

А.Г. Семенов

РАЗВИТИЕ ГЕЛЕВОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕМБРАНЫ ПРИ ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОЕДИНЕНИЯ

Предложена математическая модель процесса ультрафильтрации раствора высокомолекулярного соединения (ВМС), учитывающая изменение положения точки начала образования геля, загрязняющего поверхность мембраны, вследствие падения производительности мембраны под влиянием загрязнения. Показано, что смещение точки гелеобразования приводит к постепенному прекращению загрязнения и стабилизации процесса.

Математическая модель, тангенциальная ультрафильтрация, трубчатая мембрана, гелеобразование.

Введение

В предшествующих работах были предложены математические модели отдельных процессов и явлений, происходящих при ультрафильтрации растворов высокомолекулярных соединений (ВМС), применительно к процессам переработки молочной сыворотки. В [1] рассмотрено развитие диффузионного пограничного слоя на поверхности мембраны в процессе тангенциальной ультрафильтрации. При этом учитывалось продольное движение раствора, однако производительность мембраны считалась постоянной, так что рассмотренная модель не учитывала накопление загрязнений. Фактически в ней рассматривалась чистая мембрана, и одной из целей, поставленных при разработке модели, была оценка расположения точки начала процессов гелеобразования и гелевого загрязнения мембранной поверхности. В [2] рассмотрено развитие гелевых загрязнений на поверхности мембраны, однако в этой работе не учитывалось продольное движение раствора.

На основе анализа результатов, полученных с помощью указанных моделей, были сделаны следующие выводы.

1. Если не принимать в рассмотрение тангенциальное движение раствора, то накопление загрязнений приводит к постепенному падению производительности мембраны. Производительность определяется как объемный поток пермеата в расчете на единицу мембранной поверхности и имеет смысл скорости движения раствора в направлении нормали к поверхности; далее она будет называться также фильтрационной скоростью J . В отсутствие или в случае пренебрежения тангенциальным течением фильтрационная скорость одинакова во всех точках мембраны. Со временем она уменьшается до нуля, если не производить очистку мембраны.

2. Преобладающим механизмом загрязнения, вызывающим уменьшение фильтрационной скорости в экспериментах по ультрафильтрации молочной сыворотки на керамической трубчатой мембране, является блокирование пор мембраны густками образующегося геля [2]. Рост гидравлического сопротивления сплошного слоя геля, часто рассматриваемый в качестве основного механизма падения производительности, в данном случае не оказывал значительного влияния на изменение характеристик процесса.

3. Анализ положения точки начала гелеобразования показывает, что оно в значительной степени зависит от значения фильтрационной скорости J . При прочих равных условиях координата точки начала гелеобразования пропорциональна J^{-3} .

Отсюда вытекает, что даже небольшое уменьшение фильтрационной скорости приводит к значительному смещению точки гелеобразования вниз по течению. При этом в области, расположенной до нового положения точки гелеобразования, ранее накопившиеся загрязнения сохраняются, однако новые загрязнения уже не накапливаются. Таким образом, в этой области состояние мембраны стабилизируется, но за точкой гелеобразования загрязнения продолжают накапливаться. Это приводит к дальнейшему падению фильтрационной скорости и еще большему смещению точки гелеобразования. Если в результате падения фильтрационной скорости точка гелеобразования сместится к концу мембраны, то состояние мембраны по всей длине будет стабильным и дальнейшее падение производительности (фильтрационной скорости) должно прекратиться.

Подобная динамика изменения производительности процесса ультрафильтрации наблюдалась в ряде экспериментальных исследований [3–6]. Однако происходящая со временем стабилизация потока пермеата в указанных работах объясняется по-разному. В [3] предполагается, что со временем отложение осадка (геля) уравнивается обратным растворением наружной части слоя осадка. В [4–6] прекращение накопления загрязнений объяснялось срывом наружной части слоя под действием касательных напряжений трения, создаваемых тангенциальным потоком. Аналогичный механизм теоретически рассматривался ранее в [7]. В настоящей работе предлагается возможное объяснение стабилизации потока пермеата, основанное на моделировании описанного выше смещения точки гелеобразования вдоль поверхности мембраны вниз по течению.

Объект и методы исследования

Рассмотрим процесс тангенциальной ультрафильтрации раствора ВМС в трубчатой мембране длиной L и радиусом R (рис. 1).

