпроцесса в общий фильтрационный процесс определяется порами, размер которых ответственен за протекание данного подпроцесса. Например, кинетические кривые для фильтрования с закупориванием пор по форме сильно отличаются от кривых для фильтрования с образованием осадка [11, 39, 134]. При этом даже в случае протекания одного процесса с постепенным закупориванием пор возможны различные формы кинетической кривой в зависимости от профиля осадка частиц внутри пор [7, 11, 19]. Важность правильной интерпретации полученных экспериментальных кинетических кривых определяется тем, что на их основе делаются выводы об основных механизмах и определяющих параметрах технологического процесса. Понятно, что форму кинетической кривой такого комбинированного процесса нельзя интерпретировать так, будто подпроцессы идут не параллельно, а только последовательно, что, к сожалению, иногда имеет место [127]. Правильная оценка вклада различных групп пор мембраны в процесс фильтрации возможна лишь на базе

математической модели, опирающейся на реальное распределение пор мембраны по размерам.

Экспериментальному и теоретическому изучению распределения пор мембран по размерам посвящено немало работ [39, 49, 77, 81, 89, 96, 109, 134, 137]. Измерение кривых распределения пор мембран по размерам проводили с помощью различных методов, таких как метод точки пузыря, вытеснения жидкости, пофракционное задержание неионогенных и заряженных макромолекул и т.п. Анализ полученных данных показал, что большинство полимерных мембран имеют распределение пор по размерам, близкое к логнормальному:

$$f(d_n) = \frac{A_1}{d_n \hat{\sigma} (2\pi)^{0.5}} \exp \left[ -\frac{1}{2(\hat{\sigma})^2} \ln^2 \left( \frac{d_n}{\hat{m}} \right) \right], \quad (1.15)$$

где  $d_n$  – диаметр поры,  $A_1$  – нормировочный коэффициент,  $\hat{m}$  и  $\hat{\sigma}$  – соответственно, медиана и стандартное отклонение логнормальной функции плотности  $f$ .

Обобщенные кривые плотности логнормального распределения пор по размерам для УФ и МФ мембран показаны на Рис. 1.5 [134]. Видно, что значения  $\hat{m}$  для микрофильтрации почти на два порядка больше, чем для ультрафильтрации. При этом значения ширины обоих распределений практически равны:  $\hat{\sigma}$  равна 0.8.

Такой характер распределения пор по размерам подразумевает, что более мелкие поры с момента начала процесса могут не пропускать частицы и макромолекулы. Следовательно, в их окрестности будет идти фильтрование с образованием осадка или полное закупоривание этих пор. Более крупные поры будут постепенно закупориваться до тех пор, пока не станут абсолютно селективными и не перейдут в разряд более мелких. "Состязание" этих процессов и должно определить конечную форму общей кинетической

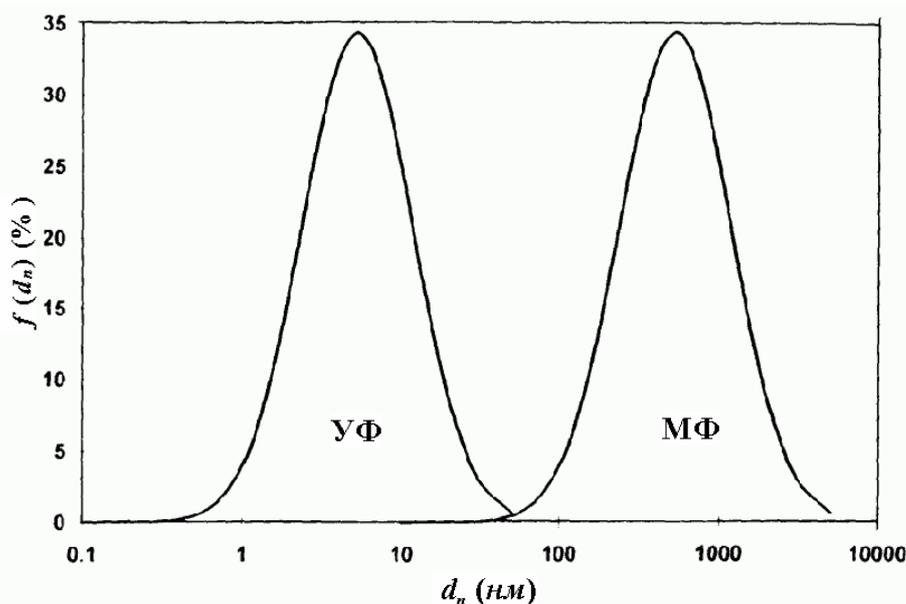


Рис. 1.5. Кривые плотности логнормального распределения пор по размерам для УФ и МФ [134, с. 181]

кривой процесса. Ясно, что эта качественная картина требует математического описания, на основе которого будет построена кинетическая кривая процесса фильтрации и проанализирована ее форма.

В [13] был исследован процесс микрофильтрации, в котором происходят параллельные процессы полного и постепенного закупоривания и поверхностного осадкообразования, причем мембрана имела логнормальное распределение пор по размерам. Наиболее значимыми были выводы о том, что (1) при формировании мембран нужно стремиться к тому, чтобы пропорция пор в общем распределении, имеющих размер меньше диаметра отсечки, была минимальной и практически не влияла на общую производительность. (2) Средний размер пор фильтра и коэффициент отсечки определяют производительность и объем полученного очищенного продукта, тогда как другие параметры распределения оказывают незначительное влияние на ход кинетических кривых. Расчеты по предложенной модели позволили успешно описать экспериментальные данные для нескольких типов микрофильтров поверхностного и объемного действия. Несмотря на, в основном, достаточно реалистичные допущения, принятые в работе [13], она

не учитывает неравномерный характер толщины профиля осадка внутри пор на стадии постепенного закупоривания. В то же время учет неравномерности по толщине может значительно сократить время перехода к режиму поверхностного осадкообразования по достижению диаметра отсечки на входе в пору, а не по всей ее длине, как в [13].

### **1.5. Выводы и постановка задачи исследования**

По результатам литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. До настоящего времени не разработана физико–математическая модель процессов ультра– и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП, учитывающая объемно–поверхностный характер процесса разделения в фильтрах, т.е. изменение в пространстве и времени профилей концентрации взвешенных частиц и толщины осадка на полуволоконных мембранах. Это не позволяет адекватно описать процесс разделения в аппаратах этого типа.

2. До настоящего времени не предложен и не исследован АП механизм осадкообразования в ПВ фильтрах с НФП, также как отсутствуют работы, посвященные исследованию зависимости коэффициентов адсорбции и пептизации от скорости проницаемости через полуволоконные мембраны.

3. В литературе отсутствуют работы, исследующие влияние на производительность ПВ фильтров с НФП среднего размера пор мембраны и коэффициента отсечки для случая, когда постепенное закупоривание поры до диаметра отсечки происходит преимущественно на начальном участке длины поры. В то же время отсутствие таких исследований не позволяет правильно оценить время перехода от постепенного закупоривания пор к процессу поверхностного осадкообразования.

4. Отсутствие простых и адекватных методов и формул для описания процессов ультра– и микрофльтрации в ПВ фильтрах с НФП значительно снижает достоверность методик технологического расчета этих фильтров и

приводит к значительным объемам экспериментальных исследований на стадиях испытания лабораторных и пилотных установок.

5. До настоящего момента не исследована возможность организации процесса разделения в этих фильтрах так, чтобы очищенный продукт содержал не только пермеат, но и фильтрат, образованный в результате захвата частиц поверхностью полых волокон. Положительный результат такого исследования мог бы кардинально ускорить внедрение этих фильтров для очистки сточных вод.

В связи с этим в данной работе ставятся следующие задачи:

–разработать физико–математическую модель процесса осадкообразования, учитывающую убыль потока разделяемой жидкости в ПВ фильтре с НФП за счет отвода пермеата и пространственно–временное изменение профиля концентрации частиц в фильтре, и провести ее верификацию с помощью имеющихся экспериментальных данных;

–в рамках разработанной математической модели исследовать влияние на производительность ПВ фильтра с НФП двух механизмов осадкообразования: (а) конвективного (традиционного), при котором рост удельной массы осадка равен произведению локальной скорости отвода пермеата и локальной концентрации взвешенных частиц, и (б) адсорбционно–пептизационного;

–исследовать зависимость коэффициентов адсорбции и пептизации от скорости проницаемости через полуволоконные мембраны и влияние этих коэффициентов на производительность ПВ фильтров с НФП;

–изучить влияние на производительность ПВ фильтров с НФП среднего размера пор мембраны и коэффициента отсечки для случая, когда постепенное закупоривание поры до диаметра отсечки происходит преимущественно на начальном участке длины поры;

–получить простые инженерные формулы для расчета производительности ПВ фильтров с НФП и предложить методику их технологического расчета на основе этих формул;

–разработать такую технологическую схему реализации процесса разделения в ПВ фильтрах с НФП, в которой очищенный продукт включал бы не только пермеат, но и фильтрат, образованный в результате захвата частиц поверхностью полых волокон, и с помощью разработанной физико–математической модели провести оценку работоспособности и эффективности этого процесса.

## Глава 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Математическая модель для описания работы ультра– и микрофльтрационных полволоконных аппаратов

#### 2.1.1. Общая формулировка

Мембранный аппарат, в котором разделяемая смесь движется перпендикулярно наружной поверхности полупроницаемых волокон, в поперечном разрезе представляет собой схему движения потоков, имеющую много общего со схемой движения потоков в объемном фильтре (Рис. 2.1).

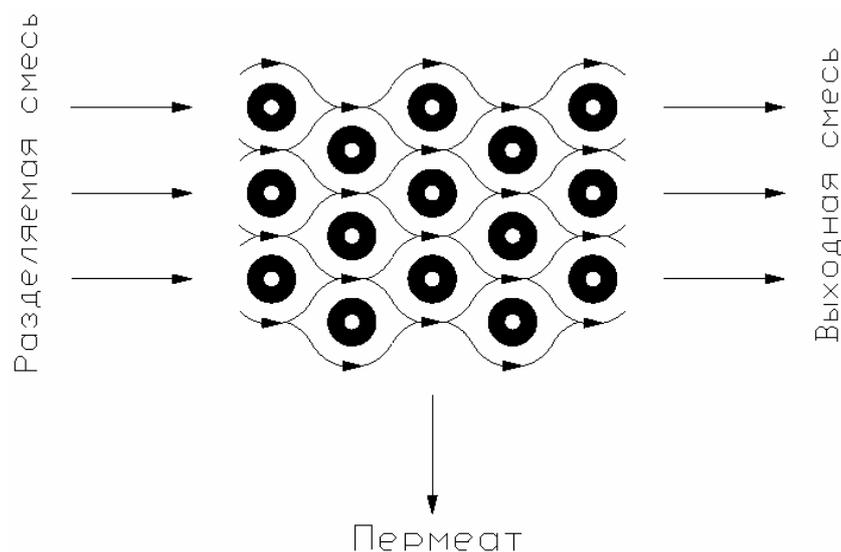


Рис. 2.1. Схема движения потоков в мембранном фильтре с наружной фильтрующей поверхностью

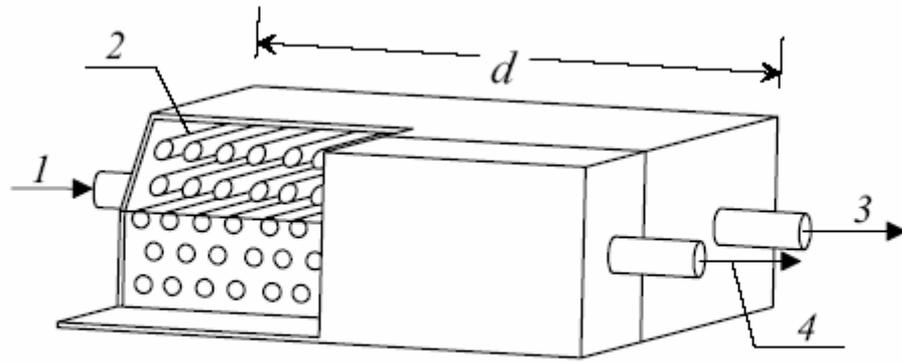
Разделяемая смесь обтекает волокна в плоскости, перпендикулярной их оси, при этом пермеат – практически полностью очищенная от частиц жидкость, прошедшая через пористые стенки волокон – отводится из внутренних каналов волокон. В общем случае, на выходе из аппарата может отбираться и поток смеси, представляющий разницу между входным потоком исходной смеси и пермеатом. Существенным отличием рассматриваемой схемы от схемы потоков в традиционном объемном фильтре, где поток жидкости в

межколлекторном пространстве остается постоянным по глубине фильтра, является уменьшение потока жидкости по глубине полволоконового фильтра за счет отвода пермеата, что может приводить к концентрированию смеси по мере удаления от входа в аппарат.

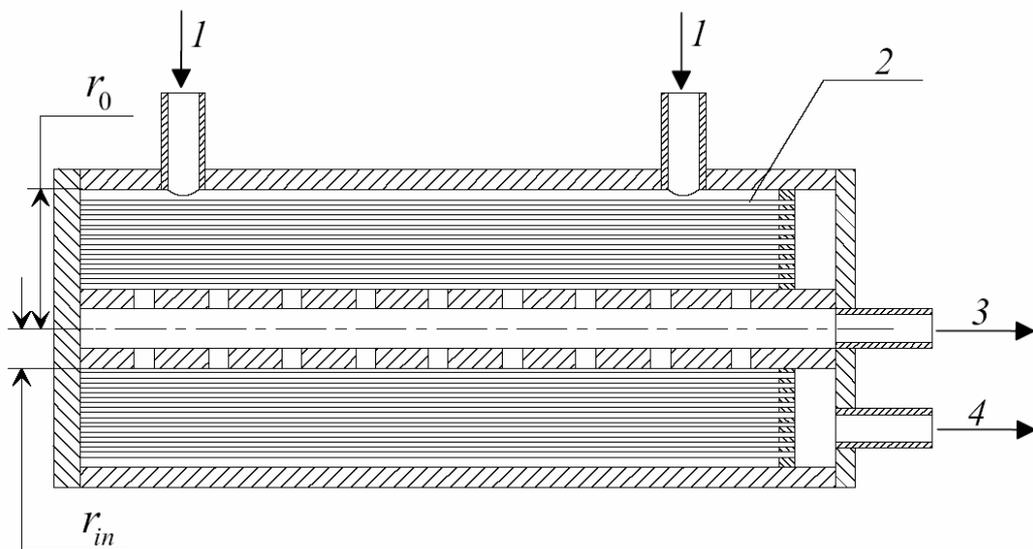
Как уже указывалось в предыдущей главе, в тупиковых ПВ фильтрах с НФП входной поток жидкости равен потоку пермеата. Взвешенные частицы, поступающие со входным потоком жидкости, остаются в аппарате как в виде осадка на поверхности полых волокон, так и в виде взвешенных частиц в межволоконном пространстве.

В предлагаемых в настоящей работе конструкциях проточного ПВ фильтра с НФП (Рис. 2.2) из аппарата отбирается как пермеат, так и фильтрат, образовавшийся в межволоконном пространстве вследствие захвата частиц поверхностью полых волокон. При этом фильтрат может отбираться лишь до того момента, когда его концентрация взвешенных частиц не достигнет максимально допустимого значения.

Физическая картина протекания процессов ультрафильтрации и микрофильтрации в ПВ фильтре с НФП может быть представлена следующим образом. Исходная смесь, содержащая взвешенные и/или коллоидные частицы, под действием давления начинает поступать на вход "чистого" (заполненного чистой водой) фильтра. Из фильтра начинается отвод пермеата, при этом частицы, принесенные потоком к поверхности мембран, могут образовать на поверхности мембран слой осадка. Фронт "грязной" (со взвешенными частицами) жидкости перемещается вглубь канала со скоростью, зависящей от величины проницаемости мембран и скорости ухода частиц в слой осадка. Понятно, что слой осадка сперва образуется на входном участке фильтра, снижая за счет своего гидравлического сопротивления производительность мембран на этом участке. На остальной же части фильтра осадка пока нет, и производительность остается такой же как и по чистой жидкости. Со временем фронт достигает конца фильтра, и вся поверхность полых волокон покрывается осадком, что может заметно снизить производительность аппарата.



(а)



(б)

Рис. 2.2. Проточные (а) прямоугольный и (б) радиальный полуволоконные фильтры с наружной фильтрующей поверхностью: 1 – исходная смесь, 2 – полые волокна, 3 – фильтрат, 4 – пермеат

Традиционный (чисто конвективный) механизм осадкообразования не предполагает наличия каких-либо сил, связывающих частицы с поверхностью мембраны. В этом случае все частицы, принесенные к поверхности мембран потоком, вызванным проницаемостью, переходят в слой осадка, из которого ни одна частица в межволоконный поток жидкости не возвращается.

Рассматриваемый в настоящей работе АП механизм базируется на многочисленных экспериментальных и теоретических исследованиях, например [42, 51, 70, 88], указывающих на то, что поверхностные взаимодействия и агрегация коллоидных частиц у поверхности мембраны являются основной причиной образования осадка. Согласно этим представлениям процесс осадкообразования у поверхности полупроницаемых мембран можно представить как адсорбцию частиц к мембранной поверхности с возможностью последующей их десорбции (пептизации). Основные положения этого подхода применительно к объемным фильтрам обсуждены в предыдущем разделе.

Из вышеизложенного видно, что математическое описание половолоконного фильтра с наружной фильтрующей поверхностью может быть построено на основе уравнений, применяемых для описания работы объемного фильтра, с учетом уменьшения потока жидкости в межволоконном пространстве за счет отвода пермеата внутрь полых волокон.

Сформулируем общую задачу для тупиковых и проточных ПВ фильтров. Будем рассматривать фильтрование разбавленной суспензии с постоянной плотностью и вязкостью. Концентрация суспензии на входе в аппарат и рабочая температура остаются постоянными. Пористые ПВ мембраны в фильтре обладают абсолютной задерживающей способностью по отношению к взвешенным частицам. Ввиду турбулизирующего эффекта структуры половолоконного пучка и малой высоты межволоконного канала пренебрегаем концентрационной поляризацией у поверхности мембран и принимаем допущение об идеальном перемешивании смеси в поперечном сечении. Последнее позволяет сформулировать одномерную нестационарную задачу.

Будем рассматривать два традиционных режима работы тупикового половолоконного аппарата: (1) с падающей производительностью при постоянном давлении и (2) с постоянной производительностью при растущем давлении. Кроме этого рассмотрим режим с постоянной производительностью

при постоянном давлении для проточного ПВ фильтра с НФП. Используем начальное условие, соответствующее "чистому" фильтру.

Для получения уравнения массового баланса, запишем общий дифференциальный закон сохранения массы [51]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (cV) = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.1)$$

где  $c$  – массовая концентрация частиц в растворе;  $s = \frac{4\varepsilon_h}{D_{ext}(1-\varepsilon_h)}$  – удельная наружная поверхность мембран, рассчитанная на единицу объема, занимаемого суспензией;  $\Gamma$  – удельная массовая концентрация осадка.

Сначала рассмотрим задачу для прямоугольного фильтра (Рис. 2.2a). В этом случае второй член в (2.1) принимает вид:

$$\nabla \cdot (cV) = \frac{\partial (cw)}{\partial z}, \quad (2.2)$$

где  $w$  – продольная скорость потока смеси через фильтр, усредненная по поперечному сечению межволоконного пространства.

Из уравнения неразрывности легко получить следующее выражение для  $w$ :

$$w = w_0 - \int_0^z G_p dz. \quad (2.3)$$

Здесь

$$G_p = sV_p, \quad (2.4)$$

$$V_p = \frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (2.5)$$

где  $\chi_1 = \frac{45(1-\theta)\mu V_0}{a^2 \theta^3 \rho_p P}$ ;  $w_0$  – скорость подачи исходной смеси, равная  $\int_0^d G_p dz$  в

случае тупикового фильтра и константе для проточного фильтра;  $d$  – глубина фильтра.

Выражения (2.4) и (2.5) были получены на основе формулы Кармана–Козени и уравнения, связывающего скорость пермеата с давлением через мембрану и гидравлическими сопротивлениями чистой мембраны и осадка [40, 121]. Скорость пермеата  $V_p$  выражается как объемный поток пермеата, отнесенный к единичной площади поверхности мембраны.

Рассмотрим два различных механизма для описания прироста массы осадка: «традиционный», при котором прирост массы осадка прямо пропорционален проницаемости мембраны и концентрации суспензии – уравнение (2.7), и адсорбционно–пептизационный, при котором прирост массы описывается с помощью линейного уравнения обратимой адсорбции – (2.8). В результате общая формулировка проблемы приобретает следующий вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(cw)}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma} c, \quad (2.7)$$

или

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma, \quad (2.8)$$

$$c = c_0, \quad \text{при } t > 0, z = 0; \quad (2.9)$$

$$c = 0, \Gamma = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0, \quad (2.10)$$

$$w = w_0 - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}. \quad (2.11)$$

Здесь  $\beta$  и  $\alpha$  – коэффициенты адсорбции и пептизации, соответственно. В общем случае оба эти коэффициенты могут зависеть от значения скорости пермеата  $V_p$ .

В случае постоянного давления искомой величиной является безразмерная производительность, задаваемая формулой

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}. \quad (2.12)$$

В случае постоянной производительности закон Дарси дает

$$\int_0^d V_p dz = P \int_0^d \frac{dz}{\mu(R_m + r_c \Gamma)} = \text{const}, \quad (2.13)$$

где  $R_m = \frac{P}{\mu V_0}$  – это сопротивление мембраны, а  $r_c = \frac{45(1-\theta)}{a^2 \theta^3 \rho_p}$  – удельное сопротивление осадка.

Отсюда легко получить искомую зависимость для роста давления

$$\frac{P}{P_0} = \left( \frac{1}{d} \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} \right)^{-1}, \quad (2.14)$$

где  $P_0 = \frac{\mu}{d} R_m \int_0^d V_p dz$ .

В случае проточного фильтра особый интерес также представляют концентрация взвешенных частиц в осветленном продукте и суммарная (пермеат + фильтрат) задерживающая способность фильтра. Концентрации взвешенных частиц в осветленном продукте (пермеат плюс фильтрат) и значения задерживающей способности фильтра могут быть найдены из следующих уравнений:

$$c_{pf} = \frac{c_0 w_0 - s \cdot \int_0^d \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dz - \int_0^d \frac{\partial c}{\partial t} dz}{w_0}, \quad (2.15)$$

$$R = 1 - \frac{c_{pf}}{c_0} \quad (2.16)$$

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

$$c'_{pf} = \frac{c_0 w_0 t - s \cdot \int_0^d \Gamma dz - \int_0^d c dz}{w_0 t}, \quad (2.17)$$

$$R' = 1 - \frac{c'_{pf}}{c_0} \quad (2.18)$$

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

Легко показать, что уравнения (2.6) – (2.11) будут справедливы и для описания работы радиальных фильтров (Рис. 2.2б). В этом случае дифференциальный закон сохранения массы имеет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rwc)}{\partial r} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.19)$$

где  $r$  – радиальная координата.

