

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ С УЧЕТОМ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ МЕМБРАНЫ

Описана математическая модель процесса ультраfiltrации раствора высокомолекулярного соединения, позволяющая рассчитывать падение производительности мембраны вследствие ее загрязнения образующимся гелем. Модель учитывает два механизма загрязнения – образование сплошного слоя геля и блокирование отдельных пор мембраны гелевыми пробками. Представлено сравнение с результатами эксперимента. На основе анализа результатов сделан вывод о преобладающем влиянии блокирования пор на производительность мембраны.

Математическая модель, мембрана, ультраfiltrация, гелеобразование.

Введение

Обзор литературы показывает значительный интерес исследователей к применению мембранных технологий в пищевой промышленности, в частности, при производстве молочной продукции [1, 2, 3]. Это связано с рядом преимуществ, которыми эти технологии обладают по сравнению с традиционными методами разделения.

В ходе ультраfiltrации жидкостей, содержащих в растворенном виде различные высокомолекулярные соединения (например, молочной сыворотки), происходит образование геля, который откладывается на поверхности мембраны и препятствует процессу. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния гелеобразования на процесс ультраfiltrации. Имеется ряд работ, посвященных математическому моделированию происходящих при этом процессов [4, 5, 6].

Большая часть этих моделей, как правило, описывает процессы, происходящие в случае постоянства внешних параметров (трансмембранного давления, скорости потока и т.п.). Внесение конструктивных изменений, направленных на увеличение производительности, в частности, использование промежуточных очисток мембраны, такими моделями не отражается. Кроме того, они в основном рассматривают один механизм влияния гелеобразования на процесс ультраfiltrации – повышение общего гидравлического сопротивления системы «мембрана – гель» за счет увеличения толщины слоя геля.

В последние годы исследователи стали обращать внимание на второй механизм – блокирование пор мембраны гелевыми «пробками» [7, 8]. В данной работе предлагается простая модель расчета изменения производительности мембраны как за счет образования сплошного слоя геля, так и за счет блокирования отдельных пор.

Анализ

Рассмотрим мембрану, обтекаемую потоком раствора высокомолекулярного соединения (ВМС) с постоянной скоростью и исходной концентрацией. В ходе процесса в растворе вблизи поверхности мембраны формируется концентрационный

пограничный (диффузионный) слой с повышенным содержанием ВМС. Концентрация ВМС непосредственно у поверхности может значительно возрасти, поэтому с течением времени ВМС образует на поверхности мембраны слой геля, который, во-первых, препятствует притоку раствора к поверхности, а во-вторых, засоряет поры мембраны. Вследствие этих причин количество растворителя, проходящего через мембрану за единицу времени, постепенно падает.

В ходе процесса производится периодическая очистка поверхности мембраны, которая позволяет частично восстановить ее фильтрующую способность. В результате весь процесс разбивается на отдельные этапы, на каждом из которых внешние условия постоянны, а изменение характеристик происходит непрерывно. Момент окончания очередного этапа и начала следующего связан с очисткой поверхности. Практика показывает, что время, затрачиваемое на очистку, мало по сравнению с длительностью одного этапа.

Математическая модель процесса строится с учетом следующих допущений.

1. Толщина образующегося слоя геля δ считается постоянной вдоль мембраны и меняется только с течением времени.

2. Производительность мембраны ($\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$), которая определяется как объемный расход пермеата в расчете на единицу площади поверхности мембраны и может быть отождествлена со средней скоростью v движения пермеата в направлении нормали к поверхности, прямо пропорциональна перепаду давлений p и обратно пропорциональна сумме сопротивлений мембраны и слоя геля. Сопротивление мембраны в таком случае обратно пропорционально суммарной площади $F(t)$ сечений свободных пор, расположенных в мембране в расчете на единицу площади ее поверхности; сопротивление слоя геля пропорционально толщине этого слоя δ . Таким образом, производительность мембраны описывается выражением

$$v = \frac{p}{\frac{1}{bF} + \frac{\delta}{K_g}}, \quad (1)$$

где b – коэффициент пропорциональности; K_g – удельная гидравлическая проницаемость слоя геля, $\text{м}^2/(\text{Па}\cdot\text{с})$.

3. Свойства геля считаются постоянными; предполагается, что образование геля начинается при достижении раствором определенной концентрации c_g . Тогда уравнение материального баланса для слоя геля можно записать в виде

$$\rho_g \frac{d\delta}{dt} = v c_g, \quad (2)$$

где ρ_g – плотность геля по чистому ВМС (масса ВМС в единице объема слоя геля).

4. Количество пор мембраны, засоряемых за время dt , пропорционально плотности потока ВМС, приносимого раствором к поверхности мембраны, и количеству свободных (не засоренных на данный момент) пор. В этом случае скорость изменения суммарной площади свободных пор можно описать выражением [8]

$$\frac{dF}{dt} = -a v c_g F, \quad (3)$$

где a – константа, характеризующая способность сгустков геля блокировать поры мембраны. Она измеряется в $\text{м}^2/\text{кг}$ и имеет смысл суммарной площади сечений пор, блокируемых единицей массы геля.