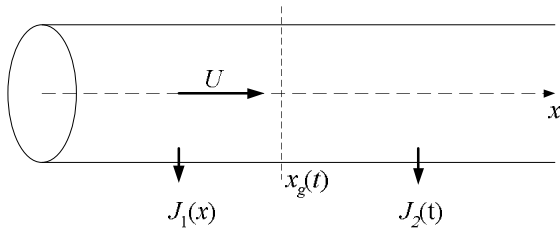


Рис. 1. Схема тангенциальной ультрафильтрации в трубчатой мембране

Обрабатываемый раствор движется по внутреннему каналу мембраны со средней скоростью U и под действием приложенного трансмембранного давления p (разности между средним давлением в канале и давлением с наружной стороны мембраны) фильтруется через мембрану со скоростью J . С учетом сказанного выше поверхность мембраны можно разделить на две области, в которых условия фильтрации принципиально различны. Начиная с некоторого сечения, координата которого x_g увеличивается со временем, на поверхности мембраны образуется гель ВМС в виде отдельных сгустков, блокирующих поры мембраны, что вызывает в этой области постепенное уменьшение фильтрационной скорости со временем. Развитие диффузионного слоя вдоль мембраны не влияет в этой области на процесс накопления загрязнений и падения производительности, так как концентрация на поверхности мембраны всюду на этом участке одинакова и равна концентрации начала гелеобразования c_g . В области, определяемой условием $x < x_g$, гель уже не образуется и условия фильтрации являются стационарными.

Таким образом, локальная величина фильтрационной скорости J в разных точках мембраны в разные моменты времени может быть представлена следующим образом:

$$J(x, t) = \begin{cases} J_1(x), & x \leq x_g(t); \\ J_2(t), & x > x_g(t). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь координата x направлена вдоль оси мембраны в направлении тангенциального движения раствора и отсчитывается от входного сечения; t – время.

Для анализа процесса объединим ранее рассмотренные модели [1, 2]. Сделаем следующие допущения.

1. Система обладает осевой симметрией.

2. Развитие диффузионного слоя на мембране в каждый момент времени описывается рассмотренной в [1] моделью, параметром которой служит средняя по поверхности мембраны фильтрационная скорость

$$J_{cp}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L J(x, t) dx \quad (2)$$

в этот момент.

3. Основным механизмом загрязнения является блокирование пор мембраны сгустками геля. Прочие виды загрязнений не учитываются.

4. Процесс фильтрации проводится в условиях постоянного трансмембранного давления p .

Как установлено в [1], координата точки начала гелеобразования определяется выражением

$$x_g = \frac{B}{Pe_D^2} \frac{U^3}{J_{cp}^3} R \quad (3)$$

Здесь B – безразмерный коэффициент, Pe_D – диффузионное число Пекле, определяемое выражением

$$Pe_D = \frac{2UR}{D}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии молекул ВМС в растворе.

Коэффициент B зависит от значения концентрации ВМС в обрабатываемом растворе на входе мембранного модуля c_0 и концентрации гелеобразования c_g . Его численное значение для различных концентраций можно определить, основываясь на результатах, приведенных в [1].

Блокирование пор сгустками геля на участке гелеобразования $x > x_g$ описывается уравнением [8]

$$\frac{dF}{dt} = -aJ_2c_gF \quad (5)$$

Здесь F – суммарная площадь сечений свободных пор мембраны в расчете на единицу мембранной поверхности, a – константа блокирования, $кг/м^2$. В соответствии со сказанным выше величины F и J_2 в уравнении (5) зависят только от времени и не зависят от координаты x .

Если считать, что падение фильтрационной скорости обусловлено только блокированием пор мембраны, и не учитывать гидравлическое сопротивление сплошного гелевого слоя, то в любой момент времени на участке гелеобразования

$$J_2(t) = bF(t)p, \quad (6)$$

где b – постоянный коэффициент.

Тогда из (5), (6) получается

$$\frac{dF}{dt} = -Apc_gF^2, \quad (7)$$

где новая константа $A = ab$.

Введем безразмерные переменные

$$\xi = \frac{1}{16} \left(\frac{J_0}{U} \right)^3 Pe_D^2 \frac{x}{R}, \quad \tau = aJ_0c_g t, \quad (8)$$

$$\varphi(\xi, \tau) = \frac{J(x, t)}{J_0}, \quad \theta = \frac{c - c_0}{c_0}$$

Здесь J_0 – средняя фильтрационная скорость в начальный момент времени (т.е. фильтрационная скорость на чистой мембране).

Поскольку трансмембранный перепад давлений постоянен, из (6) следует:

$$\frac{F}{F_0} = \frac{J_2}{J_0} = \varphi_2, \quad (9)$$

где F_0 – суммарная площадь сечений мембранных пор в начальный момент (т.е. на единицу поверхности незагрязненной мембраны).