Запишем уравнение неразрывности для радиального фильтра:

$$\frac{dw}{dr} + \frac{w}{r} = G_p, \quad (2.20)$$

из которого получим следующее выражение для  $w$

$$w = \frac{w_0 r_0}{r} \left[ 1 - \frac{1}{w_0 r_0} \int_r^{r_0} G_p r dr \right]. \quad (2.21)$$

Тогда

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial (rwc)}{\partial r} = -\frac{w_0 r_0}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ c \left( 1 - \frac{1}{w_0 r_0} \int_r^{r_0} G_p r dr \right) \right]. \quad (2.22)$$

Введем новую переменную  $z_r = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}$ . Тогда

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial (rwc)}{\partial r} = w_0 \frac{\partial}{\partial z_r} \left[ c \left( 1 - \frac{1}{w_0} \int_0^{z_r} G_p dz_r \right) \right]. \quad (2.23)$$

Отсюда очевидно, что при переходе к переменной  $z_r$  конвективный член для радиального фильтра становится идентичным конвективному члену для прямоугольного фильтра. Так как это единственный член, в котором

присутствует координата, выражения для радиального фильтра становятся точно такими же, как и для прямоугольного фильтра, если мы примем, что

$$z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}, \quad d = \frac{r_0^2 - r_{in}^2}{2r_0}, \quad (2.24)$$

где  $z$  – это аксиальная координата прямоугольного фильтра, а  $d$  – его глубина. Это значит, что все наши расчеты для прямоугольного фильтра будут применимы и для радиального фильтра с  $z$  и  $d$ , определяемыми из (2.24).

Нахождение точных аналитических решений двух задач, сформулированных в уравнениях (2.6) – (2.11), не представляется возможным из-за сильной нелинейности задач. Поэтому в настоящей работе рассматриваются численные, приближенные и асимптотические решения.

## 2.1.2. Численные решения.

### 2.1.2.1 Тупиковый фильтр

#### *Традиционный механизм прироста массы осадка*

Для получения численного решения задачи (2.6) – (2.7), (2.9) – (2.11) запишем выражение (2.11) для тупикового фильтра и выразим  $c$  из (2.7):

$$w = w_0 - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} = sV_0 \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} = sV_0 \int_z^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (2.25)$$

$$c = \frac{1 + \chi_1 \Gamma}{V_0} \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (2.26)$$

Подставим полученные выражения в уравнение (2.6):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( (1 + \chi_1 \Gamma) \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \right) + sV_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( (1 + \chi_1 \Gamma) \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \times \int_z^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma} dz \right) = -sV_0 \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (2.27)$$

Тогда начальные и граничные условия (2.9) – (2.10) преобразуются к

$$\Gamma = \frac{1}{\chi_1} \left( \sqrt{1 + 2\chi_1 V_0 c_0 t} - 1 \right), \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (2.28)$$

$$\Gamma = 0, \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (2.29)$$

После перехода к безразмерному виду получаем

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( (1 + N_\chi \gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left( (1 + N_\chi \gamma) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times \int_Z^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \right) = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (2.30)$$

$$\gamma = \frac{1}{N_\chi} \left( \sqrt{1 + 2N_\chi \tau} - 1 \right), \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0; \quad (2.31)$$

$$\gamma = 0, \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0, \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0, \quad (2.32)$$

где

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

Введем новую функцию  $v = \int_Z^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}$ . Тогда задача сводится к решению

дифференциального уравнения

$$3 \left( \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 - \frac{\partial^3 v}{\partial \tau^2 \partial Z} \frac{\partial v}{\partial Z} + 3v \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} - v \frac{\partial^3 v}{\partial \tau \partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} = 0 \quad (2.33)$$

с начальными и граничными условиями

$$v(0, Z) = 1 - Z, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} = -\frac{1}{\sqrt{1 + 2N_\chi \tau}}, \quad v(\tau, 1) = 0. \quad (2.34)$$

Эта задача может быть решена с помощью неявного метода центральных конечных разностей, включенного в некоторые современные математические пакеты, например, Maple v.9.

В случае режима постоянного давления искомая зависимость (2.12) представляет собой функцию  $v$  в точке  $Z = 0$ . В случае постоянной производительности искомая зависимость (2.14) представляет собой функцию  $1/v$  в точке  $Z = 0$ .

*Адсорбционно–пептизационный механизм при постоянных коэффициентах  
адсорбции и пептизации*

Рассмотрим случай, когда коэффициенты адсорбции и пептизации не зависят от проницаемости. Для получения численного решения задачи (2.6), (2.8) – (2.11) запишем выражение (2.11) для тупикового фильтра и выразим  $c$  из (2.8):

$$w = w_0 - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} = sV_0 \int_0^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} - sV_0 \int_0^z \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma} = sV_0 \int_z^d \frac{dz}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (2.35)$$

$$c = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right). \quad (2.36)$$

Подставим полученные выражения в уравнение (2.6):

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + \alpha \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \int_z^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma} dz \right) = -s\beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t}. \quad (2.37)$$

Тогда начальные и граничные условия (2.9) – (2.10) преобразуются к

$$\Gamma = \frac{\beta c_0}{\alpha} (1 - \exp[-\alpha t]), \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (2.38)$$

$$\Gamma = 0, \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (2.39)$$

После перехода к безразмерному виду получаем

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + (1 + N_\alpha) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left( \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma \right) \times \int_Z^d \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \right) = 0, \quad (2.40)$$

$$\gamma(\tau, 0) = \frac{1 - \exp[-N_\alpha \tau]}{N_\alpha}, \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0; \quad (2.41)$$

$$\gamma(0, Z) = 0, \frac{\partial \gamma(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0, \quad (2.42)$$

где

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

Введем новую функцию  $v = \int \frac{dZ}{Z(1+N_\chi \gamma)}$ . Тогда задача сводится к решению

дифференциального уравнения

$$\begin{aligned}
 & -2v \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + v \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z \partial \tau^2} + N_\alpha v \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + \\
 & + \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + N_\alpha N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} - \\
 & - 2N_\beta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 - N_\alpha \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^3 - N_\alpha \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^4 = 0
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned}
 v(0, Z) &= 1 - Z, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \\
 \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} &= - \frac{1}{1 + \frac{N_\chi}{N_\alpha} (1 - \exp[-N_\alpha \tau])}, \quad v(\tau, 1) = 0.
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

Эта задача также может быть решена с помощью неявного метода центральных конечных разностей.

В случае постоянного давления искомая зависимость (2.12) представляет собой функцию  $v$  в точке  $Z = 0$ . В случае постоянной производительности искомая зависимость (2.14) представляет собой функцию  $1/v$  в точке  $Z = 0$ .

В случае необратимой адсорбции,  $N_\alpha = 0$ , задача (2.43) – (2.44) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & -2v \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + v \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z \partial \tau^2} + \\
 & + \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} - 2N_\beta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 = 0
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

с начальными и граничными условиями

$$v(0, Z) = 1 - Z, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} = - \frac{1}{1 + N_\chi \tau}, \quad v(\tau, 1) = 0. \tag{2.46}$$

### 2.1.2.2. Проточный фильтр

*Адсорбционно–пептизационный механизм при постоянных коэффициентах адсорбции и пептизации*

Рассмотрим случай, когда коэффициенты адсорбции и пептизации не зависят от проницаемости. Для получения численного решения задачи (2.6), (2.8) – (2.11) выразим  $c$  из (2.8):

$$c = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right). \quad (2.47)$$

Подставим (2.11) и (2.47) в уравнение (2.6):

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + (\alpha + s\beta) \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \left[ \frac{w_0}{sV_0} - \int_0^z \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma} dz \right] \right) = 0. \quad (2.48)$$

Начальные и граничные условия преобразуются к

$$\Gamma = \frac{\beta c_0}{\alpha} (1 - \exp[-\alpha t]), \quad \text{при } z = 0, t > 0; \quad (2.49)$$

$$\Gamma = 0, \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0. \quad (2.50)$$

После перехода к безразмерному виду получаем

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + (N_\alpha + 1) \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + \frac{1}{\xi N_\beta} \times \times \frac{\partial}{\partial Z} \left( \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} + N_\alpha \gamma \right) \times \left[ 1 - \xi \int_0^Z \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \right] \right) = 0, \quad (2.51)$$

$$\gamma = \frac{1 - \exp[-N_\alpha \tau]}{N_\alpha}, \quad \text{при } Z = 0, \tau > 0; \quad (2.52)$$

$$\gamma = 0, \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0, \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0, \quad (2.53)$$

где

$$\tau = s\beta t, Z = \frac{z}{d}, \gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma, N_\chi = \chi_1 \frac{c_0}{s}, N_\beta = \frac{\beta}{V_0}, N_\alpha = \frac{\alpha}{s\beta}, \xi = \frac{d s V_0}{w_0}.$$

Введем новую функцию  $v = \int_0^Z \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}$ . Тогда задача сводится к решению

дифференциального уравнения

$$\begin{aligned}
 & -2\xi N_\beta \left( \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 + \xi N_\beta \frac{\partial^3 v}{\partial Z \partial \tau^2} \frac{\partial v}{\partial Z} + \xi N_\beta N_\alpha \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} + \\
 & + \xi N_\beta \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} - 2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + 2\xi v \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\
 & - \xi v \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} \frac{\partial v}{\partial Z} + N_\alpha \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} - N_\alpha \xi v \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial v}{\partial Z} - \\
 & - \xi \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + \xi N_\alpha \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^3 - \xi N_\alpha \left( \frac{\partial v}{\partial Z} \right)^4 = 0
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned}
 v(0, Z) &= Z, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \\
 \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} &= \frac{1}{1 + \frac{N_\chi}{N_\alpha} (1 - \exp[-N_\alpha \tau])}, \quad v(\tau, 0) = 0.
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

В случае постоянного давления искомая зависимость (2.12) представляет собой функцию  $v$  в точке  $Z = 1$ .

### 2.1.3. Приближенные решения.

Первым рассмотрим режим с постоянным давлением.

По аналогии с решением, полученным в [12], задачи (2.6) – (2.11), представляющие собой нелинейные интегро–дифференциальные уравнения, имеют аналитическое решение в частном случае постоянной скорости  $V_p$ . Этот факт может быть использован для получения приближенного решения этих задач.

Если нашей целью является нахождение функций  $\Gamma(t, z)$  и  $c(t, z)$  путем решения (2.6) – (2.11) с последующим их использованием для определения

производительности аппарата с помощью (2.12) (или концентрации взвешенных частиц в осветленном продукте и задерживающей способности для проточного фильтра), то наша задача становится подобна той, которую рассмотрел Бриан в [27]. Чтобы использовать простое аналитическое решение, полученное для задачи обратного осмоса с постоянной скоростью пермеата и абсолютной задерживающей способностью по соли, для расчета установок обратного осмоса, в которых скорость пермеата зависит от концентрации соли на поверхности мембран, обладающих несовершенной селективностью, Бриан предложил следующую итерационную процедуру. На первом ее шаге он использовал аксиальный профиль поверхностной концентрации, рассчитанный при постоянной начальной скорости пермеата. Путем интегрирования по этому профилю он нашел усредненное по длине аппарата значение скорости пермеата. Это усредненное значение использовалось в качестве постоянной скорости пермеата при расчете нового аксиального профиля поверхностной концентрации. Процедура повторялась до тех пор, пока новое и старое усредненные значения скорости пермеата практически не совпали. После чего он использовал последний профиль поверхностной концентрации для определения рабочих параметров обратноосмотической установки. Сравнение с численным решением для случая с переменной скоростью пермеата и неполной задерживающей способностью показало, что ошибка, внесенная использованием усредненных профилей концентрации, не превышала нескольких процентов, что оправдывает применение этого приближенного метода.

Для решения нашей задачи может быть применен итеративный приближенный метод, подобный описанному в [27], с усреднением как по времени, так и по глубине фильтра. Понятно, что в нашем случае в качестве первого постоянного значения проницаемости мембран мы будем использовать проницаемость по чистой воде. С помощью этой проницаемости мы найдем профиль  $\Gamma(t, z)$ , который используем для нахождения нового усредненного

значения проницаемости. С помощью этого постоянного значения проницаемости найдем новый профиль удельной массовой концентрации осадка, новое усредненное значение проницаемости и т.д. до тех пор, пока новое и предыдущие усредненные значения проницаемости практически не совпадут. Подробное описание итеративного алгоритма этого приближенного решения представлено в Приложении.

В теоретическое обоснование такого приближенного подхода и области его применения легли следующие рассуждения.

Поток жидкости в аппарат  $w$  может очень сильно изменяться во времени для тупикового фильтра в режиме постоянного давления, так его величина будет определяться скоростью падения производительности аппарата (см. уравнения (2.6) – (2.14)). В этом случае усреднение проницаемости по времени должно приводить к значительным ошибкам в оценке величины конвективного члена массопереноса в уравнении (2.6) в условиях заметного падения производительности во времени. Для режима постоянного давления приближенный метод может использоваться для оценки поведения концентрации взвешенных частиц и усредненной массовой концентрации осадка лишь на небольшом начальном участке процесса, когда производительность фильтра не успевает сильно измениться.

Для режима постоянной производительности по пермеату величина потока жидкости на входе в аппарат поддерживается постоянной во времени, при этом поддерживается постоянным и усредненное значение проницаемости мембран. К тому же в случае адсорбционно–пептизационного механизма проницаемость мембраны вообще не входит во второе основное уравнение задачи – (2.8). Ясно, что в этом случае принятие допущений об усреднении проницаемости в приближенном методе выглядит оправданным.

Для проточного ПВ фильтра с НФП суммарный поток смеси на входе в фильтр также поддерживается постоянным при постоянном давлении за счет перераспределения между потоками пермеата и фильтрата. То есть и здесь применение приближенного метода выглядит оправданным.

### 2.1.3.1. Тупиковый фильтр

*Решение для традиционного механизма прироста массы осадка с помощью усреднения проницаемости*

Задачу (2.6) – (2.7), (2.9) – (2.11) для случая, когда  $V_p = V_{av} = const$  и, следовательно,  $w = s V_{av} (d - z)$ , можно привести к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} + s V_{av} d \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (2.56)$$

$$c = c_0, \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.57)$$

$$c = 0, \quad \text{при } t = 0, x > 0. \quad (2.58)$$

$$\Gamma = V_{av} \int_0^t c(x, t_1) dt_1, \quad (2.59)$$

где

$$V_{av} = \frac{1}{t d} \int_0^t \int_0^d \frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma(z, t_1)} dz dt_1 \quad (2.60)$$

и

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

С помощью преобразования Лапласа, получаем следующее решение этой задачи:

$$\begin{aligned} &\text{При } t < -\frac{1}{s V_{av}} \ln \left( 1 - \frac{z}{d} \right) \\ &c = 0. \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\begin{aligned} &\text{При } t > -\frac{1}{s V_{av}} \ln \left( 1 - \frac{z}{d} \right) \\ &c = c_0. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Решение для  $\Gamma$  имеет вид:

$$\text{При } t < -\frac{1}{s V_{av}} \ln \left( 1 - \frac{z}{d} \right)$$

$$\Gamma = 0. \quad (2.63)$$

$$\text{При } t > -\frac{1}{sV_{av}} \ln\left(1 - \frac{z}{d}\right)$$

$$\Gamma = V_{av} c_0 \left( t + \frac{1}{sV_{av}} \ln\left(1 - \frac{z}{d}\right) \right). \quad (2.64)$$

В безразмерном виде выражения для  $C = c/c_0$  и  $\gamma = \Gamma s/c_0$  записываются как:

$$\text{При } \tau < \ln\left[\frac{1}{1-Z}\right]$$

$$C = 0. \quad (2.65)$$

$$\text{При } \tau > \ln\left[\frac{1}{1-Z}\right]$$

$$C = 1. \quad (2.66)$$

$$\text{При } \tau < \ln\left[\frac{1}{1-Z}\right]$$

$$\gamma = 0. \quad (2.67)$$

$$\text{При } \tau > \ln\left[\frac{1}{1-Z}\right]$$

$$\gamma = \tau - \ln\left[\frac{1}{1-Z}\right], \quad (2.68)$$

где

$$Z = \frac{z}{d}, \quad \tau = s V_{av} t.$$

Выражение для производительности фильтра (2.12) в безразмерной форме можно записать в виде

$$\frac{V}{V_0} = \int_0^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma} = \int_0^{1-\exp[-\tau]} \frac{dZ}{1 + N_\chi \tau} + \int_{1-\exp[-\tau]}^1 dZ = \frac{1 - \exp[-\tau]}{1 + N_\chi \tau} + \exp[-\tau], \quad (2.69)$$

$$\text{где } N_\chi = \chi_1 \frac{c_0}{s}.$$

*Решение для адсорбционно–пептизационного механизма прироста массы  
осадка с помощью усреднения проницаемости*

Уравнения (2.6), (2.8) – (2.11) для случая, когда  $V_p = V_{av} = Const$  и  $w = w_0 - sV_{av}z$ , где  $w_0 = sV_{av}d$ , можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial q_c}{\partial t} + w_0 \frac{\partial q_c}{\partial x} = -s \frac{\partial q_\gamma}{\partial t}, \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial q_\gamma}{\partial t} = \beta_{av} q_c - \alpha_{av} q_\gamma, \quad (2.71)$$

$$q_c = c_0 w_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.72)$$

$$q_c = 0, q_\gamma = 0; \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.73)$$

где  $q_c = c(w_0 - sV_{av}z)$ ,  $q_\gamma = \Gamma(w_0 - sV_{av}z)$ ,  $x = -d \ln\left(1 - \frac{z}{d}\right)$ .

Задача (2.70) – (2.73) может быть сведена к соотношению

$$q_\gamma(t, x) = \beta_{av} \int_0^t \exp[-\alpha_{av}(t - t_1)] q_c(t_1, x) dt_1 \quad (2.74)$$

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

$$\frac{\partial^2 q_c}{\partial t^2} + w_0 \frac{\partial^2 q_c}{\partial t \partial x} + (\alpha_{av} + s\beta_{av}) \frac{\partial q_c}{\partial t} + \alpha_{av} w_0 \frac{\partial q_c}{\partial x} = 0, \quad (2.75)$$

$$q_c = c_0 w_0 \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.76)$$

$$q_c = 0, \frac{\partial q_c}{\partial t} = 0 \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.77)$$

Аналогично [76], с помощью преобразования Лапласа получаем решение задачи (2.75) – (2.77):

При  $t < \frac{x}{w_0}$

$$c = 0. \quad (2.78)$$

При  $t > \frac{x}{w_0}$

$$q_c = c_0 w_0 \exp \left[ -\alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right) - \frac{s \beta_{av} x}{w_0} \right] I_0 \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] +$$

$$+ \alpha_{av} \exp \left[ -\frac{s \beta_{av} x}{w_0} \right] \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp[-\alpha_{av} t_1] I_0 \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}} \right] dt_1 \quad (2.79)$$

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  $Q_c = q_c / (c_0 w_0)$  [14]:

При  $\tau < N_\beta X$

$$Q_c = 0, \quad (2.80)$$

При  $\tau > N_\beta X$

$$Q_c = \exp \left[ -N_\alpha \tau - N_\beta X + N_\alpha N_\beta X \right] \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta X)}{N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}}, \quad (2.81)$$

где  $\tau = s \beta_{av} t$ ,  $N_\alpha = \frac{\alpha_{av}}{s \beta_{av}}$ ,  $N_\beta = \frac{\beta_{av}}{V_{av}}$ ,  $X = \frac{x}{d}$ .

Деление на ноль в (2.81), 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  $\tau < N_\beta X$

$$C = 0, \quad (2.82)$$

При  $\tau > N_\beta X$

$$C = \frac{Q_c}{W} = \exp\left[X - N_\alpha \tau - N_\beta X + N_\alpha N_\beta X\right] \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta X)}{N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}} \quad (2.83)$$

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

Используя формулы (2.74), (2.80) – (2.81) и выражение для безразмерной удельной массовой концентрации адсорбированных частиц  $\gamma = \frac{\Gamma}{c_0/s}$ , получаем:

При  $\tau < N_\beta X$

$$\gamma = 0. \quad (2.84)$$

При  $\tau > N_\beta X$

$$\gamma = \exp\left[X - N_\alpha \tau - N_\beta X + N_\alpha N_\beta X\right] \times$$

$$\int_{N_\beta X}^{\tau} \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau_1 - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau_1 - N_\beta X)}{N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}} d\tau_1 \quad (2.85)$$

С помощью формулы

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

$$= \frac{1}{N_\alpha} \sum_{m=i+1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta X)}{N_\beta Z} \right)^{\frac{m}{2}}, \quad (2.86)$$

которая была выведена путем представления  $I_m$  в виде степенного ряда для целых значений  $i$  с последующим вычислением интеграла, получаем выражение для расчета  $\gamma$  при  $\tau > N_\beta X$ :

$$\gamma = \frac{1}{N_\alpha} \exp[X - N_\alpha \tau - N_\beta X + N_\alpha N_\beta X] \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta X)}{N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.87)$$

Докажем сходимость рядов, присутствующих в выражениях (2.83) и (2.87). Используя определение производящей функции для модифицированной функции Бесселя  $I_m$  и свойство четности  $I_m$  относительно порядка [14], получаем:

$$\sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta X)}{N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}} = \exp[N_\alpha (\tau - N_\beta X) + N_\beta X] - I_0 \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] - \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta X (\tau - N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\beta X}{N_\alpha (\tau - N_\beta X)} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.88)$$

Тогда очевидно, что  $C < \exp[X]$  и  $\gamma < \frac{\exp[X]}{N_\alpha}$ , так как значения рядов в выражениях (2.83) и (2.87) меньше  $\exp[N_\alpha (\tau - N_\beta X) + N_\beta X]$ , которое необходимо для того, чтобы компенсировать падение экспоненты в выражениях для  $C$  и  $\gamma$ .

Рассмотрим поведение этих рядов при  $\tau \rightarrow \infty$ . Очевидно, что ряд в правой части уравнения (2.88) становится пренебрежимо мал, а следовательно  $C \rightarrow \exp[X]$ . Модифицированная функция Бесселя нулевого порядка растет медленнее экспоненты с увеличением  $\tau$ , 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 (2.83) и (2.87) доказана.

Достоверность выражений (2.82), (2.83) и (2.84), (2.87) была проверена путем их прямой подстановки в исходную задачу.

В случае необратимой адсорбции,  $N_\alpha = 0$ , выражения (2.82) – (2.83) и (2.84), (2.87) преобразуются к виду

При  $\tau < N_\beta X$

$$C = 0. \quad (2.89)$$

При  $\tau > N_\beta X$

$$C = \exp[X - N_\beta X]. \quad (2.90)$$

При  $\tau < N_\beta X$

$$\gamma = 0. \quad (2.91)$$

При  $\tau > N_\beta X$

$$\gamma = (\tau - N_\beta X) \times \exp[X - N_\beta X]. \quad (2.92)$$

*Уточненное приближенное решение для случая необратимой адсорбции*

При  $\alpha = 0$ , постоянном значении  $\beta$  и переходе к задаче для  $\Gamma$  уравнение (2.6) с учетом (2.8) и (2.11) преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \times \int_z^d \frac{1}{1 + \chi_1 \Gamma} dz \right) = -s\beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \quad (2.93)$$

с соответствующими начальными и граничными условиями

$$\Gamma(0, z) = 0, \frac{\partial \Gamma(0, z)}{\partial t} = 0, \Gamma(t, 0) = c_0 \beta t. \quad (2.94)$$

Запишем задачу (2.93) – (2.94) в безразмерном виде

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} + \frac{1}{N_\beta} \frac{\partial}{\partial Z} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times \int_Z^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \right) = -\frac{\partial \gamma}{\partial \tau}, \quad (2.95)$$

$$\gamma(0, Z) = 0, \frac{\partial \gamma(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \gamma(\tau, 0) = \tau, \quad (2.96)$$

где

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

Исходя из анализа кривых производительности, полученных путем численного решения (2.45) и (2.46), мы предложили аппроксимацию, приближенно описывающую изменение проницаемости во времени:

$$\int_Z^1 \frac{1}{1 + N_\chi \gamma} dZ \approx \frac{1 - Z}{(1 + N_\chi \tau)^\omega}, \quad 0 \leq \omega < 1. \quad (2.97)$$

Таким образом, мы можем 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 переменной

$X = -\ln(1 - Z)$  получаем

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \frac{1}{N_\beta (1 + N_\chi \tau)^\omega} \frac{\partial y}{\partial X} + y = 0, \quad (2.98)$$

$$y(0, X) = 0, \quad y(\tau, 0) = 1. \quad (2.99)$$

Общее решение этой задачи имеет следующий вид [6]

$$y = F \left( X - \frac{(1 + N_\chi \tau)^{1-\omega}}{N_\beta N_\chi (1-\omega)} \right) \exp[-\tau], \quad (2.100)$$

где  $F$  – произвольная функция.