5. Механическая очистка поверхности мембраны приводит как к частичному удалению слоя геля, так и к частичной очистке пор мембраны.

6. Время, затрачиваемое на очистку поверхности мембраны, не учитывается; считается, что изменение характеристик процесса, связанное с очисткой, происходит скачкообразно.

Наличие зависимостей $F(t)$ и $\delta(t)$ позволяет рассмотреть функцию $F(\delta)$, заданную при помощи параметра t . Разделив (3) на (2), получим

$$\frac{dF}{d\delta} = -a F \rho_g. \quad (4)$$

Переменные F и δ разделяются, и уравнение можно проинтегрировать:

$$\frac{dF}{F} = -a \rho_g d\delta, \quad \ln F = -a \rho_g \delta + C_1. \quad (5)$$

Обозначим толщину слоя геля и суммарную площадь открытых пор в начальный момент рассматриваемого этапа процесса (после очередной очистки мембраны) через δ' и F' соответственно. Эти величины являются постоянными параметрами для конкретного этапа, но для разных этапов различны. Тогда константа интегрирования C_1 определяется из условия

$$C_1 = \ln F' + a \rho_g \delta'.$$

Отсюда

$$\ln \frac{F}{F'} = -a \rho_g \delta' - \delta$$

и окончательно получается формула, связывающая в любой момент времени на каком-либо этапе величину площади проходного сечения пор и толщину слоя геля:

$$F = F' e^{-a \rho_g \delta - \delta'}. \quad (6)$$

Обратимся к уравнению (1). Для начального момента времени первого этапа процесса (то есть для чистой мембраны; характеристики этого момента далее обозначаются индексом 0) оно принимает вид:

$$v_0 = b F_0 p. \quad (7)$$

Отсюда можно выразить перепад давлений. После подстановки полученного выражения в (1) получается

$$v = \frac{v_0}{\frac{F_0}{F} + \frac{b \delta F_0}{K_g}}. \quad (8)$$

Подстановка полученного выражения в уравнение материального баланса геля (2) дает, с учетом (6), уравнение, описывающее изменение толщины слоя геля во времени:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\frac{c_g v_0}{\rho_g}}{\frac{F_0}{F} + \frac{b \delta F_0}{K_g}} = \frac{\frac{c_g v_0}{\rho_g}}{\frac{F_0}{F'} e^{a \rho_g \delta - \delta'} + \frac{b \delta F_0}{K_g}}. \quad (9)$$

Введя, с учетом (7), безразмерные переменные

$$\Delta = \frac{b F_0}{K_g} \delta = \frac{v_0}{p K_g} \delta, \quad \tau = \frac{c_g v_0^2}{\rho_g p K_g} t, \quad (10)$$

соответствующие толщине гелевого слоя и времени, можно в (9) получить после элементарных преобразований

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{1}{\Delta + \frac{F_0}{F'} e^{A \Delta - \Delta'}}, \quad (11)$$

где введен безразмерный параметр процесса

$$A = \frac{a \rho_g p K_g}{v_0}. \quad (12)$$

Таким образом, процесс характеризуется двумя параметрами, причем A является основным

параметром подобия задачи, одинаковым для всех этапов, а второй параметр – симплекс (F_0/F') – характеризует степень прочистки пор при общей очистке поверхности мембраны и является, таким образом, одной из характеристик отдельного этапа. Следует отметить, что коэффициент b , как видно из (10), исключается из безразмерной задачи. Большинство величин, входящих в выражения безразмерных переменных и параметра A , поддаются экспериментальному определению, или теоретической оценке. Исключение составляет константа a , которая представляет собой параметр, определяемый путем сопоставления результатов моделирования с данными экспериментальных исследований.

Производительность мембраны, отнесенная к ее начальному значению

$$V = \frac{v}{v_0},$$

определяется из уравнения (2), приведенного к безразмерному виду с помощью переменных (10):

$$V = \frac{d\Delta}{d\tau}. \quad (13)$$

В начальный момент времени на этапе необходимо задать начальные условия – безразмерную толщину слоя геля Δ' и относительную площадь чистых пор (F'/F_0).

Переменные в (11) разделяются:

$$\left[\Delta + \left(\frac{F_0}{F'} \right) e^{A \Delta - \Delta'} \right] d\Delta = d\tau. \quad (14)$$

Интегрирование полученного уравнения дает выражение

$$\frac{\Delta^2}{2} + \frac{1}{A} \left(\frac{F_0}{F'} \right) e^{A \Delta - \Delta'} = \tau + C_2.$$

Константа C_2 определяется из начальных условий на этапе: $\Delta = \Delta'$ при $\tau = 0$. Окончательно получается:

$$\frac{\Delta^2 - \Delta'^2}{2} + \frac{F_0}{AF'} \left[e^{A \Delta - \Delta'} - 1 \right] = \tau. \quad (15)$$

Таким образом, в любой момент времени на любом этапе безразмерная толщина слоя геля может быть определена путем решения трансцендентного уравнения (15). Относительная производительность мембраны по пермеату определяется из (13) с учетом (12):

$$V = \frac{1}{\Delta + \left(\frac{F_0}{F'} \right) e^{A \Delta - \Delta'}}. \quad (16)$$

Результаты и их обсуждение

Расчеты с помощью уравнений (15, 16) были сопоставлены с результатами экспериментов, проведенных с использованием керамической мембраны из карбида кремния с размером пор 0,2 мкм. Конструктивной особенностью аппарата являлась возможность осуществления промежуточной очистки мембраны [9]. В качестве исходной среды использовалась творожная сыворотка с массовым содержанием сухих веществ 4 % масс.

Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных приведено на рис. 1 для двух этапов ультрафильтрации с одной промежуточной очисткой. Безразмерное время (10) отсчитывалось на каждом этапе от момента его начала. Сопоставление показало, что полученная математическая модель позволяет удовлетворительно описать изменение характеристик процесса ультрафильтрации во времени, если принять, что постоянная a в уравнении (3) равна 8,8 м²/кг.

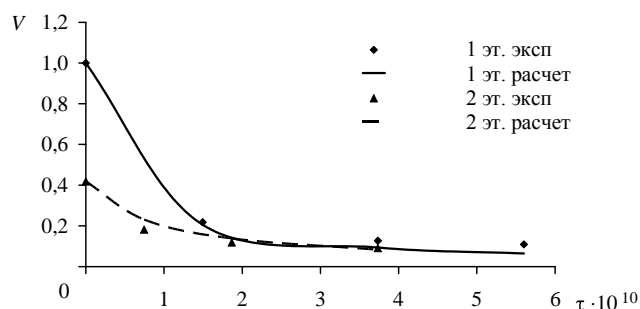


Рис. 1. Сопоставление данных расчета и эксперимента

Анализ влияния изменения различных факторов на процесс ультрафильтрации, проведенный на основе полученной модели, показывает, что наибольшее влияние на результаты оказывает параметр F_0/F' , характеризующий степень очистки заблокированных пор. В то же время варьирование в модельных расчетах значений начальной толщины слоя геля после очистки (δ') и проницаемости геля (K_g) не приводит к значительному изменению характеристик процесса. Можно сделать вывод, что доля сопротивления собственно гелевого слоя в общем гидравлическом сопротивлении системы «мембрана – гель» является незначительной.

Это позволяет принять блокирование пор мембраны гелевыми сгустками за основной механизм загрязнения мембраны. При механической очистке поверхности мембраны эти сгустки частично или полностью удаляются, что в гораздо большей степени влияет на восстановление фильтрующей способности мембраны, нежели удаление равномерно покрывающего ее слоя геля. Разумеется, засорения, возникшие в глубине пор, при такой очистке удалить невозможно и полного восстановления фильтрующей способности не происходит.

Список литературы

1. Грошев, И. Мембранные технологии в молочной промышленности / И. Грошев, С. Зверев // *Переработка молока*. – 2004. – № 12. – С. 20–21.
2. Гаврилов, Г.Б. Современные аспекты переработки молочной сыворотки мембранными методами / Г.Б. Гаврилов. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004. – 160 с.
3. Brans, G. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges / G. Brans, C.G.P.H. Schroën, R.G.M. van der Sman, R.M. Boom // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 243. – P. 263–272.
4. Филиппов, А.Н. Образование гель-слоя на поверхности мембраны (квазистационарное приближение) / А.Н. Филиппов, В.М. Старов, В.А. Лялин // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т. 11. – № 4. – С. 291–295.
5. Золотарев, П.П. Теоретическое описание процесса ультрафильтрации с учетом гелеобразования / П.П. Золотарев, Н.В. Колосов // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т. 11. – № 1. – С. 7–9.
6. Karasu, K. A model for cross-flow ultrafiltration of dairy whey based on the rheology of the compressible cake / Karasu Kensuke, Yoshikawa Shiro, Kentish Sandra E., Stevens Geoffrey W. // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 341. – P. 252–260.
7. Ho, C.-C. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration / C.-C. Ho, A.L. Zydney // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 232. – № 2. – P. 389–399.
8. Katsoufidou, K. A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling / K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, F.J. Karabelas // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 266. – № 1. – P. 40–50.
9. Пат. 2234360 Российская Федерация, С2 В 01 D63/06, В 08 В 9/27. Аппарат для мембранного концентрирования / Б.А. Лобасенко, Д.М. Силков, А.Г. Семенов, Н.А. Благодчевская (Россия). – № 2002113873/12; заявл. 27.05.2002; опубл. 20.08.2004, Бюл. № 23. – 3 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

B.A. Lobasenko, A.G. Semionov

Mathematical model of ultrafiltration with gel formation under periodical membrane cleaning conditions

The mathematical model of ultrafiltration of high-molecular substance solution is described. It allows to calculate the falling of membrane productivity owing to membrane pollution by the formed gel. The model considers two mechanisms of pollution: the formation of continuous gel layer and the blocking of separate membrane pores by gel plugs. Comparison with the results of the experiment is presented. The conclusion on the prevailing effect of pore blocking on the membrane productivity has been drawn on the basis of the analysis of the results.

Mathematical model, membrane, ultrafiltration, 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