В безразмерных переменных (8) уравнение (7) с учетом (6), (9) принимает вид:

$$\frac{d\varphi_2}{d\tau} = -\varphi_2^2. \quad (10)$$

Интегрирование уравнения с начальным условием $\varphi_2 = 1$ при $\tau = 0$ дает

$$\varphi_2(\tau) = \frac{1}{1 + \tau}. \quad (11)$$

Эта формула описывает падение фильтрационной скорости на участке гелеобразования $x > x_g$.

Координата точки начала гелеобразования x_g определяется формулами (3) и (4), в которых в качестве параметра используется средняя фильтрационная скорость (2):

$$x_g = \frac{BR}{Pe_D^2} \frac{U^3}{J_{cp}^3}. \quad (12)$$

В переменных (8) безразмерная координата точки гелеобразования выражается формулой

$$\xi_g = \frac{1}{16} \frac{J_0^3}{U^3} Pe_D^2 \frac{x_g}{R} = \frac{B}{16} \frac{1}{\varphi_{cp}^3}, \quad (13)$$

где $\varphi_{cp} = \int_0^1 \varphi(\xi, \tau) d\xi$. (14)

Из (13) можно видеть, что коэффициент B пропорционален значению безразмерной координаты точки гелеобразования в начальный момент времени, когда $\varphi_{cp} = 1$:

$$B = 16 \xi_g \Big|_{\tau=0} \quad (15)$$

Используя результаты [1], зависимость координаты точки гелеобразования для чистой мембраны от характерных концентраций c_0 и c_g можно описать приближенной формулой

$$\xi_g \Big|_{\tau=0} \approx \left(\frac{c_g - c_0}{4,654 c_0} \right)^{1.333} \quad (16)$$

Тогда из (13) окончательно следует

$$\xi_g \approx \frac{1}{\varphi_{cp}^3} \left(\frac{c_g - c_0}{4,654 c_0} \right)^{1.333} \quad (17)$$

Процесс расчета строился следующим образом. В начальный момент времени по всей длине мембраны принималось значение безразмерной фильтрационной скорости φ , равное 1, и с помощью (16) определялось начальное положение точки гелеобразования. На участке до точки гелеобразования значения фильтрационной скорости фиксировались, а для участка, находящегося за этой точкой, с помощью (11) определялось значение фильтрационной скорости в следующий момент времени. Затем вычислялось новое значение средней фильтрационной скорости (14), с помощью (13) находилось новое положение точки гелеобразования и процесс повторялся.

Результаты и их обсуждение

Проведенные расчеты показывают, что сразу после начала процесса фильтрации относительная средняя фильтрационная скорость φ_{cp} резко падает. Затем темп падения фильтрационной скорости снижается и ее значение практически стабилизируется на уровне, определяемом величиной концентрации гелеобразования.

Для примера на рис. 2 и 3 показаны результаты расчетов по описанной модели для условий экспериментов, представленных в [6]. Ультрафильтрации подвергалось обезжиренное молоко с содержанием сухих веществ 8,4 % масс. Использовалась трубчатая керамическая мембрана диаметром 4 мм и длиной 800 мм, что соответствует безразмерной длине 605. Созданное в экспериментах трансмембранное давление 0,15 МПа обеспечивало начальную производительность мембраны 24 л/(м²ч), т.е. $J_0 = 6,67 \cdot 10^{-6}$ м/с. Концентрация гелеобразования, экспериментально определенная для данного продукта, равнялась 23,8 % масс., что соответствует значению $\theta_g = 1,83$, константа блокирования оценена по результатам экспериментов [6] величиной 5,9 м²/кг.

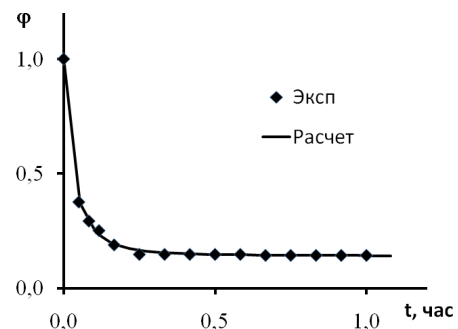


Рис. 2. Изменение средней относительной фильтрационной скорости с течением времени

На рис. 2 приведен график, показывающий изменение средней фильтрационной скорости со временем.

Представлены также результаты экспериментов [6]. Видно, что описанная модель, несмотря на ее простоту, правильно отражает изменение фильтрационной скорости и обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными.

Варьирование отдельных параметров модели показывает, в частности, что при уменьшении длины мембраны стабилизированное значение фильтрационной скорости увеличивается. Так, при безразмерной длине мембраны, равной 605, стабилизация $\varphi_{\text{ср}}$ происходит на уровне около 0,110, а при длине 300 этот уровень составляет 0,138. Это показывает, что при проектировании мембранных модулей и установок следует отдавать предпочтение мембранам меньшей длины.