Нетрудно показать, что единственное решение, которое удовлетворяет условиям (2.99) и вырождается в  $\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \times (1 - Z)$ , где  $\gamma$  определяется выражениями

(2.91) и (2.92), при  $\omega = 0$  записывается в виде:

$$\text{При } X > \frac{(1 + N_\chi \tau)^{1-\omega} - 1}{N_\beta N_\chi (1-\omega)} \\ y = 0. \quad (2.101)$$

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

$$y = \exp \left\{ -\tau + \frac{1}{N_\chi} \left( -1 + \left\{ -N_\beta N_\chi (1-\omega) X + (1 + N_\chi \tau)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right) \right\}. \quad (2.102)$$

После возвращения к функции  $\gamma$ , получаем

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

$$\gamma = 0. \quad (2.103)$$

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

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

$$\times \int_0^{\tau-\tau_0} \exp \left\{ -\tau + \frac{1}{N_\chi} \left\{ -N_\beta N_\chi (1-\omega) X + (1 + N_\chi \tau)^{1-\omega} \right\}^{\frac{1}{1-\omega}} \right\} d\tau. \quad (2.104)$$

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

параметра  $\omega$  могут быть найдены в виде зависимостей от безразмерных параметров путем сравнения с результатами численного решения. Ниже приведены выражения, дающие погрешность не более 6% от численного решения:

При  $1 \leq N_\beta < 10$

$$\omega = \frac{0.846 - 0.0574 \ln [N_\chi K_t t_0]}{N_\beta + 0.16}. \quad (2.105)$$

При  $0.25 \leq N_\beta < 1$

$$\omega = (1.358 - 0.0841 \ln [N_\chi K_\tau t_0]) \times (-0.548 N_\beta + 1.05). \quad (2.106)$$

Здесь  $K_\tau = s\beta$ , а  $t_0$  – это масштаб времени (время остановки расчета), для которого строится график.

### 2.1.3.2. Проточный фильтр

Как будет показано ниже в главе 3 при анализе расчетных выражений и сравнении с экспериментальными данными для тупиковых ПВ фильтров, АП механизм описывает экспериментальные кривые для тупиковых фильтров значительно лучше, чем традиционный механизм. При этом традиционный механизм, который может иметь место лишь при практически полном отсутствии адсорбции между частицами и мембраной, практически исключает возможность получения дополнительного фильтрата в проточном фильтре. В связи с этим для описания работы проточного фильтра, также как и процесса закупориванием пор и осадкообразованием на наружной поверхности мембран, был использован АП механизм.

Для случая проточного фильтра уравнения (2.6), (2.8) – (2.11) при  $V_p = V_{av} = Const$  и  $w = w_0 - sV_{av}z$  можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial q_c}{\partial t} + w_0 \frac{\partial q_c}{\partial x} = -s \frac{\partial q_\gamma}{\partial t}, \quad (2.107)$$

$$\frac{\partial q_\gamma}{\partial t} = \beta_{av} q_c - \alpha_{av} q_\gamma, \quad (2.108)$$

$$q_c = c_0 w_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.109)$$

$$q_c = 0, q_\gamma = 0; \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.110)$$

где  $q_c = c(w_0 - sV_{av}z)$ ,  $q_\gamma = \Gamma(w_0 - sV_{av}z)$ ,  $x = -\frac{d}{\xi} \ln\left(1 - \xi \frac{z}{d}\right)$ ,  $\xi = \frac{sV_{av}d}{w_0}$ .

Аналогично соответствующему решению для тупикового фильтра (раздел 2.1.3.1), получаем следующие выражения для  $C = \frac{c}{c_0}$  и  $\gamma = \Gamma \frac{s}{c_0}$ :

При  $\tau < \xi N_\beta X$

$$C = 0, \quad (2.111)$$

При  $\tau > \xi N_\beta X$

$$C = \frac{\exp[-N_\alpha \tau - \xi N_\beta X + N_\alpha \xi N_\beta X]}{(1 - \xi)^X} \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha \xi N_\beta X (\tau - \xi N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - \xi N_\beta X)}{\xi N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.112)$$

При  $\tau < \xi N_\beta X$

$$\gamma = 0. \quad (2.113)$$

При  $\tau > \xi N_\beta X$

$$\gamma = \frac{\exp[-N_\alpha \tau - \xi N_\beta X + N_\alpha \xi N_\beta X]}{N_\alpha (1 - \xi)^X} \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha \xi N_\beta X (\tau - \xi N_\beta X)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - \xi N_\beta X)}{\xi N_\beta X} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.114)$$

$$\text{Здесь } N_\alpha = \frac{\alpha_{av}}{s\beta_{av}}, \quad N_\beta = \frac{\beta_{av}}{V_{av}}, \quad X = \frac{x}{d}, \quad \tau = s\beta_{av} t.$$

Переходя к размерному виду и используя новую переменную

$$\vartheta(z) = -\frac{d}{\xi} \ln \left( 1 - \xi \frac{z}{d} \right), \quad \text{мы приходим к искомым выражениям для расчета}$$

концентрации взвешенных частиц и удельной массовой концентрации осадка:

$$\text{При } t < \frac{\vartheta(z)}{w_0}$$

$$c = 0. \quad (2.115)$$

$$\text{При } t > \frac{\vartheta(z)}{w_0}$$

$$c = \frac{c_0}{1 - \xi \frac{z}{d}} \exp \left[ -\alpha_{av} t + \frac{\vartheta(z)}{w_0} (\alpha_{av} - s \beta_{av}) \right] \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} \vartheta(z)}{w_0} \left( t - \frac{\vartheta(z)}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av}}{s \beta_{av}} \times \left\{ \frac{w_0 t}{\vartheta(z)} - 1 \right\} \right)^{\frac{m}{2}} . \quad (2.116)$$

$$\text{При } t < \frac{\vartheta(z)}{w_0},$$

$$\Gamma = 0. \quad (2.117)$$

$$\text{При } t > \frac{\vartheta(z)}{w_0},$$

$$\Gamma = \frac{\beta_{av} c_0}{\alpha_{av} \left( 1 - \xi \frac{z}{d} \right)} \exp \left[ -\alpha_{av} t + \frac{\vartheta(z)}{w_0} (\alpha_{av} - s \beta_{av}) \right] \times$$

$$\times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} \vartheta(z)}{w_0} \left( t - \frac{\vartheta(z)}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av}}{s \beta_{av}} \times \left\{ \frac{w_0 t}{\vartheta(z)} - 1 \right\} \right)^{\frac{m}{2}} . \quad (2.118)$$

С помощью формулы (2.86) находим выражения для производных, которые используются при вычислении концентрации осветленного продукта:

$$\text{При } t < \frac{\vartheta(z)}{w_0}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0. \quad (2.119)$$

$$\text{При } t > \frac{\vartheta(z)}{w_0}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\alpha_{av} c_0}{1 - \xi \frac{z}{d}} \exp \left[ -\alpha_{av} t + \frac{\vartheta(z)}{w_0} (\alpha_{av} - s \beta_{av}) \right] \times$$

$$\times \sqrt{\frac{s \beta_{av} \vartheta(z)}{\alpha_{av} w_0 \left( t - \frac{\vartheta(z)}{w_0} \right)}} \times I_1 \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} \vartheta(z)}{w_0} \left( t - \frac{\vartheta(z)}{w_0} \right)} \right] . \quad (2.120)$$

При  $t < \frac{\vartheta(z)}{w_0}$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0. \quad (2.121)$$

При  $t > \frac{\vartheta(z)}{w_0}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = & \frac{\beta_{av} c_0}{1 - \xi \frac{z}{d}} \exp \left[ -\alpha_{av} t + \frac{\vartheta(z)}{w_0} (\alpha_{av} - s \beta_{av}) \right] \times \\ & \times I_0 \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} \vartheta(z)}{w_0} \left( t - \frac{\vartheta(z)}{w_0} \right)} \right] \end{aligned} \quad (2.122)$$

### 2.1.3. Асимптотические решения

Для оценки ошибки, вносимой в приближенное решение для проточного фильтра усреднением значения скорости пермеата, мы можем использовать асимптотические решения задачи (2.6), (2.8) – (2.11) при  $z \rightarrow 0$  и  $t \rightarrow \infty$ .

При  $z \rightarrow 0$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta c_0 - \alpha \Gamma, \quad (2.123)$$

$$\Gamma(0) = 0, \quad (2.124)$$

где  $\beta$  и  $\alpha$  – функции  $V_p$  и, следовательно,  $\Gamma$ .

Решение (2.123) с учетом (2.124) имеет вид

$$\int_0^\Gamma \frac{d\Gamma}{\beta(\Gamma) c_0 - \alpha(\Gamma) \Gamma} = t. \quad (2.125)$$

При  $t \rightarrow \infty$  (стационарная задача)

$$w c = w_0 c_0, \quad (2.126)$$

$$\beta c = \alpha \Gamma, \quad (2.127)$$

где  $w, \beta,$  и  $\alpha$  – функции  $V_p$  и, следовательно,  $\Gamma$ .

Задача (2.126), (2.127) сводится к виду

$$\int_0^z \frac{dy}{1 + \chi_1 \Gamma(y)} = \frac{w_0}{sV_0} \left( 1 - \frac{\beta(\Gamma)}{\alpha(\Gamma)\Gamma} c_0 \right), \quad (2.128)$$

Так как  $\Gamma$  – это положительная непрерывно дифференцируемая функция, мы можем продифференцировать уравнение (2.128) по  $z$ :

$$dz = -\frac{w_0 c_0}{sV_0} (1 + \chi_1 \Gamma) \frac{d}{d\Gamma} \left( \frac{\beta(\Gamma)}{\alpha(\Gamma)\Gamma} \right) d\Gamma, \quad (2.129)$$

$$\Gamma(0) = \Gamma_0, \quad (2.130)$$

где  $\Gamma_0$  может быть найдено в результате решения уравнения

$$1 - \frac{\beta(\Gamma_0)}{\alpha(\Gamma_0)\Gamma_0} c_0 = 0. \quad (2.131)$$

Решение задачи (2.129) – (2.130) записывается в виде выражения:

$$z = -\frac{w_0 c_0}{sV_0} \int_{\Gamma_0}^{\Gamma} (1 + \chi_1 \Gamma) \frac{d}{d\Gamma} \left( \frac{\beta(\Gamma)}{\alpha(\Gamma)\Gamma} \right) d\Gamma. \quad (2.132)$$

Еще один асимптотический случай, представляющий интерес, – это решение адсорбционно–пептизационной задачи для проточного фильтра при малой проницаемости (фактически задача со сплошными коллекторами), которое с помощью простых преобразований может быть получено из выражений (2.111) – (2.114). Используя  $\xi = 0$  и  $X = Z$ , получаем [12]:

При  $\tau < N_\beta Z$

$$C = 0, \quad (2.133)$$

При  $\tau > N_\beta Z$

$$C = \exp[-N_\alpha \tau - N_\beta Z + N_\alpha N_\beta Z] \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta Z (\tau - N_\beta Z)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta Z)}{N_\beta Z} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.134)$$

При  $\tau < N_\beta Z$

$$\gamma = 0. \quad (2.135)$$

При  $\tau > N_\beta Z$

$$\gamma = \frac{\exp[-N_\alpha \tau - N_\beta Z + N_\alpha N_\beta Z]}{N_\alpha} \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{N_\alpha N_\beta Z (\tau - N_\beta Z)} \right] \left( \frac{N_\alpha (\tau - N_\beta Z)}{N_\beta Z} \right)^{\frac{m}{2}}. \quad (2.136)$$

$$\text{Здесь } N_\alpha = \frac{\alpha}{s\beta}, \quad N_\beta = \frac{s\beta d}{w_0}, \quad Z = \frac{z}{d}, \quad \tau = s\beta t.$$

## 2.2. Учет постепенного закупоривания пор на начальном этапе процесса осадкообразования

В предыдущей главе рассматривались фильтры, в которых средний размер пор полволоконных мембран не превышает диаметра отсечки, т.е. частицы не могут проникать внутрь этих пор. В связи с этим осадкообразование на внешней поверхности мембран было единственным фактором, определяющим производительность фильтров в ходе процесса разделения. Если средний размер пор мембраны превышает диаметр отсечки для какого-то типа частиц, то частицы могут проникать внутрь поры и адсорбироваться на ее поверхности [7, 11, 13]. Как подразумевает анализ, проведенный в [12], теоретически подтверждающий правильность предположения о преимущественной адсорбции частиц на входном участке поры на начальном этапе процесса закупоривания [7, 11], диаметр устья поры должен уменьшаться до диаметра отсечки, при этом рост слоя адсорбированных частиц на внутренней поверхности поры должен проходить практически только на начальном участке ее длины. В этом случае очень малая часть частиц, проникших в пору, может достичь ее выхода, что позволяет считать мембрану идеально селективной по отношению к частицам. Этот факт может быть

использован для увеличения объема пермеата, получаемого с фильтра до его остановки на промывку. Если мембрана будет иметь поры с размером, превышающим диаметр отсечки, то начальный поток пермеата при одном и том же давлении будет выше, чем у мембраны с порами, размер которых равен диаметру отсечки. При этом начальный размер пор мембраны имеет 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, разумно выбирая начальный средний размер пор мембраны, мы можем увеличить объем фильтрата на начальной стадии процесса, т.е. пока осадкообразование на наружной поверхности мембран не станет определяющим фактором для производительности процесса [13].

Рассмотрим мембранный половолоконный 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 [7, 13], 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 ПВ фильтру с НФП представляла бы собой сложную систему интегродифференциальных 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.

*Приближенное решение для процесса постепенного закупоривания*

Объемную проницаемость через одну пору можно задать с помощью модифицированного закона Пуазейля [7]

$$V_m = \frac{dQ_m}{dt} = \frac{\pi P}{8\mu l \left( \frac{m}{\tilde{r}^4} + \frac{1-m}{\tilde{r}_0^4} \right)}, \quad (2.137)$$

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

$$-2\pi l m \tilde{r} d\tilde{r} = \frac{c}{\theta_m \rho_p} dQ_m, \quad (2.138)$$

где  $\theta_m$  – пористость слоя частиц, адсорбированных внутри поры;  $\rho_p$  – плотность частиц.

Объединяя уравнения (2.137) и (2.138) и решая полученное уравнение, получаем  $\tilde{r}$  как функцию концентрации  $c$ :

$$\tilde{r}^4 = \frac{\tilde{r}_0^4 \left( m - 2m^2 - \frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} + \sqrt{\left( \frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} \right)^2 - 2m(1-2m) \frac{V_{m0} \chi_2 c_\Sigma}{\pi \tilde{r}_0^2} + m^2} \right)^2}{4(1-m)^2 m^2}, \quad (2.139)$$

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

Используя АП механизм для описания прироста массы на участках наружной поверхности мембран между порами, получаем следующую задачу для нахождения концентрации  $c_s$ :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + w \frac{\partial c_s}{\partial z} = -s' \frac{\partial \Gamma_s}{\partial t}, \quad (2.140)$$

$$\frac{\partial \Gamma_s}{\partial t} = \beta c_s - \alpha \Gamma_s, \quad (2.141)$$

$$c_s = c_0, \quad \text{при } t > 0, z = 0; \quad (2.142)$$

$$c_s = 0, \Gamma_s = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0, \quad (2.143)$$

$$w = \frac{N}{V_f} \int_z^d V_m dz, \quad (2.144)$$

где  $s' = s(1 - \theta_f)$ ;  $\theta_f$  – 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 итеративный алгоритм, основанный на усреднении проницаемости по времени и глубине, который уже был использован в разделе 2.1.3. Полная версия этого алгоритма представлена в Приложении. Тогда

уравнения (2.140) – (2.144) для случая, когда  $V_m = V'_{av} = Const$  и

$w = G_{av}(d - z)$ ,  $G_{av} = \frac{NV'_{av}}{V_f}$ , можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + G_{av} d \frac{\partial c_s}{\partial x} = -s' \frac{\partial \Gamma_s}{\partial t}, \quad (2.145)$$

$$\frac{\partial \Gamma_s}{\partial t} = \beta_{av} c_s - \alpha_{av} \Gamma_s, \quad (2.146)$$

$$c_s = c_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.147)$$

$$c_s = 0, \Gamma_s = 0; \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.148)$$

где

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

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

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

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

Так как эта задача аналогична задаче (2.70) – (2.73), записываем решение

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

$$c_s = 0. \quad (2.149)$$

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

$$c_s = c_0 \exp \left[ -\alpha_{av} t - \frac{s' \beta_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} + \frac{\alpha_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} \right] \times \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s' \beta_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} \left( t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)} \right] \times \left( \frac{\alpha_{av} G_{av} \left( t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)}{s' \beta_{av} \vartheta_1(z)} \right)^{\frac{m}{2}}, \quad (2.150)$$

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

Для упрощения расчетов, представим интеграл  $c_\Sigma$  в выражении (2.139) в виде рядов. Для этого применим формулу (2.86) и проведем интегрирование по частям. В результате получаем следующее выражение для  $c_\Sigma$ :

$$\text{При } t < \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \\ c_\Sigma = 0. \quad (2.151)$$

$$\text{При } t > \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \\ c_\Sigma = \frac{c_0}{\alpha} \exp \left[ -\alpha_{av} t - \frac{s' \beta_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} + \frac{\alpha_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} \right] \times \\ \times \sum_{m=1}^{\infty} m \times I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s' \beta_{av} \vartheta_1(z)}{G_{av}} \left( t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)} \right] \times \left( \frac{\alpha_{av} G_{av} \left( t - \frac{\vartheta_1(z)}{G_{av}} \right)}{s' \beta_{av} \vartheta_1(z)} \right)^{\frac{m}{2}}, \quad (2.152)$$

Объемную производительность для процесса постепенного закупоривания можно записать как

$$V_s = \frac{N}{d} \left( \int_0^{z_0(t)} V_m dz + V_{m0} (d - z_0(t)) \right). \quad (2.153)$$

Расчет по формуле (2.153) 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:

$$t_{cr} = \frac{m \pi (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{cr}^2) (\tilde{r}_{cr}^2 + m (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{cr}^2))}{c_0 \chi_2 \tilde{r}_{cr}^2 V_{m0}}, \quad (2.154)$$

которая была получена из уравнений (2.137) и (2.138) при  $c = c_0$ .

*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:

$$V_p = \frac{V_0}{1 + \chi_1 \Gamma}, \quad (2.155)$$

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

Так как процесс осадкообразования на наружной поверхности мембран начинается тогда, когда в фильтре уже образовались начальные профили концентрации и удельной концентрации осадка, начальные условия «чистого» фильтра должны быть заменены на "грязные" начальные условия. Для адсорбционно–пептизационного механизма задача (2.6) – (2.7), (2.9) – (2.11) преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(cw)}{\partial z} = -s \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \quad (2.156)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma, \quad (2.157)$$

$$c = c_0, \quad \text{при } t > 0, z = 0; \quad (2.158)$$

$$c = c_{in}, \Gamma = \Gamma_{in}, \quad \text{при } t = 0, z > 0, \quad (2.159)$$

$$w = s \int_z^d V_p dz \quad (2.160)$$

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

$$c_{in} = \frac{1}{d} \int_0^d c_s(t_{cr}, z) dz, \quad \Gamma_{in} = \frac{1}{d} \int_0^d \Gamma_s(t_{cr}, z) dz. \quad (2.161)$$

Применим итеративный алгоритм, основанный на усреднении проницаемости по времени и глубине, который уже был использован в разделе 2.1.3. Полная версия этого алгоритма представлена в Приложении. Тогда уравнения (2.156) – (2.160) для случая, когда  $V_p = V_{av} = Const$  и  $w = w_0 - G_{av}z$ ,  $w_0 = G_{av}d$ ,  $G_{av} = sV_{av}$ , можно привести к следующему виду:

$$\frac{\partial^2 Q_c}{\partial t^2} + w_0 \frac{\partial^2 Q_c}{\partial x \partial t} + (\alpha_{av} + s\beta_{av}) \frac{\partial Q_c}{\partial t} + \alpha_{av} w_0 \frac{\partial Q_c}{\partial x} + \alpha_{av} w_0 c_{in} \frac{\partial w}{\partial x} = 0, \quad (2.162)$$

$$Q_c = (c_0 - c_{in}) w_0; \quad \text{при } x = 0, t > 0; \quad (2.163)$$

$$Q_c = 0, \quad \frac{\partial Q_c}{\partial t} = G_{av}(d - z)(G_{av}c_{in} - s\beta_{av}c_{in} + s\alpha_{av}\Gamma_{in}); \quad \text{при } t = 0, x > 0, \quad (2.164)$$

где

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

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

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

Искомая функция для определения  $V_p$  в уравнении (2.155) записывается в виде

$$\Gamma(t, z) = \beta_{av} \int_0^t \exp[-\alpha_{av}(t - t_1)] c(t_1, z) dt_1 + \Gamma_{in} \exp[-\alpha_{av}t]. \quad (2.165)$$

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

После решения задачи (2.162) – (2.164) с помощью преобразования Лапласа и ряда упрощений с помощью интегрирования по частям, а также перехода к рядам, аналогично переходу от (2.79) к (2.81), получаем следующее выражение для  $Q_c$ :

При  $t - \frac{x}{w_0} < 0$

$$Q_c(t, x) = -\frac{A_5 d}{\alpha_{av} w_0} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{d}{A_3} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] \times \left( A_6 \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] + A_7 \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \right) \quad (2.166)$$

При  $t - \frac{x}{w_0} > 0$

$$Q_c(t, x) = -\frac{A_5 d}{\alpha_{av} w_0} \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{A_6}{A_3} \times \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] \times \left( d \exp\left[-\frac{x}{d}\right] - \frac{A_8 + 2\alpha_{av} d}{2} \exp\left[-\frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\frac{A_8 t_1}{2d} - \alpha_{av} t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \right) + \frac{A_7}{A_3} \times \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \times \left( d \exp\left[-\frac{x}{d}\right] + \frac{A_9 - 2\alpha_{av} d}{2} \exp\left[-\frac{s\beta_{av} x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[\frac{A_9 t_1}{2d} - \alpha_{av} t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \right) + \quad (2.167)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{A_5 d}{\alpha_{av} w_0} \exp \left[ -\frac{s \beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right) \right] \times \\
& \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s \beta_{av} x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}} + \\
& + (c_0 - c_{in}) w_0 \exp \left[ -\frac{s \beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right) \right] \times \\
& \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s \beta_{av} x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}},
\end{aligned}$$

где

$$A_2 = d \alpha_{av} + d \beta_{av} s - w_0, \quad A_3 = \sqrt{(d \alpha_{av} + d \beta_{av} s - w_0)^2 + 4 \alpha_{av} d w_0},$$

$$A_4 = w_0 (G_{av} c_{in} - s \beta_{av} c_{in} + s \alpha_{av} \Gamma_{in}), \quad A_5 = \alpha_{av} w_0 c_{in} G_{av},$$

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

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

После перехода к функции  $c$  получаем

При  $t - \frac{x}{w_0} < 0$

$$c(t, x) = \frac{1}{G_{av} A_3} \times \left( A_6 \exp \left[ \frac{A_8 t}{2d} \right] + A_7 \exp \left[ -\frac{A_9 t}{2d} \right] \right). \quad (2.168)$$

При  $t - \frac{x}{w_0} > 0$

$$\begin{aligned}
c(t, x) = & \frac{A_6}{w_0 A_3} \times \exp\left[\frac{A_8 t}{2d}\right] \times \left( d - \frac{A_8 + 2\alpha_{av} d}{2} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
& \times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\frac{A_8 t_1}{2d} - \alpha_{av} t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) + \\
& + \frac{A_7}{w_0 A_3} \times \exp\left[-\frac{A_9 t}{2d}\right] \times \left( d + \frac{A_9 - 2\alpha_{av} d}{2} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \right. \\
& \times \int_0^{t - \frac{x}{w_0}} \exp\left[\frac{A_9 t_1}{2d} - \alpha_{av} t_1\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}}\right] dt_1 \Big) - \\
& - c_{in} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times I_0\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] + \\
& + c_0 \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)\right] \times \\
& \times \sum_{m=0}^{\infty} I_m\left[2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}\right] \left(\frac{\alpha_{av} \left(t - \frac{x}{w_0}\right)}{\frac{s\beta_{av} x}{w_0}}\right)^{\frac{m}{2}}.
\end{aligned} \tag{2.169}$$

После перехода к функции  $\Gamma$  используя уравнение (2.165), получаем

При  $t - \frac{x}{w_0} < 0$

$$\Gamma(t, x) = M(t, x).$$

(2.170).

При  $t - \frac{x}{w_0} > 0$

$$\begin{aligned}
\Gamma(t, x) = & M\left(\frac{x}{w_0}, x\right) + \beta_{av} \exp[-\alpha_{av} t] \times \left[ \frac{A_6 \left( \exp\left[\alpha_{av} t + \frac{A_8 t}{2d}\right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left( \alpha_{av} + \frac{A_8}{2d} \right)} + \right. \\
& + \frac{A_7 \left( \exp\left[\alpha_{av} t - \frac{A_9 t}{2d}\right] - 1 \right)}{G_{av} A_3 \left( \alpha_{av} - \frac{A_9}{2d} \right)} - \frac{A_6 (A_8 + 2\alpha_{av} d)}{2w_0 A_3} \times \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \frac{A_8 x}{2dw_0}\right] \times \\
& \times \int_{x/w_0}^t \exp\left[\alpha_{av} t_2 + \frac{A_8 t_2}{2d}\right] \times \\
& \left. \left( \int_0^{t_2 - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\alpha_{av} t_1 - \frac{A_8 t_1}{2d}\right] \times I_0 \left[ 2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}} \right] dt_1 \right) dt_2 + \right. \\
& + \frac{A_7 (A_9 - 2\alpha_{av} d)}{2w_0 A_3} \times \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} + \frac{A_9 x}{2dw_0}\right] \times \\
& \times \int_{x/w_0}^t \exp\left[\alpha_{av} t_2 - \frac{A_9 t_2}{2d}\right] \times \\
& \times \left. \left( \int_0^{t_2 - \frac{x}{w_0}} \exp\left[-\alpha_{av} t_1 + \frac{A_9 t_1}{2d}\right] \times I_0 \left[ 2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x t_1}{w_0}} \right] dt_1 \right) dt_2 - \right. \\
& - c_{in} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \frac{\alpha_{av} x}{w_0}\right] \times \int_{x/w_0}^t I_0 \left[ 2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t_1 - \frac{x}{w_0} \right)} \right] dt_1 \left. + \right. \\
& + \frac{\beta_{av} c_0}{\alpha_{av}} \exp\left[\frac{x}{d} - \frac{s\beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)\right] \times \\
& \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2\sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s\beta_{av} x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}} + \Gamma_{in} \exp[-\alpha_{av} t].
\end{aligned} \tag{2.171}$$

где

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

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

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} < 0$$

$$\Gamma(t, x) = \Gamma_{in} . \quad (2.172)$$

$$\text{При } t - \frac{x}{w_0} > 0$$

$$\Gamma(t, x) = \frac{\beta_{av} c_0}{\alpha_{av}} \exp \left[ \frac{x}{d} - \frac{s \beta_{av} x}{w_0} - \alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right) \right] \times \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left[ 2 \sqrt{\frac{\alpha_{av} s \beta_{av} x}{w_0} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)} \right] \left( \frac{\alpha_{av} \left( t - \frac{x}{w_0} \right)}{\frac{s \beta_{av} x}{w_0}} \right)^{\frac{m}{2}} + \Gamma_{in} . \quad (2.173)$$

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

$$V_c = \frac{S}{d} \int_0^d V_p(t, z) dz . \quad (2.174)$$

### *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. 2.3).

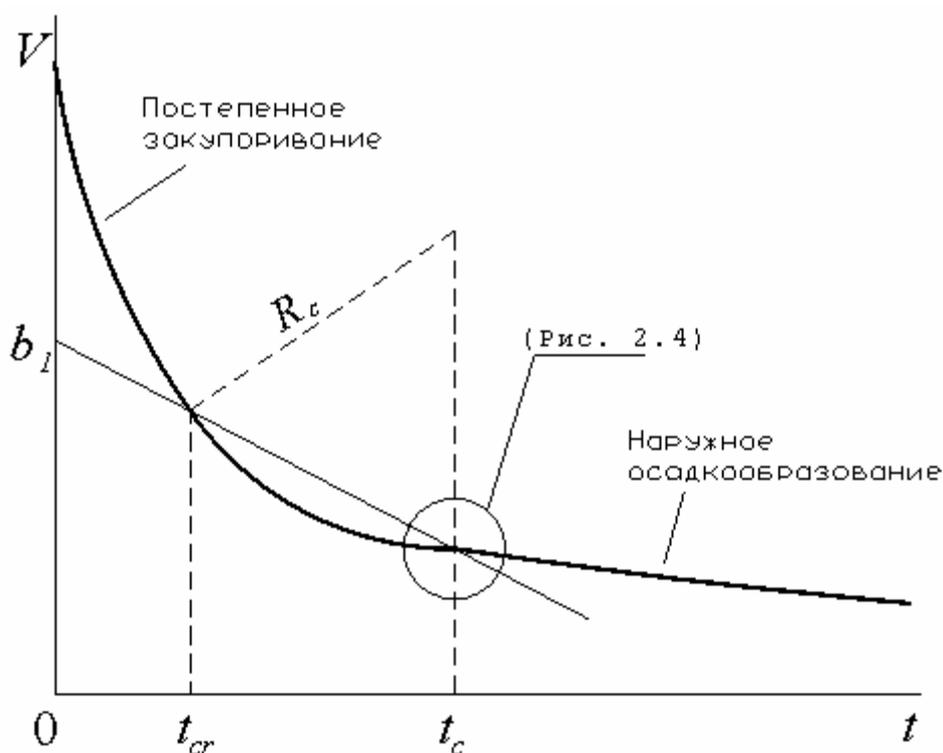


Рис. 2.3. Схема к расчету промежуточного этапа

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

$$\frac{dV_s}{dt} \approx \frac{\Delta V_s}{\Delta t} = \frac{V_s(t_{cr}) - V_s(t_{cr} - \delta_s)}{\delta_s}. \quad (2.175)$$

Здесь  $\delta_s$  – 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  $\zeta$ , расположенной на самом начальном участке кинетической кривой этого процесса (Рис. 2.4), с помощью формулы:

$$\frac{dV_c}{dt} \approx \frac{\Delta V_c}{\Delta t} = \frac{V_c(\zeta + \delta_s) - V_c(\zeta)}{\delta_s}. \quad (2.176)$$

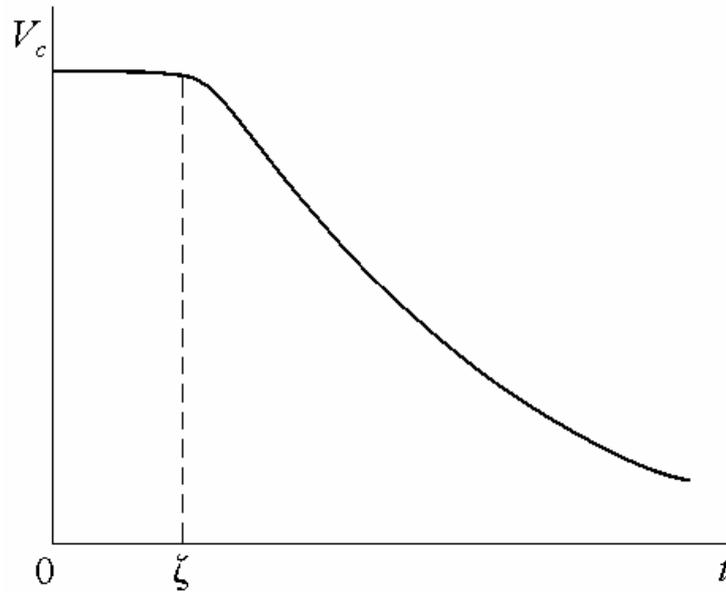


Рис. 2.4. Падение производительности ПВ фильтра со временем при определяющем влиянии осадкообразования на наружной поверхности мембраны (АП механизм)

Здесь  $\zeta$  – 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:

$$k_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{dV_s}{dt} + \frac{dV_c}{dt} \right). \quad (2.177)$$

Уравнение этой прямой как функции  $t$  имеет вид:

$$V = k_1 t + b_1, \quad (2.178)$$

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

Подставляя в уравнение (2.178) значение  $V = V_c(\zeta)$  определяем время начала процесса осадкообразования  $t_c$ :

$$t_c = \frac{1}{k_1} (V_c(\zeta) - b_1). \quad (2.179)$$

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

$$y_1(t) = - \left( \frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} t + b_2, \quad (2.180)$$

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

Для второго перпендикуляра

$$y_2(t) = - \left( \frac{dV(t_c)}{dt} \right)^{-1} t + b_3, \quad (2.181)$$

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

Откуда координаты центра окружности и ее радиус равны:

$$t_{cen} = \frac{b_3 - b_2}{- \left( \frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} + \left( \frac{dV(t_c)}{dt} \right)^{-1}}, \quad (2.182)$$

$$y_{cen} = - \left( \frac{dV(t_{cr})}{dt} \right)^{-1} t_{cen} + b_2, \quad (2.183)$$

$$R_c = \sqrt{(t_{cr} - t_{cen})^2 + (V(t_{cr}) - y_{cen})^2}. \quad (2.184)$$

Конечное уравнение для промежуточной кривой производительности приобретает следующий вид:

$$y = y_{cen} - \sqrt{R_c^2 - (t - t_{cen})^2}. \quad (2.185)$$

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

$$\text{При } t \leq t_{cr}, \quad V = V_s(t). \quad (2.186)$$

$$\text{При } t_{cr} < t \leq t_c, \quad V = y_{cen} - \sqrt{R_c^2 - (t - t_{cen})^2}. \quad (2.187)$$

$$\text{При } t > t_c, \quad V = V_c(t - t_c). \quad (2.188)$$

### **2.3. Влияние проницаемости мембран на величину коэффициентов адсорбции и пептизации**

Как видно из вышеизложенного, определяющими факторами в адсорбционно–пептизационном механизме являются величины коэффициентов адсорбции и пептизации. Как уже было указано в литературном обзоре, 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 половолоконного 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 [12].

Согласно этому подходу вместо решения уравнения конвективной диффузии (1.13) для единичного половолоконного коллектора предложено находить выражения для коэффициентов адсорбции  $\beta$  и пептизации  $\alpha$  на единицу наружной поверхности ПВ мембран путем решения уравнений массопереноса в слое поверхностных сил. Полученные выражения могут быть затем использованы в линейном уравнение 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 [12]. 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. 2.5) [51]. Характерными точками этой конфигурации являются ближняя яма с потенциалом  $\Phi_1$ , находящаяся на расстоянии  $h_1$  от поверхности, потенциальный барьер  $(h_m, \Phi_m)$  и дальняя предбарьерная яма  $(h_2, \Phi_2)$ . 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.

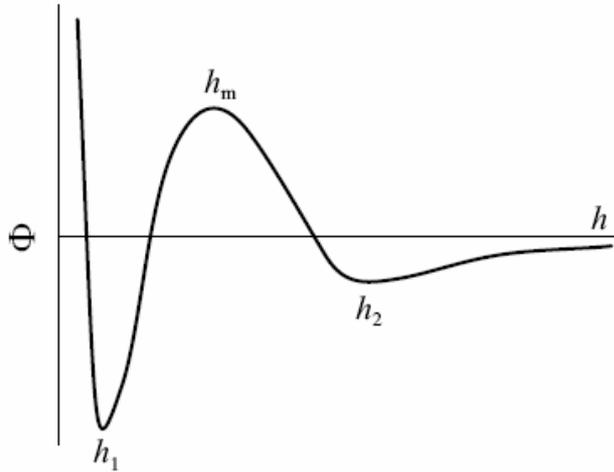


Рис. 2.5. Парный потенциал взаимодействия

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 [51] задается в виде:

$$\Phi_B(h) = \frac{A\delta_c^6}{7560} \left[ \frac{8a+h}{(2a+h)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right], \quad (2.189)$$

где  $A$  – постоянная Гамакера,  $\delta_c$  – диаметр столкновения,  $a$  – радиус частиц.

Потенциал притяжения Ван–дер–Ваальса с учетом эффекта запаздывания [51] записывается как:

$$\Phi_A(h) = -\frac{Aa}{6h} \left[ 1 - \frac{bh}{\tilde{\lambda}} \ln \left( 1 + \frac{\tilde{\lambda}}{bh} \right) \right], \quad (2.190)$$

где  $\tilde{\lambda}$  – характеристическая длина волны, равная для большинства материалов 100 нм,  $b$  – коэффициент, равный 5.32.

Потенциал взаимодействия двойного электрического слоя [114] имеет следующий вид:

$$\Phi_R(h) = \pi \varepsilon \varepsilon_0 a \left\{ 2\Psi_1\Psi_2 \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + \right. \\ \left. + (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\}, \quad (2.191)$$

где  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\Psi_1, \Psi_2$  – 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 [51].

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 [15]. 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 [15, 106–108].

В данном исследовании будет рассматриваться фильтрация суспензии латексных частиц размером 40 нм при скоростях пермеата в диапазоне от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  м/с. Наши оценки, проведенные с помощью формул, приведенных в [15, 106], 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. 2.5, 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:

$$J_{ad} = -D(h) \frac{dc}{dh} - \frac{D(h)}{kT} \frac{d\Phi}{dh} c - V_p c, \quad (2.192)$$

$$c(h_1) = 0, \quad (2.193)$$

$$c(h_2) = c_b, \quad (2.194)$$

где условие (2.193) записано в рамках модели стока [51],  $J_{ad}$  – поток адсорбирующихся частиц,  $c_b$  – концентрация частиц 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

$\frac{h/a}{1 + h/a}$  [50]. 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:

$$\beta = -\frac{J_{ad}}{c_b} = D_{\infty} \exp\left[\frac{\Phi(h_2)}{kT} + \frac{V_p}{D_{\infty}} F_1(h_2)\right] \times \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp\left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_{\infty}} F_1(h)\right] \frac{dh}{f_1(h/a)}\right)^{-1}, \quad (2.195)$$

где

$$F_1(h) = \int_{h_1}^h \frac{dy}{f_1(y/a)} = h - h_1 + a \ln \frac{h}{h_1}. \quad (2.196)$$

Уравнение для десорбционного потока частиц в данном случае принимает вид:

$$J_{per} = -D(h) \frac{dc}{dh} - \frac{D(h)}{kT} \frac{d\Phi}{dh} c - V_p c, \quad (2.197)$$

$$c(h_1) = \Gamma / \delta, \quad (2.198)$$

$$c(h_2) = 0. \quad (2.199)$$

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 (2.197) – (2.199) можно сразу записать в виде

$$\alpha = \frac{J_{per}}{\Gamma} = \frac{D_{\infty}}{\delta} \exp\left(\frac{\Phi(h_1)}{kT}\right) \left(\int_{h_1}^{h_2} \exp\left[\frac{\Phi(h)}{kT} + \frac{V_p}{D_{\infty}} F_1(h)\right] \frac{dh}{f_1(h/a)}\right)^{-1}. \quad (2.200)$$

### **Глава 3. ВЕРИФИКАЦИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ФИЗИКО– МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПУТЕМ СРАВНЕНИЯ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ**

#### **3.1. Тупиковые фильтры с постоянным давлением и переменной скоростью фильтрации**

Для верификации разработанных теоретических моделей использовали экспериментальные данные, полученные на тупиковых микро– и ультрафильтрационных ПВ фильтрах с НФП при постоянном давлении и переменной скорости пермеата [20, 78].

Работу бескорпусного микрофильтрационного аппарата STERAPOR–S (Рис. 3.1) производства Mitsubishi Rayon Engineering Co., погруженного в реакционный сосуд биореактора, изучали в ходе пилотного эксперимента по стабилизации и извлечению воды из промышленных стоков [20]. Использовали ПВ фильтр с НФП с площадью фильтрующей поверхности полиэтиленовых мембран  $0.3 \text{ м}^2$ , длиной  $0.32 \text{ м}$  и размером пор  $0.1 \text{ мкм}$ . 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  $80 \text{ кПа}$ . На разрежении  $80 \text{ кПа}$  отмечали заметное влияние на производительность сжимаемости осадка. Начальная скорость пермеата при разрежении внутри волокон  $20 \text{ кПа}$  составляла  $2.76 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$  при исходной концентрации взвешенных веществ, равной  $4.47 \text{ кг/м}^3$ . 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.

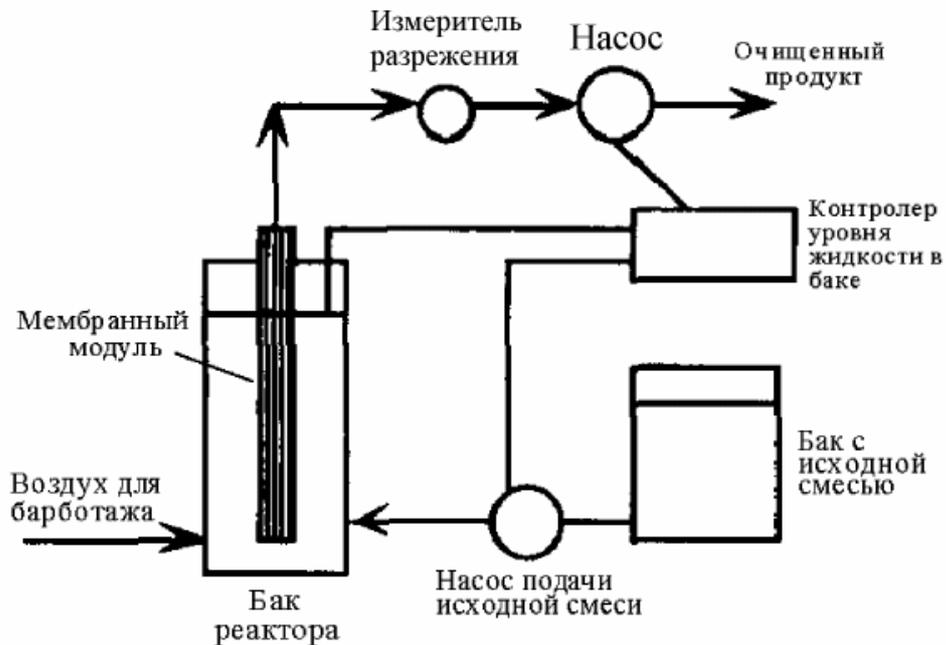


Рис. 3.1. Схема проведения эксперимента

Для обработки экспериментальных данных использовали численное решение для адсорбционно–пептизационной задачи (2.43) – (2.44), решение уравнения (1.1) при  $n = 0$  (традиционное осадкообразование на поверхности)

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{\sqrt{1 + 4kt}} \quad (3.1)$$

и эмпирическую формулу

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{1 + a_1 N_\alpha^{0.5} (sV_0 t)^{a_2}}, \quad (3.2)$$

где  $a_1 > 0$  и  $0 < a_2 < 1$  – параметры, зависящие от  $N_\alpha$  и  $N_\beta$ , которая была подобрана из соображений наилучшей сходимости с численным решением для адсорбционно–пептизационного случая.

Использование формулы (3.1), не учитывающей объемный эффект процесса массопереноса в фильтре, вместо численного решения объемно–

поверхностной задачи с традиционным механизмом было обусловлено двумя причинами. Во-первых, как следует из приближенного решения для традиционного механизма – уравнения (2.65) – (2.69), концентрация  $c = c_0$  устанавливается почти по всей длине фильтра за очень небольшое время, практически равное времени вытеснения из фильтра начального объема дистиллированной воды. Особенностью традиционного механизма является то, что отвод пермеата не приводит к изменению концентрации взвешенных частиц в аппарате, так как все частицы из потока проницаемости уходят в слой осадка. Во-вторых, сравнение численного решения с формулой (3.1) показало, что небольшое различие между ними наблюдается лишь на самом начальном участке.

Как уже было указано в преамбуле к приближенному методу, предложенному в разделе 2.1.3, его погрешность будет недопустимо высокой (до 20% согласно нашим оценкам) при описании процесса, в котором поток смеси на входе в фильтр падает в несколько раз, что и имело место в рассматриваемых экспериментах. Поэтому для описания экспериментов на тупиковых фильтрах при постоянном давлении этот метод не применялся.

На Рис. 3.2 – 3.4 показана аппроксимация экспериментальных данных, показывающих величину падения производительности фильтра со временем, с помощью численного АП решения и формул (3.1) и (3.2). Как в численном решении, так и в формулах (3.1) и (3.2), значения основных коэффициентов 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 АП решения и формулы (3.2) осуществлялась путем подбора коэффициентов, соответствующих наименее возможному 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 и, аппроксимируя экспериментальные точки с помощью прямой линии, после чего путем аналитического перехода к зависимости производительности от времени находили эмпирическое значение коэффициента перед  $t$  в формуле (3.1). 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 АП решением 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 (3.1), 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 (3.2), в которой эмпирический показатель степени при времени был равен 0.75, аппроксимирует экспериментальные данные почти также хорошо, как и численное АП решение.

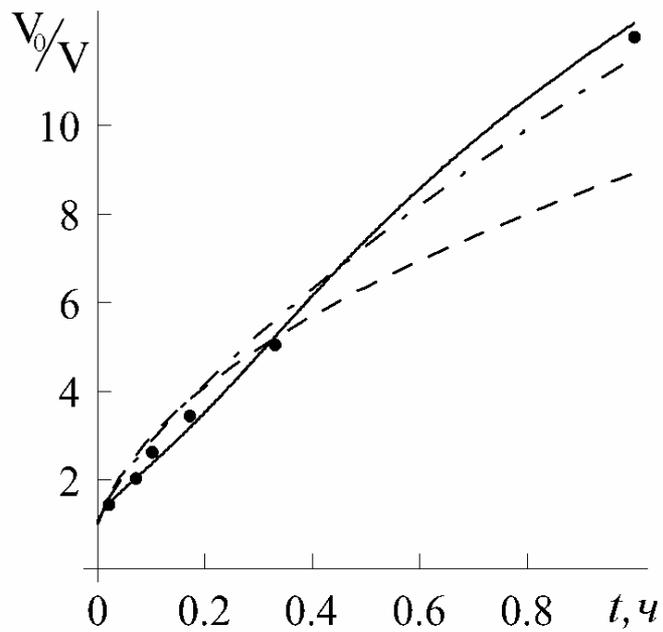


Рис. 3.2. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при 20 кПа [20]; сплошная кривая – АП механизм ( $N_\beta = 6.2$ ,  $N_\chi = 0.051$ ,  $K_\tau = 2.3$  1/с,  $N_\alpha = 0.0034$ ); штриховая – традиционный механизм по формуле (3.1) ( $k = 5.47 \cdot 10^{-3}$  1/с), штрихпунктирная – формула (3.2) ( $a_2 = 0.75$ ,  $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$ ,  $V_0 = 2.76 \cdot 10^{-5}$  м/с)

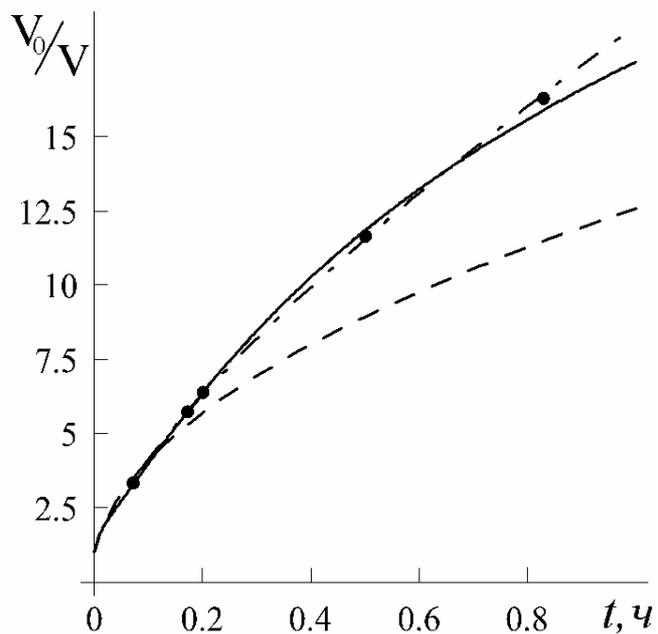


Рис. 3.3. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при 40 кПа [20]; сплошная кривая – АП механизм ( $N_\beta = 3.1$ ,  $N_\chi = 0.051$ ,  $K_\tau = 2.3$  1/с,  $N_\alpha = 0.0034$ ); штриховая – традиционный механизм по формуле (3.1) ( $k = 1.09 \cdot 10^{-2}$  1/с), штрихпунктирная – формула (3.2) ( $a_2 = 0.75$ ,  $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$ ,  $V_0 = 5.52 \cdot 10^{-5}$  м/с)

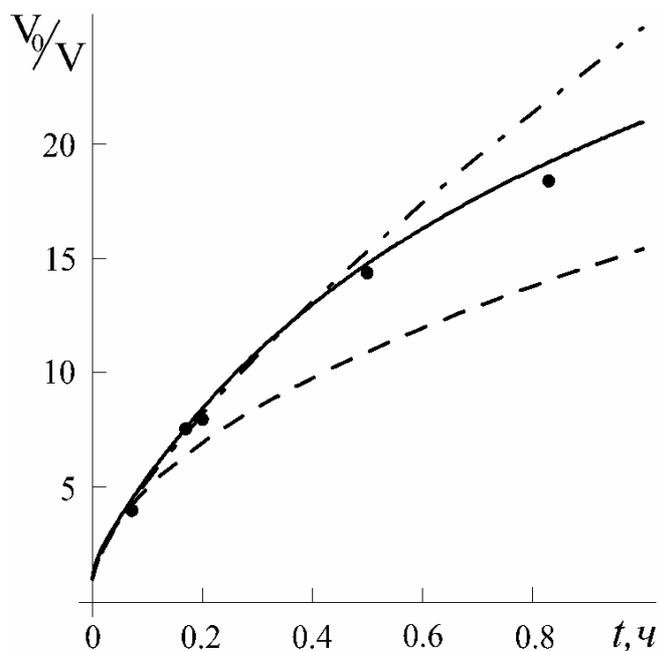


Рис. 3.4. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при 60 кПа [20]; сплошная кривая – АП механизм ( $N_\beta = 2.07$ ,  $N_\chi = 0.051$ ,  $K_\tau = 2.3$  л/с,  $N_\alpha = 0.0034$ ); штриховая – традиционный механизм по формуле (3.1) ( $k = 1.64 \cdot 10^{-2}$  л/с), штрихпунктирная – формула (3.2) ( $a_2 = 0.75$ ,  $a_1 N_\chi^{0.5} s^{0.75} = 59.61$ ,  $V_0 = 8.28 \cdot 10^{-5}$  м/с)

Аналогичным образом были аппроксимированы экспериментальные данные, полученные в [78], где извлекали воду из раствора с активированным илом в биореакторе с помощью погруженного в реакционный сосуд микрофльтрационного ПВ модуля с НФП. Блок–схема эксперимента была аналогична изображенной на Рис. 3.1. Начальная скорость пермеата в лабораторном модуле с 20 короткими полыми волокнами со средним диаметром пор 0.1 мкм составляла  $250$  л/( $\text{м}^2 \text{ч}$ ), внутренний и наружный диаметры волокон составляли 0.3 и 1.3 мм, а общая площадь фильтрующей поверхности была  $0.01225$   $\text{м}^2$ . Погрешность измерения производительности не превышала 2%.

Из Рис. 3.5 следует, что, как и для Рис. 3.2–3.4, отмечается хорошее согласие АП модели и формулы (3.2) с экспериментальными данными, тогда как формула (3.1) неплохо описывает лишь начальный участок

экспериментальной кривой. Следует отметить, что здесь показатель степени в формуле (3.2) также равен 0.75.

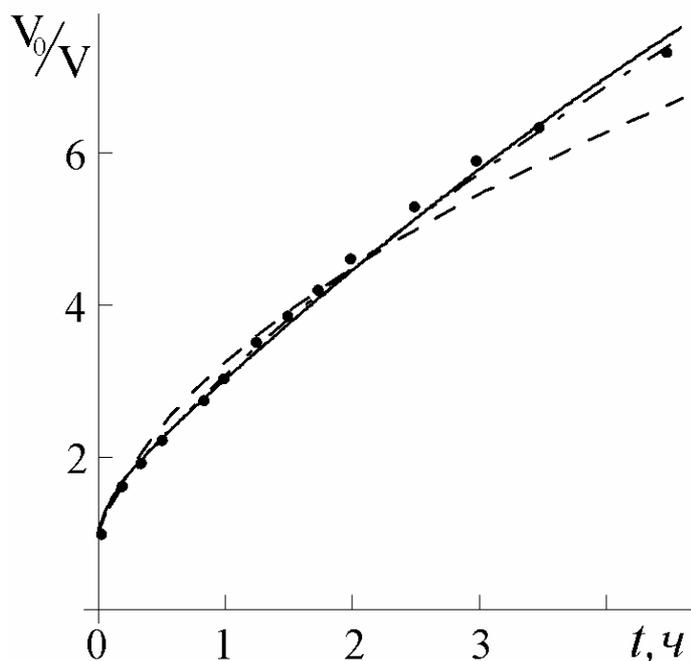


Рис. 3.5. Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные [78]; сплошная кривая – АП механизм ( $N_{\beta} = 2.6$ ,  $N_{\chi} = 0.0072$ ,  $K_{\tau} = 0.7$  1/с,  $N_{\alpha} = 0.0006$ ); штриховая – традиционный механизм по формуле (3.1) ( $k = 6.64 \cdot 10^{-4}$  1/с), штрихпунктирная – формула (3.2) ( $a_2 = 0.75$ ,  $a_1 N_{\chi}^{0.5} s^{0.75} = 5.86$ ,  $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с)

На основании вышеприведенных результатов можно сделать вывод о том, что АП механизм адекватно передает характер падения производительности в ПВ фильтрах с НФП, работающих в режиме постоянного перепада рабочего давления через мембрану. Отличие в законах падения производительности со временем между традиционным и АП механизмом 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 АП 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 – адсорбционный – прямо пропорционален концентрации взвешенных веществ в рассматриваемой точке, второй (пептизационный) – прямо пропорционален удельной массовой концентрации осадка (коэффициенты адсорбции и пептизации здесь принимаем постоянными). Ясно, что на начальном участке согласно АП 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. 3.6).

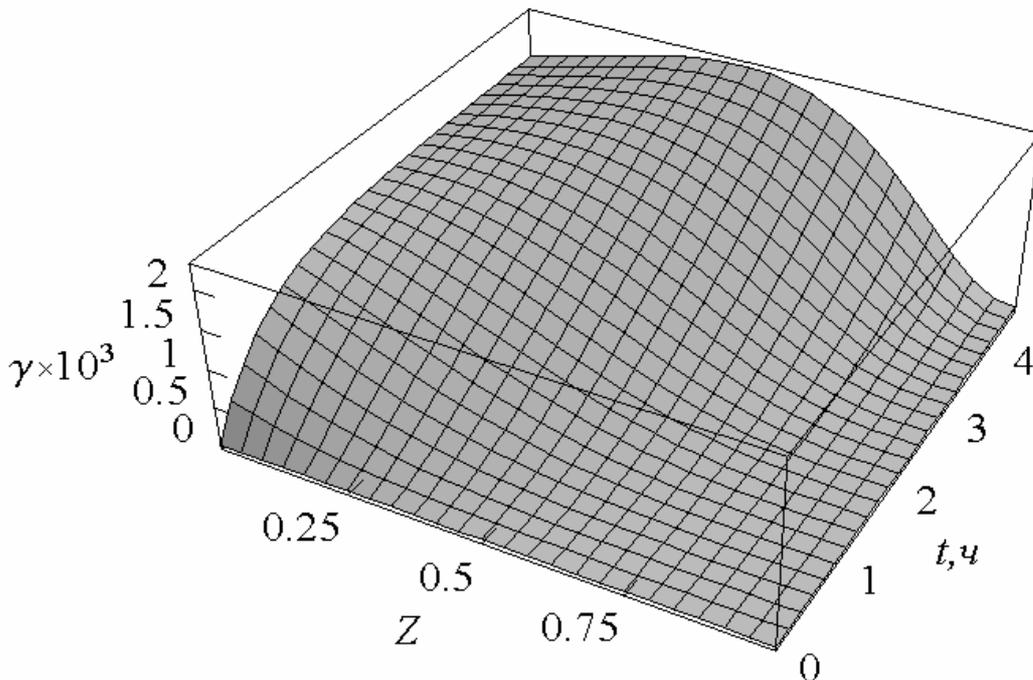


Рис. 3.6. Профиль удельной массовой концентрации осадка в тупиковом ПВ фильтре (приближенный метод:  $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $N_\chi = 0.0072$ ,  $s = 3877$  1/м)

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 адсорбционного потока. Пептизационный поток будет заметно противодействовать росту осадка лишь при достижении достаточно высоких значений удельной массовой концентрации 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 (3.2), форма которой была подобрана путем сравнения с результатами численного АП 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.

### **3.2. Тупиковые фильтры с постоянной скоростью фильтрации и переменным давлением**

Для аппроксимации экспериментальных данных, полученных в тупиковых ПВ фильтрах с НФП, работающих в режиме постоянной производительности, использовали приближенное решение АП задачи с усреднением проницаемости по времени и глубине фильтра – уравнения (2.14), (2.84) и (2.87); уравнение (3.3), представляющее собой линейную зависимость от времени и вытекающее из традиционного механизма, а также уравнение (3.4), взятое из [7, 11]. Естественно, что линейное уравнение использовали

только для случая, где экспериментальная кривая близка по форме к прямой линии.

$$\frac{P}{P_0} = a_3 t + 1, \quad (3.3)$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 - m + \frac{m}{\left(1 - \frac{a_4}{m} t\right)^2}. \quad (3.4)$$

В [93] дано описание экспериментов по очистке вторичных стоков из реактора периодического действия по переработке промышленных сточных вод с помощью микрофльтрационного ПВ фильтра с НФП, который испытывали как в тупиковом, так и в проточном режиме с целью определения режима, обеспечивающего наивысший экономический эффект. Перерабатывали сточные воды пивного производства на пилотной установке, состоящей из последовательно соединенных двух биореакторов и микрофльтрационного ПВ фильтра с НФП общей площадью  $1 \text{ м}^2$ . Мембранный модуль Memcoг фирмы US Filter имел длину 57 см, диаметр 6 см, вмещал 3000 полых волокон длиной 40 см, наружным диаметром 650 мкм и внутренним 300 мкм. Полые волокна были изготовлены из полипропилена с номинальным размером пор 0.2 мкм. Цикл фильтрования останавливался, когда растущее давление достигало предельного значения, после чего осуществляли очистку поверхности мембраны пульсирующим потоком сжатого воздуха, пропускаемым изнутри полых волокон. Поддерживаемый уровень скорости пермеата составлял  $30 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ . Процесс начинали при 5 кПа. Концентрация взвешенных частиц в суспензии была около 43 мг/л. Суммарная задерживающая способность модуля по всему циклу была на уровне 97–98%, что подразумевало наличие постепенного закупоривания пор на начальном участке процесса.

На Рис. 3.7 представлены экспериментальные точки и расчетная АП кривая, построенная с помощью эмпирических коэффициентов. Как видно из рисунка, на начальном этапе процесса перепад давления через мембрану

скачкообразно падал до 1 кПа, после чего достаточно резко возрастал до почти начального уровня 5 кПа. В этот момент отмечается снижение скорости роста перепада давления и его более плавный рост до 20 кПа. Ясно, что в начальный момент времени производительность мембран равнялась производительности по дистиллированной воде – около  $30 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч})$  при разрежении 1 кПа, и вследствие процесса постепенного закупоривания перепад давления должен был резко нарастать, чтобы поддерживать производительность на том же уровне. Когда перепад давления подрос до 5 кПа, процесс постепенного закупоривания практически закончился, диаметр пор достиг значения диаметра отсечки, и определяющим фактором в росте перепада давления через мембрану стал процесс осадкообразования на наружной поверхности мембран. Соответственно, начальный участок роста перепада давления от 1 до 5 кПа описали с помощью уравнения (3.4), а последующий процесс с помощью уравнений (2.14), (2.84) и (2.87). Стыковку этих двух процессов провели аналогично расчету промежуточного этапа в АП модели с постепенным закупориванием. Расчеты по традиционной модели не проводили, т.к. экспериментальная зависимость даже приближенно не напоминает прямую линию.

Видно, что расчетная кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные точки. Это наглядно показывает, что использование крупнопористых мембран, в которых будет идти постепенное закупоривание пор до диаметра отсечки на начальном этапе процесса может позволить снизить энергетические расходы на поддержание постоянной производительности. Это подтверждает актуальность анализа, который будет проведен в следующем разделе с помощью АП модели с постепенным закупориванием.

В [47] представлены данные экспериментов, полученных на лабораторной ультрафильтрационной установке по очистке биологически переработанных сточных вод. Схема установки была аналогична показанной на

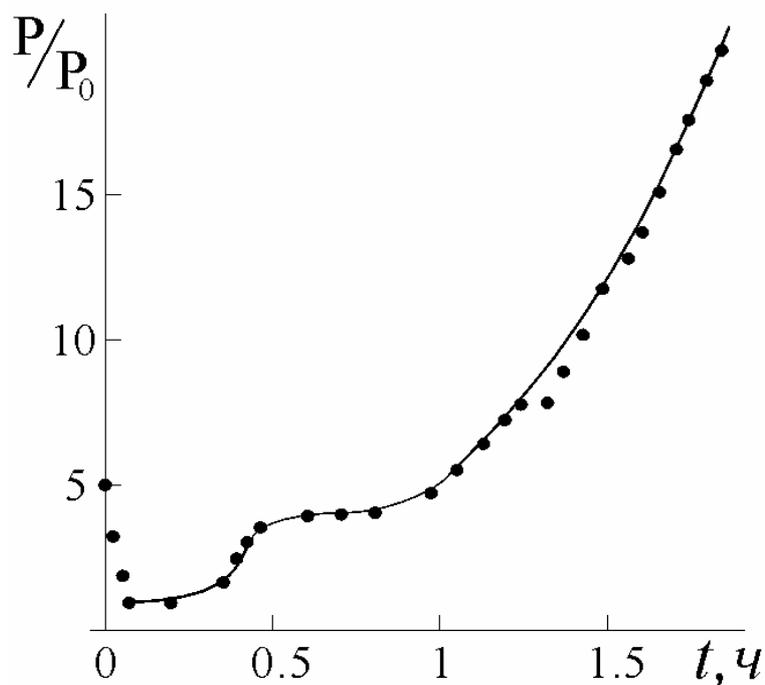


Рис. 3.7. Зависимость перепада давления от времени: точки – экспериментальные данные при производительности  $30 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч})$  [93], сплошная линия – АП модель с постепенным закупориванием ( $m = 0.2$ ,  $a_4 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}$ ,  $N_\beta = 10$ ,  $N_\chi = 0.01$ ,  $K_\tau = 2.9 \text{ 1/с}$ ,  $N_\alpha = 0.001$ )

Рис. 3.1. Лабораторный ПВ модуль с НФП типа ZW1 компании Zenon Environmental был оснащен полимерными полыми волокнами ZeeWeed с наружным диаметром 3.4 мм и номинальным размером пор 0.03 мкм. Лабораторный модуль содержал 80 волокон длиной 20 см с общей площадью фильтрующей поверхности  $0.093 \text{ м}^2$ . Концентрация взвешенных веществ в исходной суспензии была, в среднем, около 30 мг/л. Начальное разрежение, при котором проницаемость мембран по дистиллированной воде равнялась  $48 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , было 8 кПа.

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью АП и традиционных методов показана на Рис. 3.8.

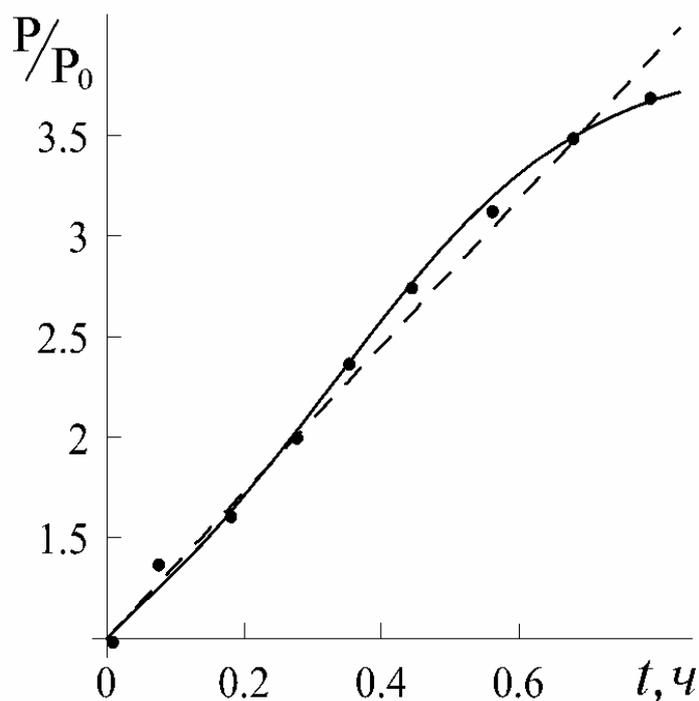


Рис. 3.8. Зависимость перепада давления от времени: точки – экспериментальные данные [47], сплошная линия – АП механизм ( $N_{\beta} = 11.95$ ,  $N_{\chi} = 0.00208$ ,  $K_{\tau} = 7.6 \text{ л/с}$ ,  $N_{\alpha} = 0.0016$ ); штриховая линия – традиционный механизм ( $a_4 = 0.00101$ )

Видно, что для режима с постоянной производительностью, в котором постепенное закупоривание пор практически отсутствует из-за того, что средний размер пор полволоконных мембран близок к диаметру отсечки, АП метод аппроксимирует экспериментальные данные значительно лучше, чем традиционный, особенно для больших значений времени.

Таким образом, результаты проведенной аппроксимации экспериментальных данных позволяют сделать вывод о том, что образование осадка на поверхности мембран в ПВ фильтрах с НФП, использующихся для осветления сточных вод, происходит согласно АП механизму, а для крупнопористых полволоконных мембран на начальной стадии процесса характерно постепенное закупоривание входного участка поры до диаметра отсечки. Следовательно, мы можем использовать разработанные модели для анализа влияния различных факторов на эффективность работы ПВ фильтров с НФП.

## Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И СВОЙСТВ МЕМБРАН НА РАБОТУ ПВ ФИЛЬТРОВ С НФП

### 4.1. Тупиковый фильтр

Согласно разработанной в разделе 2 модели для ПВ фильтра основными параметрами, которые могут влиять на его производительность, являются перепад давления через мембрану (диктует значение начальной проницаемости), коэффициенты адсорбции и пептизации взвешенных частиц, концентрация и размер взвешенных частиц, коэффициент отсечки, средний радиус пор мембраны и значение параметра  $m$ .

Зависимость производительности от концентрации исходной суспензии в разработанной модели имеет тот же характер, что и для всех УФ и МФ аппаратов: с ростом концентрации производительность падает. К сожалению, в литературе отсутствуют детальные экспериментальные данные по влиянию концентрации исходной суспензии на производительность тупиковых ПВ фильтров с НФП. К тому же при очистке сточных вод выбор параметра, который мог бы быть подставлен в уравнения в качестве концентрации, весьма произволен и определяется конкретными целями и ситуацией. Поэтому детальное изучение этой зависимости в настоящей работе не проводилось.

На Рис. 4.1 проведено сравнение скорости падения производительности фильтра, рассчитанное конечно–разностным методом для трех значений перепада давления через мембрану. Кривые взяты с Рис. 3.2 – 3.4. Видно, что чем выше перепад давления, и соответственно начальная скорость пермеата, тем сильнее относительное падение производительности в ходе процесса. Следует отметить, что в основу всех расчетов этого раздела были положены значения входных параметров, определенные эмпирически при расчете кривых на Рис. 3.2 – 3.5.

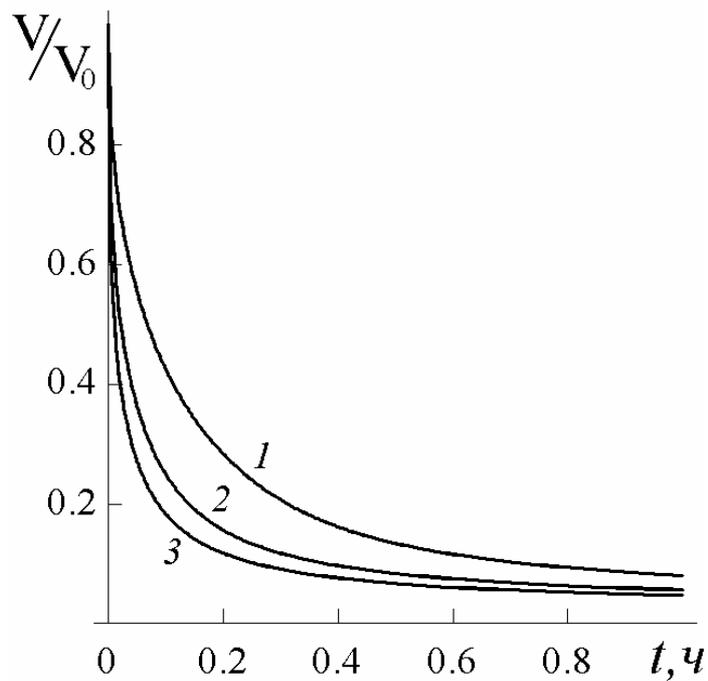


Рис. 4.1. Изменение производительности фильтра со временем:  $P = (1) 20, (2) 40, (3) 60$  кПа

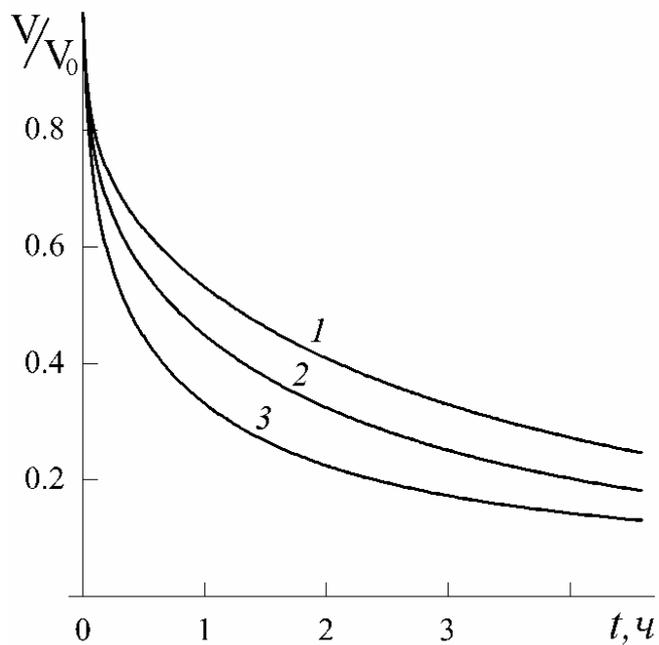


Рис.4.2. Изменение производительности фильтра со временем ( $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $N_\chi = 0.0072$ ,  $s = 3877$  1/м):  $\beta = (1) 5.42 \cdot 10^{-4}, (2) 3.61 \cdot 10^{-4}, (3) 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с

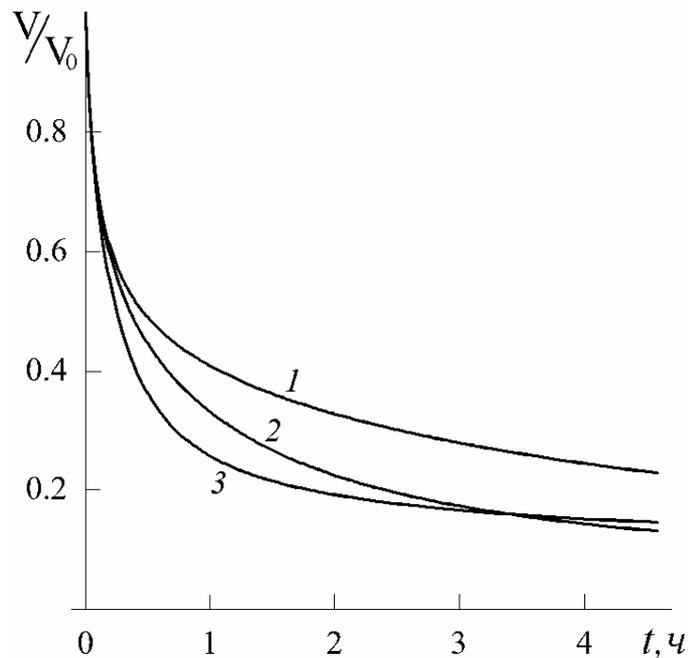


Рис.4.3. Изменение производительности фильтра со временем ( $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $N_\chi = 0.0072$ ,  $s = 3877$  1/м):  $\alpha = (1) 8.4 \cdot 10^{-5}$ , (2)  $4.2 \cdot 10^{-4}$ , (3)  $2.1 \cdot 10^{-3}$  1/с

На Рис. 4.2 построены кинетические кривые, рассчитанные конечно-разностным методом для трех разных значений коэффициента адсорбции при одинаковом значении начальной скорости пермеата и коэффициента пептизации, а на Рис. 4.3 – для трех разных значений коэффициента пептизации при одинаковом значении начальной скорости пермеата и коэффициента адсорбции. Видно, что чем выше коэффициент адсорбции, тем выше значение производительности; и чем выше коэффициент пептизации, тем ниже производительность. Этот результат, полученный для ПВ фильтра с НФП, прямо противоположен общепринятому заключению, выведенному для УФ и МФ плоскокамерных и трубчатых аппаратов, а также тупиковых фильтров с плоской мембраной, согласно которому для улучшения производительности следует использовать мембраны с более низкими адсорбционными способностями [39, 43, 86, 134]. Объяснение этому результату следует непосредственно из процесса формирования профиля удельной массовой концентрации осадка (Рис. 3.6). Чем выше коэффициент адсорбции, тем дольше

и больше взвешенных частиц захватывается на сравнительно небольшом входном участке фильтра. Чем ниже коэффициент пептизации, тем меньше частиц возвращается во взвешенное состояние. Таким образом, "фронт волны" осадка с ростом коэффициента адсорбции и снижением коэффициента пептизации движется медленнее вглубь фильтра.

Продолжим рассмотрение влияние свойств полуволоконных мембран на производительность тупиковых ПВ фильтров. Как уже указывалось выше, если средний размер пор мембраны будет превышать диаметр отсечки для взвешенных частиц, то на начальном этапе процесса мембранного разделения будет происходить процесс постепенного закупоривания пор на относительно небольшом входном участке пор ( $m$  – отношение длины этого участка к длине поры – должно быть заметно меньше единицы). Согласно нашей модели параллельно с этим процессом будет происходить адсорбция и пептизация частиц на участках сплошной поверхности между порами. Таким образом, к моменту, когда диаметр устья поры уменьшится до диаметра отсечки, на мембране может появиться заметный слой осадка с "кратерами" вокруг устьев пор. Понятно, что эти кратеры после достижения диаметра отсечки очень быстро заполнятся осадком и дальше будет происходить рост сплошного слоя осадка. Целью нижеприведенных расчетов было определить, как может сказаться процесс постепенного закупоривания с параллельным осадкообразованием на непористых участках поверхности мембраны на суммарную производительность ПВ фильтра.

На Рис. 4.4 – 4.6 приведены результаты расчетов для производительности радиального ПВ фильтра при различных значениях коэффициента отсечки  $k_{oc}$ , среднего радиуса пор мембраны  $\tilde{r}_0$  и значениях  $m$ . Для этих расчетов были использованы следующие значения параметров:

$$r_0 = 0.0381 \text{ м}, r_{in} = 0.005 \text{ м}, \alpha = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ 1/с}, \beta = 1.81 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}, c_0 = 0.5 \text{ кг/м}^3,$$

$$P = 20 \text{ кПа}, \varepsilon_h = 0.45, D_{in} = 0.31 \text{ мм}, D_{ext} = 0.48 \text{ мм}, L_f = 0.40 \text{ м}, \rho_p = 2.3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

$$\mu = 10^{-3} \text{ Па с}, a = 20 \text{ нм}, \theta_f = 0.6, \theta_m = 0.64, \theta = 0.5.$$

Другие необходимые параметры рассчитывались по формулам:

$$S = 4\pi\varepsilon_h L_f (\tilde{r}_0^2 - \tilde{r}_{in}^2) / D_{ext}, \quad l = (D_{ext} - D_{in}) / 2, \quad N = S\theta_f / (\pi\tilde{r}_0^2),$$

$$N_h = S / (\pi D_{ext} L_f).$$

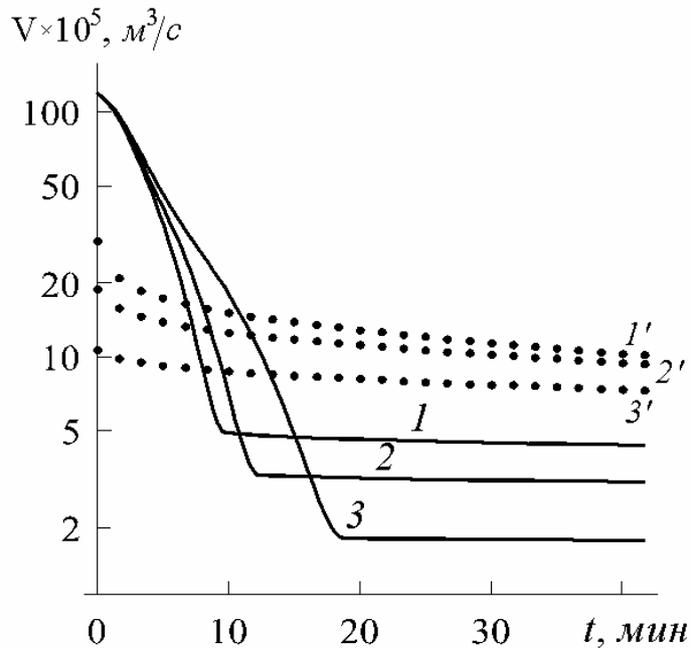


Рис. 4.4. Изменение производительности фильтра со временем ( $m = 0.2$ ,  $\tilde{r}_0 = 100$  нм):  $k_{oc} = (1) 2.5$ ,  $(2) 2.0$ ,  $(3) 1.5$ ; точки – численное решение для процесса без постепенного закупоривания при  $\tilde{r}_0 = (1') 2.5 \times 20$ ,  $(2') 2 \times 20$ ,  $(3') 1.5 \times 20$  нм

Как следует из Рис. 4.4, рост коэффициента отсечки приводит к более быстрому падению производительности на начальном этапе процесса 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 15 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

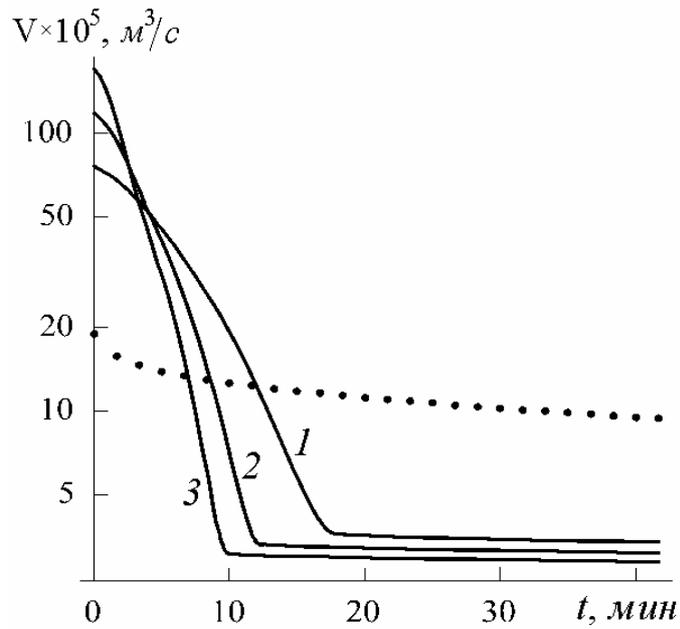


Рис.4.5. Изменение производительности фильтра со временем ( $k_{oc} = 2$ ,  $m = 0.2$ ):  $\tilde{r}_0 = (1) 80$ ,  $(2) 100$ ,  $(3) 120$  нм; точки – численное решение при  $\tilde{r}_0$ , равном половине диаметра отсечки  $2 \times 40$  нм

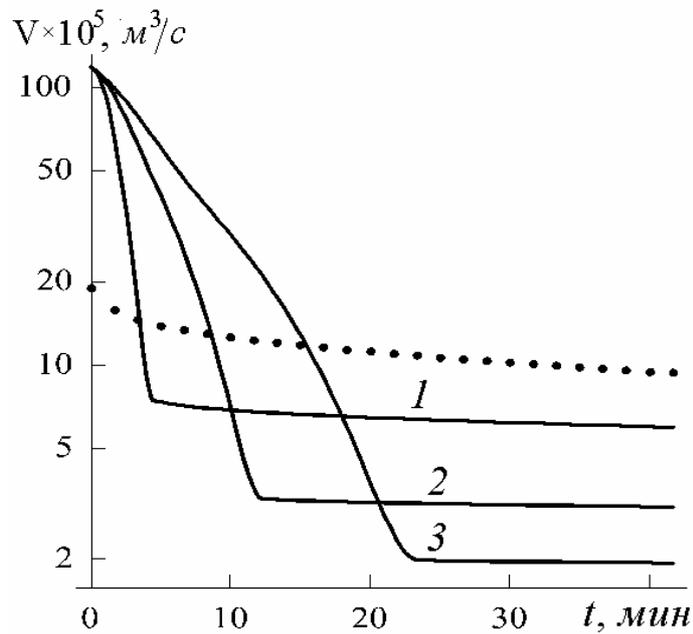


Рис.4.6. Изменение производительности фильтра со временем ( $k_{oc} = 2$ ,  $\tilde{r}_0 = 100$  нм):  $m = (1) 0.1$ ,  $(2) 0.2$ ,  $(3) 0.5$ ; точки – численное решение при  $\tilde{r}_0$ , равном половине диаметра отсечки  $2 \times 40$  нм

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 9 минут, а для  $k_{oc} = 1.5$  – в течение первых 13 минут.

Рис. 4.5 показывает, что с ростом  $\tilde{r}_0$  увеличивается начальное значение производительности, но происходит более резкое ее падение 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 7 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 9 и 12 минут, соответственно.

Из Рис. 4.6 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 закупоривания 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 8 и 16 минут, соответственно.

Объяснение полученным результатам лежит в следующем. Проведенные нами оценки профиля концентрации взвешенных частиц на этапе постепенного закупоривания показали, что из-за очень высокой начальной производительности по всему аппарату практически мгновенно

устанавливается почти плоский профиль концентрации, среднее значение концентрации в котором составляет около 90% от  $c_0$ . Соответственно, это инициирует быстрый рост по всему аппарату слоя осадка на непористой поверхности мембран, что в конце концов 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) – см. формулу (2.137). Ясно, что чем меньше  $k_{oc}$ , тем сильнее проявляется эта разница. При этом чем меньше  $m$ , тем быстрее достигается диаметр отсечки. 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 радиусом, 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.

Очевидно, что процесс постепенного закупоривания может быть использован лишь для тупиковых ПВ фильтров с НФП, так как в случае проточного ПВ фильтра с НФП постепенное закупоривание привело бы почти к мгновенному росту концентрации взвешенных частиц в потоке фильтрата до значения, близкого к  $c_0$ . В этом случае ни о каком выигрыше в суммарном объеме очищенного продукта не может быть и речи.

#### **4.2. Проточные половолоконные фильтры с постоянным давлением и постоянной скоростью фильтрации**

Для оценки ошибки, внесенной использованием приближенного метода с усреднением скорости пермеата по времени и координате в случае проточного ПВ фильтра с НФП, мы сравнили результаты расчетов, полученных с помощью приближенного метода, с результатами расчетов по асимптотическим формулам (2.125), (2.131) и (2.132), и численным решением уравнения (2.54) для нахождения скорости пермеата. Используемые в нижеприведенных расчетах базовые значения начальной скорости пермеата ( $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с), коэффициента адсорбции ( $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с), коэффициента пептизации ( $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с), удельной поверхности мембран ( $s = 3877$  1/м) и числа  $N_\chi$  ( $N_\chi = 0.0072$ ) были определены эмпирически по результатам аппроксимации экспериментальных данных из [78].

Сравнение значений концентрации взвешенных частиц и удельной массовой концентрации осадка, рассчитанных по приближенному методу, со значениями, определенными по асимптотическим формулам, показало, что ошибка приближенного метода при расчете временных профилей на входе в фильтр ( $z = 0$ ) не превышает 6% для малых значений времени, быстро падая до 1% и оставаясь не выше этого уровня в дальнейшем. Ошибка

приближенного решения при определении стационарных значений  $c$  и  $\Gamma$  не превышала 1%.

Сравнение с численным решением при нахождении скорости пермеата приведено на Рис. 4.7.

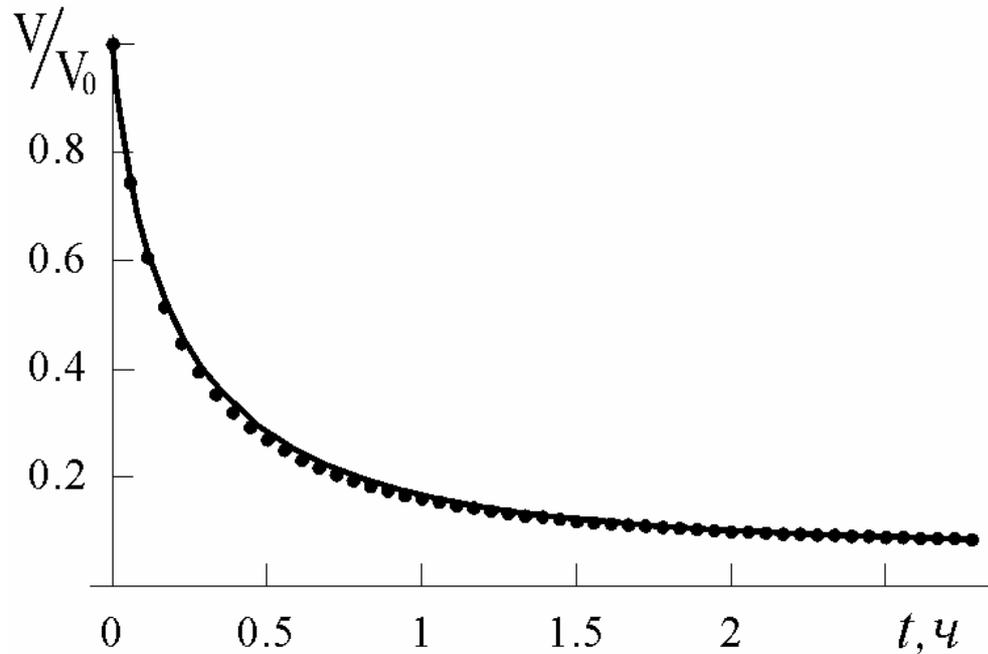


Рис. 4.7. Сравнение численного и приближенного решений ( $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $s = 3877$  1/м,  $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\xi_0 = 0.99$ ,  $d = 0.05$  м,  $N_\chi = 0.0072$ ): сплошная кривая – приближенное решение, точки – численное решение

Видно, что приближенное решение дает небольшое отклонение от численного (1–3%) на начальном этапе процесса, практически совпадая с последним при больших временах. При этом приближенная кривая практически точно передает форму численной кривой. В ходе расчетов было установлено, что чем больше значение времени, по которому проводится усреднение, тем меньше отклонение приближенного решения от численного во всем диапазоне времени процесса.

Таким образом, полученные оценки показывают, что приближенный метод в случае проточного фильтра дает профили концентрации взвешенных

частиц и удельной массовой концентрации осадка, а также кривую скорости пермеата, практически не отличающиеся от точных решений. В связи с этим все последующие расчеты для проточного фильтра были проведены с помощью только приближенного метода.

На Рис. 4.8 показана зависимость концентрации взвешенных частиц от времени и расстояния вдоль проточного фильтра.

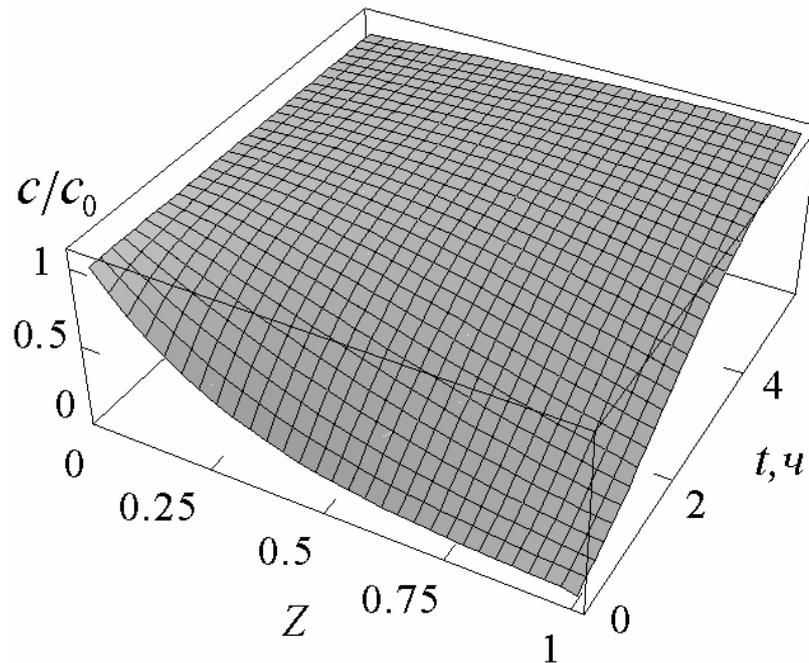


Рис. 4.8. Зависимость концентрации взвешенных частиц от времени и расстояния вдоль фильтра ( $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $s = 3877$  1/м,  $V_0 = 3.47 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\xi_0 = 0.99$ ,  $d = 0.05$  м,  $N_\chi = 0.0072$ )

Подобно классической кинетической кривой в адсорбционной колонке [76], 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. 4.9 представлена зависимость удельной массовой концентрации осадка от времени и расстояния вдоль проточного фильтра.

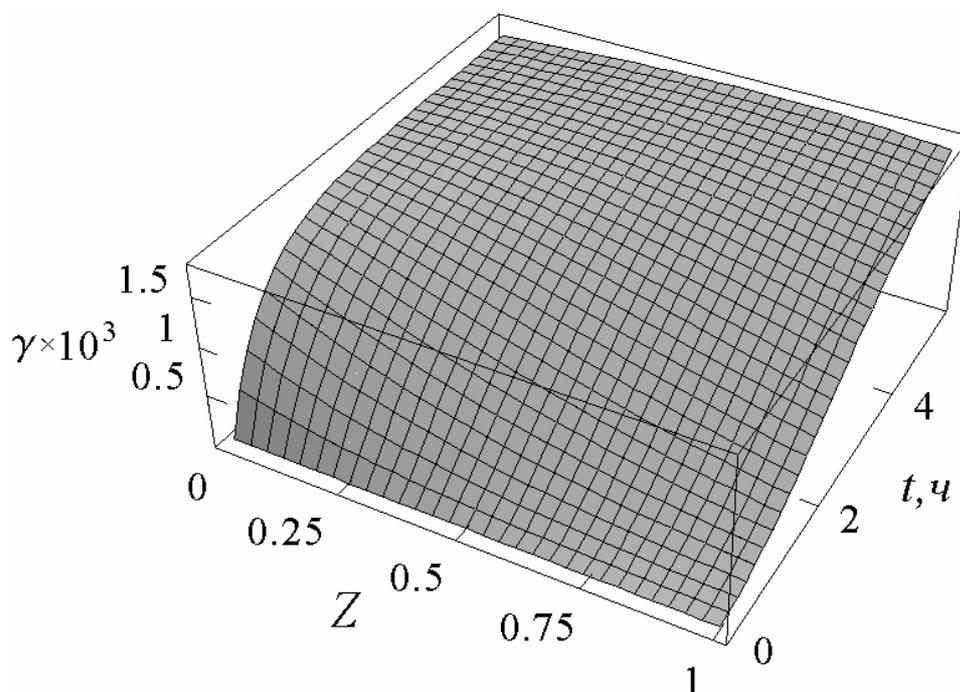


Рис. 4.9. Зависимость удельной массовой концентрации осадка от времени и расстояния вдоль фильтра ( $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $s = 3877$  1/м,  $V_0 = 3.47 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $\xi_0 = 0.99$ ,  $d = 0.05$  м,  $N_x = 0.0072$ )

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 растёт 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 растёт и достигает стационарного 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 проточного ПВ фильтра с НФП 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 мы выбрали 0.9.

Важным параметром, определяющим выбор производительности аппарата, является  $\xi_0$  – отношение начального потока пермеата к потоку суспензии на входе в фильтр. В таблице 4.1 представлены результаты расчетов работы фильтра для непрерывного и периодического режимов мембранного разделения при разных значениях  $\xi_0$  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.

Из табличных данных следуют три вывода. Во–первых, с приближением  $\xi_0$  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 межволоконном пространстве, а время запаздывания концентрационного фронта приобретает наибольшее значение, что способствует адсорбции частиц на поверхности мембран, расположенных ближе к входу фильтра [121]. 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 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 4.2 и 4.3 показаны результаты расчетов при разных значениях коэффициентов адсорбции и пептизации, соответственно.

Видно, что увеличение коэффициента адсорбции, также как и падение коэффициента пептизации, приводит к сильному росту получаемого суммарного объема очищенного раствора. Интересно отметить, что проточный

Таблица 4.1. Эффективность работы ПВ фильтра с НФП 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,  $N_\chi = 0.0072$ )

| $w_0 \times 10^3$ ,<br>м/с | $V_0 \times 10^5$ ,<br>м/с | $\xi_0$ | Непрерывный  |              | Периодический |              |
|----------------------------|----------------------------|---------|--------------|--------------|---------------|--------------|
|                            |                            |         | $t_{op}$ , с | $V_{av}/V_0$ | $t_{op}$ , с  | $V_{av}/V_0$ |
| 4.48                       | 1.16                       | 0.50    | 9316         | 0.478        | 14865         | 0.352        |
| 2.98                       | 1.16                       | 0.75    | 18870        | 0.462        | 27637         | 0.341        |
| 2.26                       | 1.16                       | 0.99    | 30267        | 0.455        | 41445         | 0.339        |
| 8.97                       | 2.31                       | 0.50    | 2656         | 0.534        | 4557          | 0.411        |
| 5.96                       | 2.31                       | 0.75    | 6634         | 0.473        | 10454         | 0.353        |
| 4.53                       | 2.31                       | 0.99    | 11518        | 0.451        | 16897         | 0.335        |
| 13.45                      | 3.47                       | 0.50    | 910          | 0.644        | 1542          | 0.534        |
| 8.95                       | 3.47                       | 0.75    | 3176         | 0.506        | 5164          | 0.389        |
| 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          | 0.698        | 729           | 0.625        |
| 13.59                      | 6.94                       | 0.99    | 1562         | 0.542        | 2359          | 0.447        |

Таблица 4.2. Эффективность работы ПВ фильтра с НФП в непрерывном и периодическом режимах мембранного разделения при разных значениях  $\beta$  ( $\alpha = 4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с,  $s = 3877$  1/м,  $d = 0.05$  м,  $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $N_\chi = 0.0072$ ,  $\xi_0 = 0.99$ )

| $\alpha \times 10^4$ ,<br>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        |

Таблица 4.3. Эффективность работы ПВ фильтра с НФП в непрерывном и периодическом режимах мембранного разделения при разных значениях  $\alpha$  ( $\beta = 1.81 \cdot 10^{-4}$  м/с,  $s = 3877$  1/м,  $d = 0.05$  м,  $V_0 = 6.94 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $N_\chi = 0.0072$ ,  $\xi_0 = 0.99$ )

| $\beta \times 10^4$ ,<br>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        |

фильтр, рассчитанный с использованием эмпирических значений входных расчетных параметров, взятых из [78], позволил бы получить сравнительно небольшие суммарные объемы очищенного продукта. Но уменьшение рабочего давления, а следовательно и начальной скорости пермеата, и/или повышение коэффициента адсорбции частиц (и/или понижение коэффициента пептизации) могли бы привести к многократному улучшению эффективности такого проточного аппарата.

Проведенное нами сравнение объемов очищенного продукта, которые могут быть получены с тупикового и проточного аппарата для задерживающей способности 0.9 при всех прочих равных условиях, показало, что проточный аппарат дает, как минимум, двукратное увеличение в объеме очищенного раствора.

Таким образом, вышеизложенное продемонстрировало, что проточные ПВ фильтры с НФП 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 проточных фильтров определяется значениями трех основных параметров: начальной скорости пермеата, коэффициентом адсорбции и коэффициентом пептизации. Эффективность тем выше, чем меньше начальная скорость пермеата, чем выше коэффициент адсорбции частиц, и чем меньше коэффициент пептизации.

В связи с последним выводом представляет интерес зависимость коэффициентов адсорбции и пептизации от величины скорости проницаемости.

#### **4.3. Зависимость коэффициентов адсорбции и пептизации от скорости проницаемости**

Формулы для расчета коэффициентов адсорбции и пептизации, соответственно, (2.195) и (2.200), были применены для оценки значений  $\beta$  и  $\alpha$  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 [41, 42], 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 [41]. Остальные параметры, использованные в расчетах, приведены ниже:

$$A = 10^{-20} \text{ Дж} [51, 114], b = 5.32 [51], \tilde{\lambda} = 100 \text{ нм} [51], \delta_c = 0.5 \text{ нм} [51],$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}, T = 293 \text{ К}, z_1 = z_2 = 1 \text{ (1-1 электролит)},$$

$$c_1 = c_2 = 10^{-2} \text{ моль/л}, \varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}, \varepsilon = 80.37 [114], \mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

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. 4.10 представлена зависимость коэффициента адсорбции от скорости проницаемости фильтрующей поверхности. Видно, что значение  $\beta$  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. 4.11 дана зависимость коэффициента пептизации от скорости проницаемости фильтрующей поверхности. Значение  $\alpha$  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.

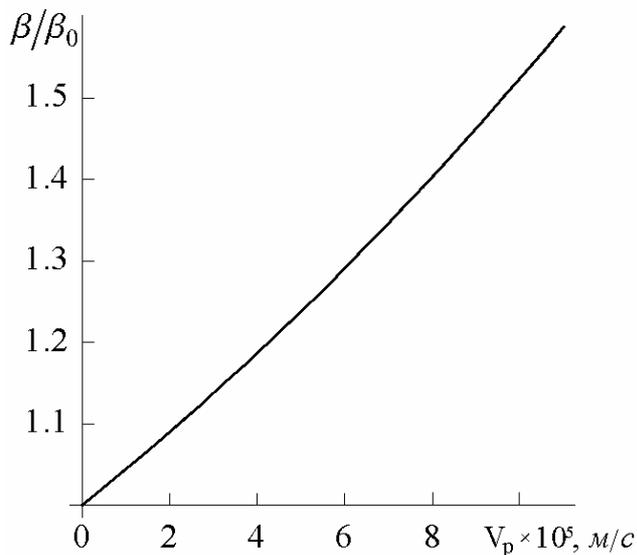


Рис. 4.10. Зависимость коэффициента адсорбции от скорости проницаемости

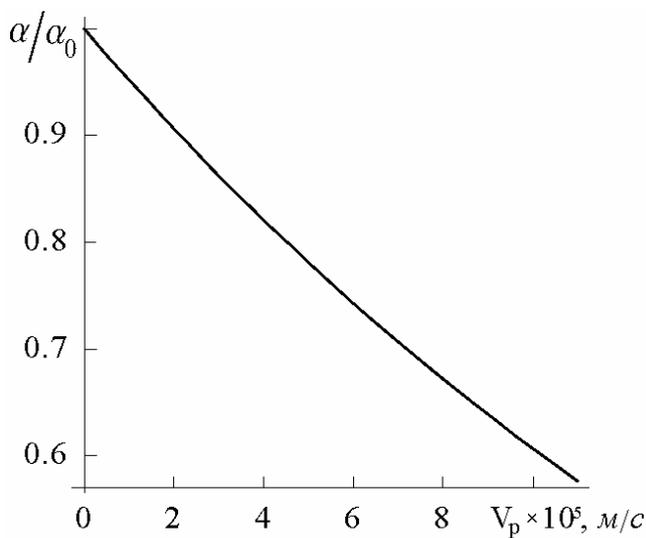


Рис. 4.11. Зависимость коэффициента пептизации от скорости проницаемости

Интересно отметить, что значения коэффициентов адсорбции и пептизации, рассчитанные по АПСИС теории при довольно произвольном выборе электрокинетических констант, оказались сравнительно близки к эмпирическим значениям, определенным с помощью адсорбционно–

пептизационной модели: соответственно,  $0.4 \cdot 10^{-4}$  и  $1.8 \cdot 10^{-4}$  м/с для  $\beta$ ;  $1.6 \cdot 10^{-4}$  и  $4.2 \cdot 10^{-4}$  1/с для  $\alpha$ .

Еще раз подчеркнем, что АПСПС модель, как правило, не используется для получения достаточно точных значений коэффициентов адсорбции и пептизации в силу сильной зависимости реальных поверхностных взаимодействий от конкретных химических свойств исследуемого раствора. Однако, ее применение для полуколичественных, качественных оценок считается приемлемым [51], что и было сделано в настоящей работе.

Полученные нами зависимости  $\beta$  и  $\alpha$  от скорости пермеата подразумевают, что снижение скорости пермеата, которое само по себе улучшает эффективность процесса мембранного разделения в ПВ фильтрах с НФП, может одновременно приводить и к снижению его эффективности через уменьшение  $\beta$  и рост  $\alpha$ . Этот же эффект может иметь место и в ходе самого процесса мембранного разделения в связи с падением скорости пермеата во времени. Частично последний эффект может быть учтен при расчете эффективности проточного ПВ фильтра предложенным приближенным методом, так как в конечных формулах этот метод использует значения коэффициентов адсорбции и пептизации, определенные для усредненного значения скорости пермеата.

Полученные выше результаты по исследованию влияния различных факторов на процесс мембранного разделения в ПВ фильтрах с НФП могут послужить хорошей основой при разработке методик проектирования и технологического расчета фильтров этого типа.

## Глава 5. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ПВ ФИЛЬТРОВ С НФП

При формулировании основных принципов проектирования и технологического расчета ПВ фильтров с НФП сделаем акцент на тех аспектах, которые были изучены в настоящей работе. Вопросы, связанные с другими аспектами проектирования и технологического расчета ПВ фильтров достаточно хорошо освещены в специализированной литературе, подробный обзор которой был дан выше в разделе 1.

Наиболее важным вопросом является разработка требований к материалу полуволоконной мембраны для ПВ фильтра с НФП:

Материал мембраны должен обладать как можно более высокой адсорбционной способностью к частицам в разделяемой суспензии (коэффициент адсорбции не менее 0.0005 м/с) и как можно более низкой десорбирующей способностью (коэффициент пептизации не более 0.0001 1/с). Как указывалось выше, этому требованию могут наилучшим образом удовлетворить гидрофобные полимеры на основе полиэфирсульфонов, поливинилиденфторидов или полипропилена. К тому же они отличаются повышенной механической прочностью. Адсорбционная способность материала мембраны может быть усилена путем создания композитной полимерной матрицы с многочисленными вкраплениями адсорбента (или иммобилизованного лиганда) аналогично тому, как это уже делается для процесса аффинного мембранного разделения [17, 71]. Говоря другими словами, нужно стремиться к созданию адсорбента в виде полупроницаемой полуволоконной мембраны. Чем выше адсорбционные свойства материала мембраны, тем выше может быть выбрано начальное значение скорости пермеата, а следовательно больший объем пермеата и суммарного очищенного продукта может быть получен за то же самое время.

С этой целью можно применить методику оценки адсорбционной способности мембран, разработанную в [43], где была использована концепция аддитивности поверхностного натяжения для предсказания склонности мембран к загрязнению за счет адсорбции макромолекул к их поверхности. Эту склонность оценивали по значению свободной энергии адгезии, при этом последняя определялась с помощью компонент поверхностного натяжения твердой и жидкой поверхностей.

Средний размер пор полволоконных мембран для проточного ПВ фильтра с НФП должен быть равен диаметру отсечки для частиц разделяемой суспензии.

Средний размер пор полволоконных мембран для тупикового ПВ фильтра с НФП должен быть равен диаметру отсечки для частиц разделяемой суспензии в случае, если планируются достаточно длительные (как правило, более 30 минут) циклы мембранного разделения между двумя соседними промывками фильтра.

Средний размер пор полволоконных мембран для тупикового ПВ фильтра с НФП должен быть больше диаметра отсечки для частиц разделяемой суспензии в случае, если планируются короткие (как правило, меньше 30 минут) циклы мембранного разделения между двумя соседними промывками фильтра. В этом случае 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.

В части конструкции ПВ фильтр с НФП должен быть изготовлен так, чтобы отношение объема полых волокон к объему фильтра лежало в диапазоне 0.4 – 0.5, при этом должно обеспечиваться достаточно низкое гидравлическое сопротивление межволоконных каналов в любой момент процесса осадкообразования.

Рабочая камера проточного фильтра может иметь плоскую или радиальную форму (Рис. 1.3 и 2.2), при этом возможна картриджно–модульная конструкция, позволяющая снизить материалоемкость таких фильтров и занимаемые рабочие площади. При этом наращивание плоскокамерных картриджей в модуле приводит к росту производительности и объема очищенного продукта, точно пропорциональному количеству картриджей. Это следует из того факта, что параметры  $w_0$  и  $d$  входят в выражение для расчета концентрации фильтрата  $c_f$  только в виде их отношения. Легко показать, что концентрации осветленного продукта для непрерывного  $c_{pf}$  и периодического процессов  $c'_{pf}$ , также как и скорость пермеата  $V'_p$ , являются функциями этого отношения, а не функциями  $w_0$  и  $d$  отдельно. В случае радиального фильтра картриджно–модульная конструкция реализуется в виде схемы параллельно соединенных по входу картриджей.

На Рис. 5.1 предложена принципиальная технологическая схема многоступенчатой установки на основе проточных ПВ фильтров с НФП. Ее отличительной особенностью является то, что выходящий из первой ступени фильтрат поступает в качестве входной суспензии на вторую ступень, а фильтрат со второй ступени – на вход третьей. При этом пермеат со всех ступеней идет напрямую в бак–коллектор очищенного продукта. Действуя таким образом, можно добиться практически любой заданной степени извлечения воды из суспензии. Известно, что любые другие типы проточных УФ и МФ фильтров на выходе имеют поток пермеата и концентрированной суспензии, рост концентрации взвешенных частиц в которой часто не позволяет добиться приемлемых значений степени извлечения воды. В то же время использование тупиковых фильтров, которые, также как и проточные ПВ фильтры с НФП, не производят потока концентрированной суспензии, связано с их достаточно частыми промывками для поддержания приемлемого уровня производительности по пермеату, что ведет к образованию заметных объемов отработанных промывочных растворов.

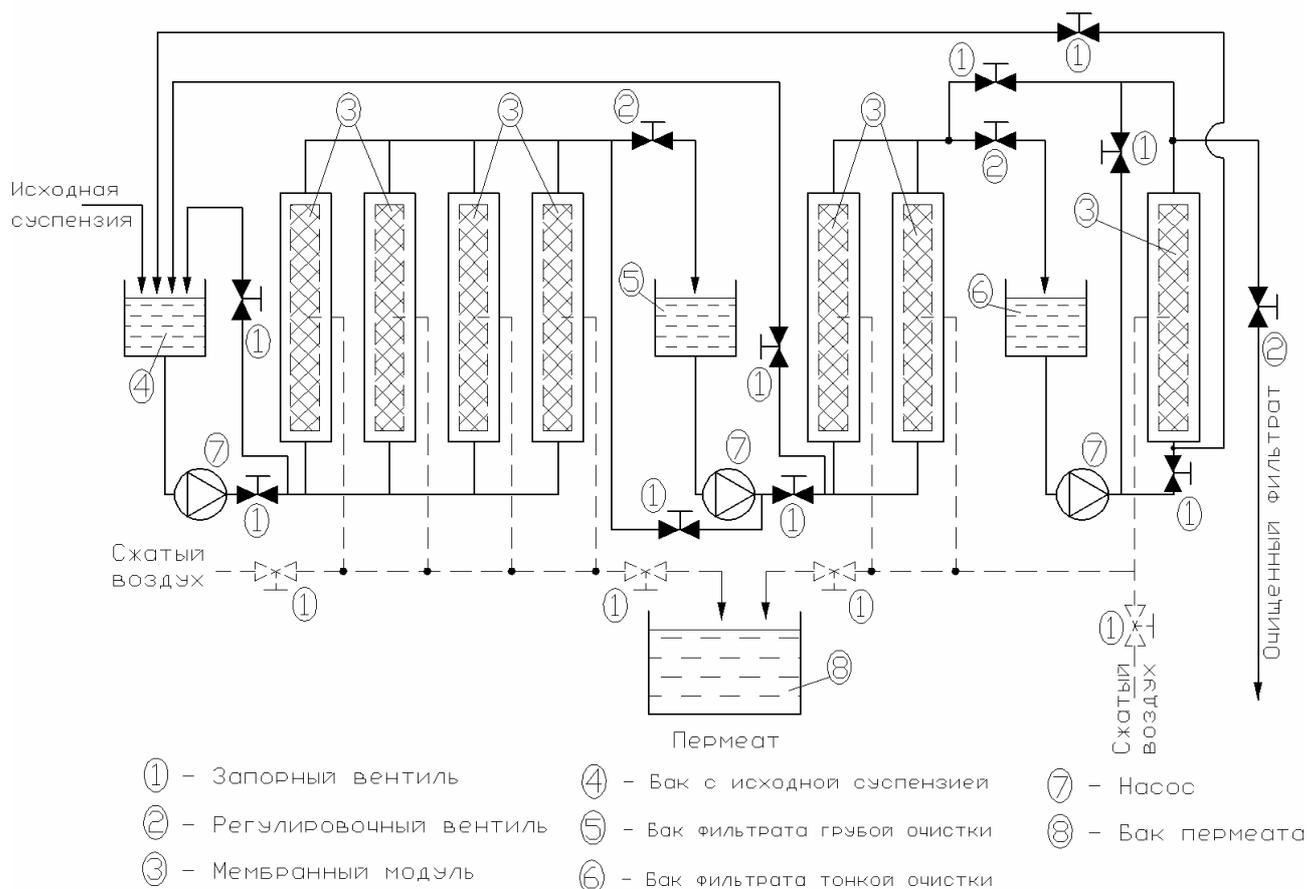


Рис. 5.1. Принципиальная технологическая схема ПВ установки

Также отличительной чертой такой установки является то, что она не так критична к качеству отмывки поверхности мембран от осадка, как это имеет место для установок на основе тупиковых фильтров. Снижение проницаемости полых волокон вследствие не очень качественной промывки может быть компенсировано увеличением потока фильтрата.

Поддержание постоянного рабочего давления на входе в каждый фильтр и обеспечение его постоянной производительности путем компенсации падения скорости пермеата за счет увеличения потока фильтрата может быть осуществлено с помощью автоматического регулировочного вентиля, электрически связанного с расходомером, измеряющим поток пермеата.

Длительность цикла работы установки в режиме мембранного разделения до остановки на обратную промывку мембран может определяться

несколькими способами: (1) непосредственным измерением концентрации взвешенных веществ (или другого заданного параметра) в фильтрате с фиксацией момента, когда этот параметр достигает критического уровня или (2) использованием расчетных зависимостей между объемом очищенного продукта при заданной задерживающей способности от начальной скорости пермеата, полученных с помощью предложенного приближенного метода.

Время, которое должно быть затрачено на осуществление обратной промывки с помощью продувки сжатым воздухом и уносом отделившегося осадка обратным потоком жидкости в бак с исходной суспензией (один из наиболее простых вариантов обратной промывки [39, 134]) обычно определяется по результатам лабораторных или пилотных испытаний [2, 36, 69].

Как уже было показано выше, давление и подача насоса должны выбираться такими, чтобы подача была равна начальной скорости пермеата при выбранном давлении, т. е.  $\xi_0 = 1$ .

Ниже предложена принципиальная схема технологического расчета проточной установки на основе ПВ фильтров с НФП.

(1) Входные данные расчета:

Производительность установки, степень извлечения воды, задерживающая способность, концентрация взвешенных частиц в суспензии, средний размер частиц, усредненный знак поверхностного заряда частиц.

(2) Выбор ПВ фильтра с НФП:

Мембраны со средним размером пор, приблизительно равным диаметру отсеки для частиц суспензии и поверхностным зарядом противоположного знака. Определить значения  $s, S, \varepsilon_h, d$ .

(3) Проведение эксперимента:

Снять кривую зависимости скорости пермеата от давления по дистиллированной воде для предполагаемого диапазона рабочих давлений.

Снять кривую зависимости скорости пермеата от времени при разделении суспензии. Давление выбрать в середине диапазона возможных рабочих давлений,  $\xi_0 = 1$ , эксперимент проводить достаточно долго, чтобы скорость пермеата снизилась до квазистационарного значения.

(4) Определение расчетных параметров:

Используя приближенный метод расчета для проточного фильтра и нелинейный метод наименьших квадратов [18] определить эмпирические значения  $\chi_1$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ .

(5) Выбор величины рабочего давления:

Выбор величины постоянного рабочего давления может быть осуществлен на основе следующих критериев. Снижение величины рабочего давления приводит, с одной стороны, к увеличению капитальных затрат из-за роста числа фильтров, обеспечивающих заданную производительность, увеличения материалоемкости установки (трубопроводы и т.п.), ее объема и/или производственных площадей. С другой стороны, это ведет к снижению стоимости насосного оборудования и арматуры, а также к снижению энергозатрат (эксплуатационных расходов), которые прямо пропорциональны величине давления. Ясно, что на процесс выбора величины давления решающее влияние может оказать суммарное, например в течение суток, время, потраченное на промывку установки, которое будет расти с увеличением рабочего давления. Установка должна обеспечить получение определенного объема очищенного продукта в сутки. Соответственно, увеличение времени, идущего на непроизводственные операции, должно привести к дополнительному увеличению давления.

С помощью приближенного метода можно быстро провести расчеты кривых зависимости задерживающей способности от давления для одного фильтра, провести оценку частоты промывок и времени одной промывки, в первом приближении оценить капитальные и эксплуатационные затраты, и на основе

этих результатов выбрать оптимальное давление и количество требуемых фильтров.

(6) Выбор числа ступеней и суммарного количества фильтров:

Провести расчет одно-, двух-, и трехступенчатой схемы установки с соответствующим уточнением рабочего давления по рассчитанному количеству требуемых промывок и уточненной оценкой капитальных и эксплуатационных затрат. При расчете многоступенчатой схемы идти путем снижения задерживающей способности на первой ступени за счет увеличения цикла мембранного разделения. Это будет соответствовать увеличению концентрации взвешенных веществ в фильтрате с первой ступени и увеличению объема этого фильтрата. С учетом постоянства производительности каждого фильтра с помощью приближенного метода найти требуемое количество фильтров на второй ступени, которая должна работать с той же длительностью цикла мембранного разделения, что и первая. При этом при расчете двухступенчатой схемы рассчитанное значение концентрации взвешенных частиц в фильтрате со второй ступени должно удовлетворять требуемой степени задерживающей способности для всей установки. Расчет третьей ступени может проводиться по аналогии с вышеописанным. Выбор оптимальной схемы может базироваться на стоимостном сопоставлении капитальных и эксплуатационных расходов для различных схем. Для упрощения расчета могут быть составлены таблицы или номограммы, связывающие концентрацию фильтрата с объемом фильтрата при различных концентрациях суспензии на входе в фильтр.

В заключительной части этой главы следует отметить, что проточные ПВ фильтры с НФП будут заметно эффективнее, чем традиционные ультра- и микрофильтрационные ПВ фильтры и плоскокамерные и трубчатые мембранные аппараты. Наши расчеты показывают, что проточный ПВ фильтр с НФП позволит получить, как минимум, в два раза больше очищенного продукта, чем такой же тупиковый ПВ фильтр с НФП при всех прочих равных условиях. При этом у последнего скорость потока осветленного продукта

(только пермеата) резко падает уже на небольшом начальном участке времени процесса, тогда как у проточного она остается постоянной в течение всего процесса разделения. Теоретически тупиковый ПВ фильтр с НФП может обеспечить такую же как и проточный ПВ фильтр с НФП постоянную производительность при той же длительности цикла мембранного разделения. Однако, это потребовало бы резкого роста трансмембранного давления, связанного с большими дополнительными энергетическими и капитальными затратами. При оценке эксплуатационных затрат на проведение процесса микрофльтрации в тупиковых ПВ фильтрах мощность, затраченная насосом на производство определенного объема осветленной воды, равна произведению производительности на трансмембранное давление, деленное на к.п.д. насоса [93]. Расчет показывает, что годовой экономический эффект для установки, производящей 1000 м<sup>3</sup> осветленного раствора в сутки (производительность одного ПВ фильтра 30 л/ч [93], трансмембранное давление 20 кПа – начальное для тупиковых и постоянное для проточных ПВ фильтров с НФП, значения к.п.д. насоса 0.6, средний тариф на электроэнергию 0.24 руб/кВт ч) при замене тупиковых ПВ фильтров с НФП на проточные будет около 2.9 млн руб.

Выигрыш в потреблении электроэнергии особенно разителен при сравнении проточного ПВ фильтра с НФП с традиционными проточными плоскокамерными, трубчатыми и ПВ аппаратами с ВФП, в межмембранном канале которых скорость суспензии, одного из определяющих параметров при расчете энергозатрат, поддерживают на уровне нескольких метров в секунду с извлечением очищенной воды в одном аппарате не превышающим 10%. Для сравнения скорость суспензии в межволоконном пространстве проточного ПВ фильтра с НФП составляет не более нескольких сантиметров в секунду.

Таким образом, проточные ПВ фильтры с НФП благодаря их высокой эффективности и способности поддерживать постоянную производительность при постоянном давлении могут внести заметный вклад в развитие мембранной технологии как инструмента очистки суспензий от взвешенных частиц, макромолекул, вирусов и других коллоидных примесей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

- (1) Разработанная физико–математическая модель процесса мембранного разделения в полволоконных фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью, учитывающая поверхностно–объемный характер процесса захвата частиц поверхностью полупроницаемых мембран по мере движения разделяемой суспензии через фильтр и убыль потока жидкости за счет отвода пермеата, позволила установить, что процесс осадкообразования в фильтре подчиняется адсорбционно–пептизационному механизму. В этом случае расчетные кривые аппроксимируют экспериментальные данные с погрешностью не более нескольких процентов.
- (2) На основе разработанной модели показано, что рост адсорбирующей способности поверхности полупроницаемого полого волокна по отношению к частицам суспензии в ПВ фильтре с НФП, также как и падение коэффициента пептизации частиц, приводит к росту производительности фильтра. Этот результат ставит под сомнение существующие научные и инженерные воззрения, согласно которым полволоконные мембраны для ПВ фильтров с НФП должны изготавливаться из материалов с низкой адсорбирующей способностью.
- (3) На основе разработанной модели сделан вывод о том, что использование ПВ мембран со средним размером пор, превышающим диаметр отсечки для частиц суспензии, будет оправдано лишь для коротких циклов мембранного разделения (не более 30 мин) только в тупиковых ПВ фильтрах с НФП. При этом мембрана должна иметь как можно более низкий коэффициент отсечки и как можно более длинный входной участок внутренней поверхности поры, в котором происходит процесс постепенного закупоривания.
- (4) Выведенные на основе теории аппроксимации для пограничного слоя поверхностных сил формулы для приближенной оценки величины коэффициентов адсорбции и пептизации позволили установить, что коэффициент адсорбции практически линейно растет с увеличением скорости

проницаемости, а коэффициент пептизации практически линейно падает. Этот факт, а также то, что эффективность ПВ фильтра с НФП уменьшается с ростом скорости пермеата, позволит более обоснованно подойти к выбору трансмембранного давления.

(5) Анализ эффективности работы проточного ПВ фильтра с НФП, работающего с постоянной производительностью при постоянном давлении за счет компенсации падения потока пермеата с помощью увеличения отбора фильтрата, образованного вследствие адсорбции частиц на поверхности мембран, показал, что удельная стоимость единицы объема очищенной воды для УФ и МФ фильтров этого типа будет значительно более низкой, чем для существующих традиционных УФ и МФ аппаратов.

(6) Анализ предложенной принципиальной технологической схемы установки, использующей проточные УФ или МФ ПВ фильтры с НФП, с помощью разработанной методики технологического расчета, показал, что многоступенчатая компоновка такой установки позволит обеспечить не только заданную постоянную производительность по очищенному продукту при низкой стоимости единицы его объема, но и почти 100% степень извлечения очищенной воды.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брык М.Т., Цапюк Е.А.* Ультрафильтрация. Киев: Наукова думка, 1989.
2. *Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981.
3. *Дытнерский Ю.И.* Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975, 232 с.
4. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, 352 с.
5. *Жужиков В.А.* Фильтрование. М: Химия, 1971.
6. *Зайцев В.Ф., Полянин А.Д.* Справочник по дифференциальным уравнениям с частными производными: Точные решения. М.: Международная программа образования, 1996.
7. *Поляков В.С.* О расчете микрофильтров объемного действия//Теор. Осн. Хим. Технол. 1998. Т. 32. №1. С. 22.
8. *Поляков В.С., Максимов Е.Д., Поляков С.В.* К вопросу моделирования процесса проточной микрофильтрации// ТОХТ, 1995, Т. 29, № 3, С. 300–308.
9. *Поляков С.В.* Концентрационная поляризация в узком канале с полупроницаемыми стенками и турбулизатором// ТОХТ, 1992, Т. 26, № 4, С. 534–539.
10. *Поляков С.В., Максимов Е.Д.* К расчету процесса ультрафильтрации в плоском канале при образовании геля на поверхности мембраны// ТОХТ, 1986, Т. 20, № 4, С. 448.
11. *Поляков С.В., Максимов Е.Д., Поляков В.С.* Об одномерной модели микрофильтрации// ТОХТ, 1995, Т. 29, № 4, С. 357–361.
12. *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.

13. *Поляков Ю.С., Максимов Е.Д., Поляков В.С.* К расчету микрофильтров// ТОХТ, 1999, Т. 33, № 1, С. 70–78.
14. Справочник по специальным функциям. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука. 1979.
15. *Чандрасекар, С.* Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Иностран. лит., 1947.
16. *Al-Malack M.H.* Technical and economic aspects of crossflow microfiltration// Desalination, 2003, V. 155, No. 1, P. 89–94.
17. *Avramescu M.-E., Gironès M., Borneman Z., Wessling M.* Preparation of mixed matrix adsorber membranes for protein recovery // J. Membrane Sci. 2003. V. 218. P. 219.
18. *Bates, D. M. and Watts, D. G.* Nonlinear Regression and Its Applications. New York: Wiley, 1988.
19. *Belfort G., Pimbley J.M., Greiner A., Chung K.-Y.* Diagnosis of membrane fouling using rotating annular filter//J. Membr. Sci., 1993, V. 77, No. 1, P. 1–22.
20. *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.
21. *Bhattacharjee S., Ryan J.N., Elimelech M.* Virus transport in physically and geochemically heterogeneous subsurface porous media// J. Contaminant Hydrol., 2002, V. 57, No. 3–4, P. 161–187.
22. *Bowen B.D., Levine S., Epstein N.* Fine particle deposition in laminar flow through parallel-plate and cylindrical channels// J. Colloid Interface Sci., 1976, V. 54, No. 3, P. 375–390.
23. *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.141–200.
24. *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. 35–72.

25. *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, P. 207–217.
26. *Bowen W.R., Yousef H.N.S., Calvo J.I.* Dynamic crossflow ultrafiltration of colloids: a deposition probability cake filtration approach// *Separ. Purif. Technol.*, 2001, V. 24, P. 297–308.
27. *Briant P.L.T.* Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection// *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1965, V. 4, No. 4, P. 439–445.
28. *Brou A., Ding L., Boulnois P., Jaffrin M.Y.*, Dynamic microfiltration of yeast suspensions using rotating disks equipped with vanes// *J. Membr. Sci.*, 2002, V. 197, No. 1–2, P. 269–282.
29. *Brown C., Tulin M., Dyke P.* On the gelling of high molecular weight impermeable solutes during ultrafiltration// *Chem. Eng. Progress Symp. Ser.*, 1971, V. 67, No. 114, P. 174–180.
30. *Carroll T.* The effect of cake and fibre properties on flux declines in hollow-fibre microfiltration membranes // *J. Membr. Sci.*, 2001, V. 189, No. 2, P. 167.
31. *Carroll T., Booker N.A.* Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes // *J. Membr. Sci.*, 2000, V. 168, No. 1–2, P. 203.
32. *Chang I.-S., Clech P., Jefferson B., Simon J.* Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment// *J. Environ. Eng.*, 2002, V. 128, No. 11, P. 1018–1029.
33. *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, No. 2, P. 221–231.
34. *Chang S., Fane A., Vigneswaran S.* Modeling and optimizing submerged hollow fiber membrane module// *AIChE J.*, 2002, V. 48, No. 10, P. 2203–2212.
35. *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.

36. *Chellam Sh., Jacangelo J.G., Bonacquisti Th.* Modeling and experimental verification of pilot-scale hollow fiber, direct flow microfiltration with periodic backwashing// *Environ. Sci. Technol.*, 1998, V. 32, P. 75–81.
37. *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.
38. *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.
39. *Cheryan M.* Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Lancaster: Technomic, 1998.
40. *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.
41. *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.
42. *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.
43. *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.
44. *Crossley I., Pedersen S., Janson A.* Zenon introduces a new reinforced hollow fiber membrane system, in: *Proc. Membr. Technol. Conf.*, AWWA, Atlanta, GA, 2003.
45. *Dahneke B.* Diffusional deposition of particles// *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, V. 48, No. 3, P. 520–522.

46. *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, No. 1–2, P. 99–121.
47. *Delgado S., Diaz F., Vera L., Diaz R., Elmaleh S.* Modelling hollow–fibre ultrafiltration of biologically treated wastewater with and without gas sparging// *J. Membr. Sci.*, 2004, V. 228, No. 1, P. 55–63.
48. *Delgado S., Diaz F., Villarroel R., Vera L., Diaz R., Elmaleh S.* Influence of biologically treated wastewater quality on filtration through a hollow–fibre membrane// *Desalination*, 2002, V. 146, No. 1–3, P. 459.
49. *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.
50. *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.
51. *Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.* Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling, and Simulation. Oxford: Butterworth–Heinemann, 1995.
52. *Faibish R. S., Elimelech M., Cohen Y. J.* Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation// *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, V. 204, No. 1, P. 77–86.
53. *Fane A., Chang Sh.* Membrane Bioreactors: Design & Operational Options// *Filtr. Separat.*, 2002, V. 39, No. 5, P. 26–29.
54. *Ford D.L., Anderson E.W., Kopp C.V.* Concentration of solids in a suspension. US Patent No. 5 024 762, 1991.
55. *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.

56. *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.
57. *Gill W.N., Bansal B.* Hollow fiber reverse osmosis systems analysis and design// *AIChE J.*, 1973, V. 19, No. 4, P. 823–831.
58. *Hadzismajlovic D.E., Bertram C.D.* Flux enhancement in turbulent crossflow microfiltration of yeast using a collapsible–tube pulsation generator// *J. Membr. Sci.*, 1999, V. 163, No. 1, P. 123–134.
59. *Ho, C. C., A. L. Zydney*, Protein Fouling of Asymmetric and Composite Microfiltration Membranes// *Ind. Eng. Chem. Research*, 2001, V. 40, P. 1412.
60. *Ho C.–C., Zydney A.L.* A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration// *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, V. 232, No. 1–2, P. 389–399.
61. *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.
62. *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.
63. *Hong S., Faibish R.S, Elimelech M.* Kinetics of Permeate Flux Decline in Crossflow Membrane Filtration of Colloidal Suspensions// *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, V. 196, No. 2, P. 267–277.
64. *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.
65. *Jonsson C., Jonsson A.–S.* Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes// *J. Membr. Sci.*, 1995, V. 108, No. 1–2, P. 79–87.
66. *Judd S.* Submerged membrane bioreactors: flat plate or hollow fiber?// *Filtr. Separat.*, 2002, V. 39, No. 5, P. 30–31.

67. *Kaiya Y., Itoh Y., Fujita K., Takizawa S.* Study on fouling materials in the membrane treatment process for potable water// *Desalination*, 1996, V. 106, No. 1, P. 71–77.
68. *Kang I.–J.* Factors affecting filtration performance of submerged microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor, Ph.D. Diss., Seoul National Univ., Seoul, South Korea, 2002.
69. *Kennedy M., Kim S.–M., Mutenyo I., Broens L., Schippers J.* Intermittent crossflushing of hollow fiber ultrafiltration systems// *Desalination*, 1998, V. 118, P. 175–188.
70. *Kesting R.E.* Synthetic polymeric membranes. N.–Y.: McGraw–Hill, 1971.
71. *Klein E.* Affinity membranes: a 10–year review // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 179. № 1. P. 1.
72. *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.
73. *Kuzumoto H., Ukai T., Uejima A.* Fluid separation element. US Patent No. 4 623 460, 1986.
74. *Labecki M., Piret J.M., Bowen B.D.* Two–dimensional analysis of fluid flow in hollow–fibre modules // *Chem. Eng. Sci.*, 1995, V. 50, № 21, P. 3369.
75. *Lacey R.E., Loeb S.* Industrial processing with membranes. N.–Y.: Wiley–Interscience, 1972.
76. *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.
77. *Lee S., Park G., Amy G., Hong S.–K., Moon S.–H., Lee D.–H., Cho J.* Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules// *J. Membr. Sci.*, 2002. V. 201, No. 1–2, P. 191–201.
78. *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.

79. *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.
80. *Marchese J., Ponce M., Ochoa N.A., Prádanos P., Palacio L., Hernández A.* Fouling behaviour of polyethersulfone UF membranes made with different PVP// *J. Membr. Sci.*, 2003, V. 211, No. 1, P. 1–11.
81. *McGuire K.S., Lawson K.W., Lloyd D.R.* Pore size distribution determination from liquid permeation through microporous membranes// *J. Membr. Sci.*, 1995, V. 99, No. 2, P. 127–137.
82. *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.
83. *Membrane science and technology.* Flinn J.E, Ed., N.-Y.: Plenum, 1970.
84. *Michaels A.S.* New Separation Technique for the CPI// *Chem. Eng. Progress*, 1968, V. 64, No. 12, P. 31–43.
85. *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, No. 1, P. 119.
86. *Mulder M.* Basic principles of membrane technology. Dordrecht: Kluwer Academic, 1995.
87. *Najararian S., Bellhouse B.J.* Enhanced microfiltration of bovine blood using a tubular membrane with a screw-threaded insert and oscillatory flow// *J. Membr. Sci.*, 1996, V. 112, No. 2, P. 249–261.
88. *Nakamura K., Matsumoto K.* Adsorption behavior of BSA in microfiltration with porous glass membrane// *J. Membrane Sci.*, 1998, V. 145, No. 1, P. 119–128.
89. *Nakao S.* Determination of pore size and pore size distribution: 3. Filtration membranes (Review)//*J. Membr. Sci.*, 1994, V. 96, No. 1–2, P. 131–165.

90. *Nichols R.W.* Hollow fiber separation module and method for the use thereof. US Patent No. 4,959,152, 1990.
91. *Nikolova J.D., Islam M.A.* Contribution of adsorbed layer resistance to the flux-decline in an ultrafiltration process// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 146, No. 1, P. 105–111.
92. *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, No. 1, P.77–91.
93. *Parameshwaran K, Fane A.G., Cho B.D., Kim K.J.* Analysis of microfiltration performance with constant flux processing of secondary effluent// *Wat. Res.*, 2001, V. 35, No. 18, P. 4349–4358.
94. *Pedersen S.K., Cote P.L.* Cartridge of hollow fiber membrane wafers and module containing stacked cartridges. US Patent No. 5 232 593, 1993.
95. *Physical Removal of Microbiological and Particulate Contaminants in Drinking Water: Ionics UF-1-7T Ultrafiltration Membrane.* Environmental Technology. Verification Report, September 2000, NSF 00/13/EPADW395 ([www.ionics.com](http://www.ionics.com)).
96. *Piatkiewicz W., Rosinski S., Lewinska D., Bukowski J., Judycki W.* Determination of pore size distribution in hollow fibre membranes// *J. Membr. Sci.*, 1999, V. 153, No. 1, P. 91–102.
97. *Prieve D.C., Hoysan P.M.* Role of colloidal forces Hydrodynamic Chromatography// *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, V. 64, No. 2, P. 201–213.
98. *Prieve D.C., Lin M.M.J.* Adsorption of Brownian hydrosols onto a rotating disc aided by a uniform applied force// *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, V. 76, No. 1, P. 32–47.
99. *Prieve D.C., Ruckenstein E.* Rates of deposition of Brownian particles calculated by lumping interaction forces into a boundary condition// *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, V. 57, No. 3, P. 547–550.
100. *Prieve D.C., Ruckenstein E.* Role of surface chemistry in particle deposition// *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, V. 60, No. 2, P. 337–348.

101. *Prieve D.C., 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, No. 2, P. 317–329.
102. *Rajagopalan R., Kim J.S.* Adsorption of Brownian particles in the presence of potential barriers: Effect of different modes of double-layer interaction// *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, V. 83, No. 2, P. 428–448.
103. *Reid C.E., Breton E.J.* Water and ion flow across cellulosic membranes// *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, V. 1, No. 1, P. 133–143.
104. Reverse Osmosis Membrane Research. *H.K. Lonsdale, H.E. Podall*, Ed., N.-Y.: Plenum, 1972.
105. *Ripperger S., Altmann J.* Crossflow Microfiltration – State of the Art//*Separation and Purification Technol.*, 2002, V. 26, No. 1, P. 19–31.
106. *Ruckenstein E., Prieve D.C.* Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation// *AIChE J.*, 1976, V. 22, No. 2, P. 276–283.
107. *Ruckenstein E., Prieve D.C.* On reversible adsorption of hydrosols and reeptization// *AIChE J.*, 1976, V. 22, No. 6, P. 1145–1147.
108. *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.
109. *Saksena S., Zydney A.L.* Pore size distribution effects on electrokinetic phenomena in semipermeable membranes// *J. Membr. Sci.*, 1995, V. 105, No. 3, P. 203–215.
110. *Schäfer A.I., Schwicker U., Fischer M.M., et al.*, Microfiltration of colloids and natural organic matter// *J. Membr. Sci.*, 2000, V. 171, No. 2, P. 151–172.
111. *Serra C., Clifton M.J., Moulin P., Rouch J.-C., Aptel P.* Dead-end ultrafiltration in hollow fiber modules: Module design and process simulation// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 145, No. 2, P. 159–172.
112. *Sherwood T.K., Briant 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, No. 2, P. 113–118.

113. *Song L.* A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration// *J. Membr. Sci.*, 1998, V. 144, No. 1–2, P. 173–185.
114. *Song L., Elimelech M.* Particle deposition onto a permeable surface in laminar flow// *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, V. 173, No. 1, P. 165–180.
115. *Sourirajan S.* Reverse osmosis. London: Logos, 1970.
116. *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, No. 1, P. 22–31.
117. *Suarez J.A., Veza J.M.* Dead-end microfiltration as advanced treatment for wastewater// *Desalination*, 2000, V. 127, No. 1, P. 47–58.
118. *Sun S., Yue Y., Huang X., Meng D.* Protein adsorption on blood-contact membranes// *J. Membr. Sci.*, 2003, V. 222, No. 1–2, P. 3–18.
119. *Sung J.H., Chun M.-S., Choi H.J.* On the behavior of electrokinetic streaming potential during protein filtration with fully and partially retentive nanopores// *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, V. 264, No. 1, P. 195–202.
120. *Taniguchi M., Kilduff J.E., Belfort G.* Modes of natural organic matter fouling during ultrafiltration// *Environ. Sci. Technol.*, 2003, V. 37, No. 8, P. 1676–1683.
121. *Tien C.* Granular filtration of aerosols and hydrosols. Boston: Butterworths, 1989.
122. *Tufenkji N., Elimelech M.* Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media// *Env. Sci. Technol.*, 2004, V. 38, No. 2, P. 529–536.
123. *Tufenkji N., Redman J.A., Elimelech M.* Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments// *Env. Sci. Technol.*, 2003, V. 37, No. 3, P. 616–623.
124. *Velasco C., Ouammou M., Calvo J.I., Hernández A.* Protein fouling in microfiltration: deposition mechanism as a function of pressure for different pH// *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, V. 266, No. 1, P. 148–152.

125. *Vera L., Villarroel R., Delgado S., Elmaleh S.* Enhancing microfiltration through an inorganic tubular membrane by gas sparging// *J. Membr. Sci.*, 2000, V. 165, No. 1, P. 47–57.
126. *Verkhovskiy, B., Polyakov, Yu.* Feedback Algorithm for the Single-Facility Minisum Problem// *Annals Eur. Acad. Sci.*, 2003, P. 127–136.
127. *Visvanathan C., Ben Aim R.* Studies on colloidal membrane fouling mechanisms in crossflow microfiltration// *J. Membr. Sci.*, 1989, V. 45, No. 1–2, P. 3–15.
128. *Watanabe M., Suda E.* Filter element. US Patent No. 6 224 765, 2001.
129. *White M., Schideman L., Rago L.* Key considerations for integrating low-pressure membrane filtration into existing treatment facilities, in: *Proc. Membr. Technol. Conf.*, AWWA, Atlanta, GA, 2003.
130. *Wollbeck R., Zang T.* Hollow fiber module. US Patent No. 5 032 269, 1991.
131. *Yamamori H., Hoshida A., Kobayashi M.* Hollow fiber membrane module. US Patent No. 5 922 201, 1999.
132. *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, No. 1, P. 43–54.
133. *Yoon S.–H., Kim H.–S., Yeom I.–T.* Optimization model of submerged hollow fiber membrane modules// *J. Membr. Sci.*, 2004, V. 234, No. 1–2, P. 147–156.
134. *Zeman L.J., Zydney A.L.* *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications.* N.–Y.: Marcel Dekker, 1996.
135. *Zhang M., Song L.* Pressure–dependent permeate flux in ultra- and microfiltration// *J. Environm. Eng.*, 2000, V. 126, No. 7, p. 667–674.
136. *Zheng J., Xu Y., Xu Zh.* Flow distribution in a randomly packed hollow fiber membrane module// *J. Membrane Sci.*, 2003, V. 211, No. 2, P. 263.
137. *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, No. 3, P. 293–298.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### **Общий алгоритм для нахождения удельной массовой концентрации осадка в ПВ фильтре с помощью приближенного решения**

Пусть  $T_w$  – заданное время работы фильтра,  $V_{(i)}^*$  – это значение  $V_{av}$  на  $i$ -той итерации,  $\varepsilon_V$  – заданная наибольшая относительная разница между двумя последующими значениями  $V_{av}$  (погрешность). Тогда алгоритм может быть записан в следующем виде.

1.  $t := T_w, V_{(0)}^* := V_0$  (задаться временем  $t$  и начальным значением для  $V_{av}$ ).

2. Если  $i > 0$  и  $\frac{V_{(i+1)}^* - V_{(i)}^*}{V_{(i)}^*} < \varepsilon_V$ , закончить программу (выполнять

последующие шаги только тогда, когда относительная разница между двумя последующими значениями  $V_{av}$  превышает заданную разницу)

3. Рассчитать  $\beta_{av}$  и  $\alpha_{av}$  (например, по формулам (2.195) и (2.200)), используя  $V_{(i)}^*$ .

4. Вычислить  $V_{(i+1)}^* = \frac{V_0}{td} \int_0^t \int_0^z \frac{dt dz}{1 + \chi_1 \Gamma[V_{(i)}^*]}$ , используя  $\Gamma$ , посчитанную при  $V_{(i)}^*$ ,

$\beta_{av}, \alpha_{av}$ .

5. Если  $i > 1$ , то  $V_{(i+1)}^* := \frac{V_{(i+1)}^* + V_{(i)}^*}{2}$  (ускоритель сходимости) [126].

6. Вернуться к шагу 2.