При увеличении значения безразмерной концентрации гелеобразования установившееся значение средней фильтрационной скорости также увеличивается. Так, при безразмерной длине мембраны, равной 500, и значении концентрации гелеобразования $\theta_g = 1,5$ средняя фильтрационная скорость стабилизируется на уровне $\varphi_{\text{ср}} = 0,106$, тогда как при $\theta_g = 2$ стабилизированное значение фильтрационной скорости составляет 0,124.

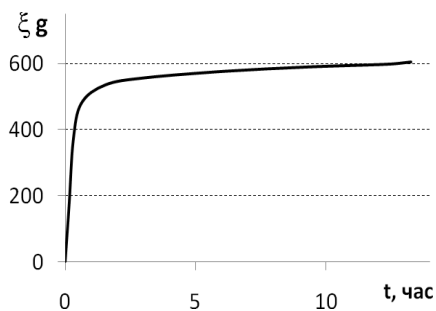


Рис. 3. Зависимость конечного положения точки гелеобразования от продолжительности процесса

Анализ влияния продолжительности процесса на конечное положение точки гелеобразования показывает, что эта точка за относительно короткое время (около 1 часа) смещается от начала мембраны на расстояние около 5/6 ее длины, после чего скорость ее смещения резко падает. Это можно видеть на рис. 3, где для условий вышеуказанных экспериментов показаны результаты расчета конечного положения точки гелеобразования для разных значений продолжительности процесса. Видно, что стабилизация процесса не является полной. На самом деле точка гелеобразования продолжает медленно смещаться к концу мембраны. Средняя фильтрационная скорость также продолжает очень медленно снижаться. Однако скорость этих изменений настолько мала, что в рамках реальных продолжительностей процессов фильтрации ими можно пренебречь и считать режим фильтрации стабильным. Действительно, из рис. 3 можно видеть, что смещение точки гелеобразования к концу мембраны, т.е. к значению $\xi = 605$, требует примерно 13 часов непрерывной фильтрации. Средняя фильтрационная скорость за это время изменяется от 0,140 до 0,134, т.е. весьма слабо.

Таким образом, представленная модель адекватно отображает ход процесса ультрафильтрации и дает объяснение постепенной стабилизации производительности мембраны. Она может использоваться для анализа влияния параметров мембранных модулей на работу ультрафильтрационных установок.

Автор выражает благодарность профессору В.А. Павскому за ценные замечания, способствовавшие улучшению структуры и содержания данной статьи.

Список литературы

1. Лобасенко, Б.А. Оценка параметров процесса ультрафильтрации с отдельным отводом обработанного раствора / Б.А. Лобасенко, А.Г. Семенов, Н.А. Благочевская // Техника и технология пищевых производств: сб. науч. тр. / КемТИПП. – Кемерово, 2005. – С. 108–111.
2. Лобасенко, Б.А. Математическая модель ультрафильтрации с учетом гелеобразования в условиях периодической очистки мембраны / Б.А. Лобасенко, А.Г. Семенов // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 3. – С. 21–24.
3. Lin, C.-J. Effect of operating parameters on permeate flux decline caused by cake formation – a model study / C.-J. Lin, P. Rao, S. Shirazi // Desalination. – 2005. – V. 171. – P. 95–105.
4. Sulaiman, M.Z. Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model / M.Z. Sulaiman, N.M. Sulaiman, B. Abdellah // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 189. – P. 151–165.
5. Karasu, K. A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake / K. Karasu, S. Yoshikawa, S.E. Kentish, G.W. Stevens // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 341. – P. 252–260.
6. Истратова, Е.Е. Разработка и исследование ультрафильтрационного аппарата с совмещенным отводом диффузионного пограничного слоя и очисткой мембраны: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.12 / Истратова Евгения Евгеньевна. – Кемерово, 2008. – 16 с.
7. Духин, С.С. Гидродинамический срыв осадка в режиме постоянной объемной скорости / С.С. Духин // Химия и технология воды. – 1986. – Т. 8. – № 5. – С. 3–6.
8. Bolton, G. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids / G. Bolton, D. La Casse, R. Kuriyel // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 277. – P. 75–84.

650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

A.G. Semionov

Evolution of gel pollution of the membrane during tangential ultrafiltration of HMC solution

The mathematical model of ultrafiltration of the solution of high-molecular compound (HMC) is proposed. The model considers the change of gel formation point location as a result of membrane productivity falling owing to membrane surface pollution by formed gel. It has been revealed that the displacement of gel formation point produces gradual stoppage of pollution and stabilization of filtration process.

Mathematical model, tangential ultrafiltration, tube membrane, gel formation.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru