

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ МАСОПЕРЕНОСУ ТА ТРАНСПОРТНИХ ПАРАМЕТРІВ МЕМБРАН

Киричук І.І., асп., Мирончук В.Г., д-р. техн. наук, професор, Змієвський Ю.Г., канд. техн. наук
Національний університет харчових технологій, м. Київ

В даній роботі представлені результати обчислення коефіцієнта масопереносу k та транспортних параметрів σ і P_s зворотно осмотичних мембран ESPA-1 та TFC-75F для розчинів лактози різної концентрації. Для розрахунків використовували об'єднану модель розчинення-дифузії/плівкову (CFSD) та об'єднану модель Шпіглера-Кедема/плівкову (CFSK). Значення k отримані для двох моделей значно відрізнялися, що можливо обумовлено наявністю коефіцієнта відбиття σ в моделі CFSK. Враховуючи малу похибку (менше 1,2%) між експериментальними та розрахованими значеннями селективності, для визначення коефіцієнта масопереносу доцільно використовувати модель CFSK. Також було розраховано модуль концентраційної поляризації, фактори розділення та число Пекле, згідно якого було встановлено, що механізм розділення розчинів лактози зворотним осмосом відбувається завдяки дифузії.

This paper presents the results of estimation of mass transfer coefficient k and membrane transport parameters σ and P_s for reverse osmosis membranes ESPA-1 and TFC-75F during lactose solutions separation of various concentrations. To analyze experimental data the combined solution-diffusion/film theory model and combined Spiegler-Kedem/film theory model were used to estimate mass transfer coefficient and membrane transport parameters simultaneously. The k values calculated from two models show a marked variation that may be attributed to the presence of reflection coefficient σ in the Spiegler-Kedem model. Considering small error (less than 1.2%) between experimental and calculated values of rejection, CFSK model was recommended to use for mass transfer coefficient estimation. Also, enrichment factor, concentration polarization modulus and Peclet number were found. The Peclet number found from the data has shown that the mechanism of separation of lactose solutions by reverse osmosis is due to diffusion.

Ключові слова: масоперенесення, концентраційна поляризація, коефіцієнт масопереносу.

Для описання масопереносу крізь зворотно осмотичні мембрани було запропоновано багато математичних моделей. Більшість з них складні в обчисленні і вимагають точних знань про процес фільтрування та характеристики мембран. Тому виникає потреба в пошуку альтернативних варіантів моделей, які дозволяють отримати необхідні дані за мінімальної кількості відомих. Такими є модель розчинення-дифузії, виведена Мертенсом, та Шпіглера-Кедема. Модель Шпіглера-Кедема розглядає мембрану як чорний ящик і характеризує її за допомогою наступних параметрів: коефіцієнта проникності і коефіцієнта відбиття. Перший параметр описує дифузійний потік крізь мембрану, другий – конвективний потік [1]. Коефіцієнт відбиття характеризує ступінь напівпроникності мембрани і є мірою її селективності.

В процесі мембранного розділення необхідно враховувати явище концентраційної поляризації, яке обумовлене селективністю, проникністю та структурою мембран [2-3]. Математична модель концентраційної поляризації представляється плівковою моделлю [4]. Тому для більш точного визначення транспортних параметрів моделі розчинення-дифузії та Шпіглера-Кедема об'єднують з плівковою. Остання описує транспорт в приграничному шарі біля поверхні мембрани зі сторони розчину, тоді як перші дві транспорт речовин крізь мембрану.

Метою даної роботи було визначити параметри мембран та коефіцієнти масопереносу, використовуючи об'єднану модель розчинення-дифузії/плівкову (CFSD) та об'єднану модель Шпіглера-Кедема/плівкову (CFSK) на прикладі розділення модельних розчинів лактози, що є основним компонентом молочних рідин (стічних вод, сироватки).

Моделі масоперенесення

Плівкова модель. В процесі розділення розчину відбувається накопичення розчиненої речовини біля поверхні мембрани зі сторони розчину, що призводить до формування пограничного шару, концентрація якого постійно зростає. Це небажане явище називається концентраційною поляризацією. Накопичення розчиненої речовини на поверхні мембрани спричиняє зворотний дифузійний потік речовини в об'єм розчину, який урівноважується конвективним транспортом розчиненої речовини до мембрани. Умова стаціонарного стану представлена рівнянням [3]:

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dx} = J \cdot C_n, \quad (1)$$

де J – потік пермеату крізь мембрану;

C_n – концентрація розчиненої речовини в пермеаті;

C – концентрація розчиненої речовини у при мембранному шарі;

D – коефіцієнт дифузії розчиненої речовини у розчині (воді);

x – відстань по нормалі від поверхні мембрани.

Інтегруючи рівняння (1) за граничних умов $x = \delta$, $C = C_p$, $x = 0$, $C = C_m$, отримаємо:

$$\frac{C_m - C_n}{C_p - C_n} = \exp\left(\frac{J}{k}\right), \quad (2)$$

де δ – товщина концентраційного шару;

C_m – концентрація розчиненої речовини біля поверхні мембрани;

C_p – концентрація розчиненої речовини у розчині;

k – коефіцієнт масопереносу, визначається як відношення D / δ .

Використовуючи рівняння для знаходження істинної та спостережуваної селективності мембрани

$$R_i = 1 - \frac{C_n}{C_m}, \quad (3)$$

$$R_c = 1 - \frac{C_n}{C_p}, \quad (4)$$

рівняння (2) можна переписати наступним чином:

$$\frac{1 - R_c}{R_c} = \frac{1 - R_i}{R_i} \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right), \quad (5)$$

Об'єднана модель розчинення-дифузії/плівкова (CFSD). Відповідно до моделі розчинення-дифузії потік розчиненої речовини крізь мембрану має вигляд:

$$J_s = J \cdot C_n = P_s \cdot (C_m - C_n), \quad (6)$$

де P_s – коефіцієнт проникності, який характеризує транспорт розчиненої речовини крізь мембрану.

Поеднавши рівняння (5) і (6) та виразивши їх через невідомі C_m та R_i , отримаємо:

$$\frac{R_c}{1 - R_c} = \frac{J}{P_s} \cdot \exp\left(-\frac{J}{k}\right), \quad (7)$$

Рівняння (7) є робочим рівнянням об'єднаної моделі розчинення-дифузії/плівкової (CFSD). Використовуючи дані R_c і J , отримані при різних тисках, але сталих швидкості потоку та концентрації розчину для кожного з експериментів, можна знайти коефіцієнт масопереносу k та параметр P_s [5, 6].

Об'єднана модель Шпіглера-Кедема/плівкова (CFSK). Масоперенесення розчиненої речовини крізь мембрану може також бути описане за допомогою принципів нерівноважної термодинаміки. Робочі рівняння нелінійної моделі Шпіглера – Кедема [6, 7] мають вигляд:

$$J = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi), \quad (8)$$

$$R = \frac{\sigma \cdot (1 - F)}{1 - \sigma \cdot F}, \quad (9)$$

де

$$F = \exp\left(-\frac{1-\sigma}{P_s} \cdot J\right), \quad (10)$$

де ΔP – різниця тисків по обидві сторони мембрани;

$\Delta \pi$ – різниця осмотичних тисків по обидві сторони мембрани

L_p – гідравлічна проникність розчинника (води) крізь мембрану;

σ – коефіцієнт відбиття.

Підставивши рівняння (5) у (9) та провівши певні перетворення, отримаємо:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{\sigma}{1-\sigma} \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{J \cdot (1-\sigma)}{P_s}\right]\right) \cdot \exp\left(-\frac{J}{k}\right), \quad (11)$$

За допомогою методу нелінійного визначення параметрів моделей, використовуючи експериментальні значення R та J , взяті при різних тисках, але сталих швидкості потоку та концентрації розчину, можна одночасно обчислити транспортні параметри σ , P_s та k [6, 8].

Відношення концентрації розчиненої речовини на поверхні мембрани до її концентрації в об'ємі розчину називається модулем концентраційної поляризації. Використовуючи спостережуваний фактор розділення $E = C_n/C_p$, та істинний фактор розділення $E_o = C_n/C_m$ отримаємо співвідношення для визначення концентраційної поляризації [9]:

$$\frac{C_m}{C_p} = \frac{E}{E_o} = \frac{\exp(J/k)}{1 + E_o(\exp(J/k) - 1)}, \quad (12)$$

Експериментальна частина

Модельні розчини. Для приготування модельних розчинів лактози використовували харчову лактозу. Концентрація розчинів становила 0,2, 1, 5 та 10%.

Мембрани. Використовувалися зворотно осмотичні мембрани низького тиску ESPA-1 (Hydranautics, США) та TFC-75F (Filmtec, США). Перед дослідженням мембрани опресовували шляхом фільтрування крізь них дистильованої води при тиску 2 МПа протягом 2 годин для уникнення їхнього ущільнення під час експерименту.

Лабораторна установка. Дослідження проводилися на лабораторній установці тупикового типу, принцип дії якої описаний в роботі [10]. Ефективна площа мембрани складала $1,38 \cdot 10^{-3}$ м². Температуру розчинів підтримували на рівні 20 ± 3 °С. Робочий тиск змінювали від 0,5 до 6 МПа.

Розрахункові формули та методи аналізу.

Питому продуктивність J (дм³/(м²·год)) визначали за формулою [11]:

$$J = \frac{3600V}{S \cdot \tau}, \quad (13)$$

де V – об'єм пермеату, дм³, отриманий за час τ , с, з поверхні мембрани площею S , м².

Концентрацію лактози в пермеаті визначали шляхом висушування 3 мл розчину при температурі 105 °С в спеціальній бюксі з двома кружками марлі на дні [12].

Результати та обговорення.

Результати розділення модельних розчинів лактози представлені на рис. 1-3. На рис. 1 показано залежність питомої продуктивності розчинів лактози від тиску. Кут нахилу кривої характеризує гідравлічну проникність мембрани по розчиннику і вказує на осмотичний тиск розчину, що визначається відрізком, який відсікається кривою на осі абсцис. Як видно, осмотичний тиск незначний при низьких концентраціях лактози (до 1,0 %) і зростає зі збільшенням її вмісту у розчині. Потік пермеату зростає лінійно зі збільшенням тиску до 6,0 МПа і знижується з підвищенням вмісту лактози в розчині. На рис. 1

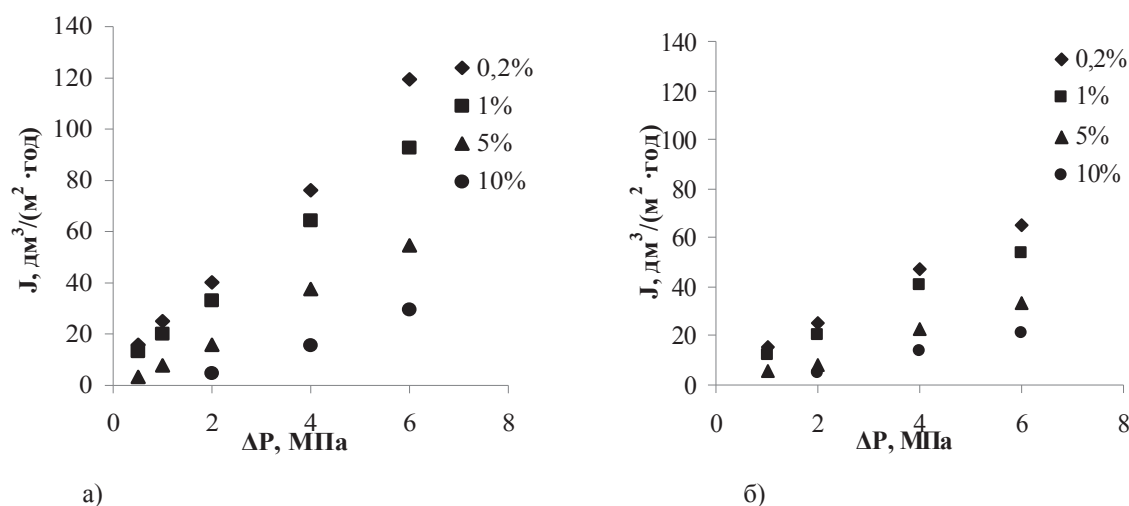


Рис. 1 – Залежність питомої продуктивності мембран ESPA-1 (а) та TFC-75F (б) від тиску для розчинів лактози різної концентрації

Видно, що питома продуктивність мембрани ESPA-1 вдвічі більша, ніж TFC-75F, що було очікуваним, враховуючи різну питому продуктивність мембран по дистильованій воді. Така відмінність обумовлена різними характеристиками мембран.

Для кожного розчину лактози різної концентрації були отримані залежності селективності мембрани від питомої продуктивності. На рис. 2 показано, що на селективність мембран суттєвий вплив має концентрація лактози в розчині. Слід відмітити, що значення селективності R для розчинів більшої концентрації (>1%) вищі, ніж для розчину з концентрацією лактози 0,2%. Зі збільшенням продуктивності спостерігається підвищення R для розчину з концентрацією 0,2%. Для розчинів концентрацією >1% селективність є практично сталою.

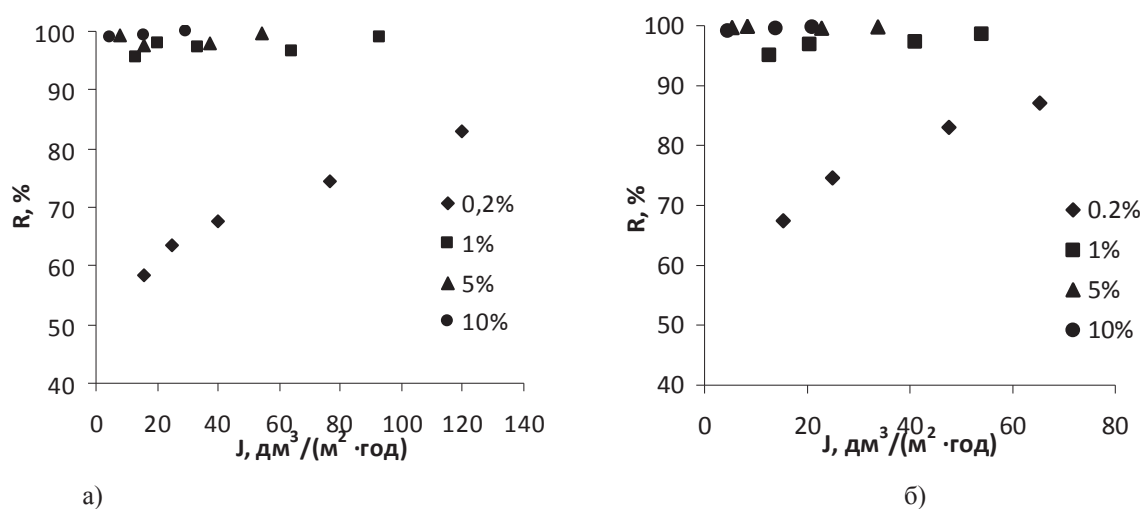


Рис. 2 – Залежність селективності мембрани ESPA-1 (а) та TFC-75F (б) по лактозі від потоку пермеату

Отримані значення селективності R та питомої продуктивності J були використані для визначення транспортних параметрів мембран (коефіцієнта відбиття σ і коефіцієнта проникності P_s) та коефіцієнта масопереносу k . Для визначення параметрів з моделі CFSK використовували метод Левенберга-Марквардта [13]. Знайдені параметри використовували для розрахунку селективності мембран при різних значеннях питомої продуктивності відповідно до конкретної моделі. На рис. 3 показано порівняння експериментальних та розрахованих значень. Як видно, експериментальні дані співпадають з даними розрахованими за моделями CFSK та CFSK.

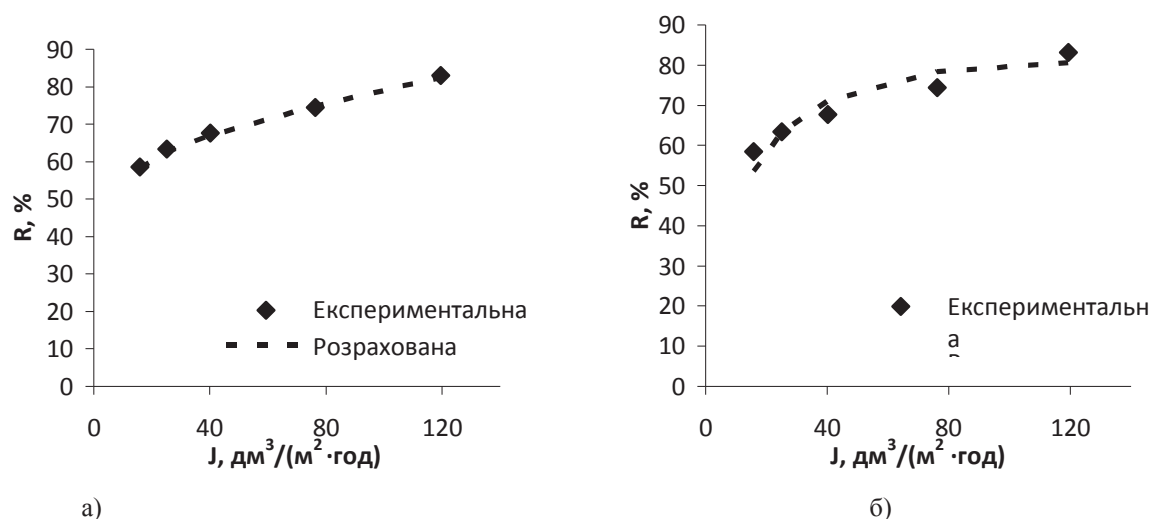


Рис. 3 – Селективність мембрани ESPA-1 згідно моделі CFSK (а) та CFSD (б) по лактозі для розчину концентрацією 0,2 %

Параметри визначені з рівнянь (7) і (12) наведені в табл. 1. Як видно, значення коефіцієнта проникності лактози P_s та коефіцієнта відбиття σ залежать від концентрації розчину: P_s зменшується зі збільшенням концентрації розчину, тоді як σ зростає в результаті високої селективності мембран по лактозі. Спостерігається значна відмінність значень P_s і k для обох моделей, яка можлива внаслідок наявності коефіцієнта відбиття σ у рівнянні (12). Враховуючи те, що максимальна похибка розрахованих значень R з моделі CFSK (1,2 %) менша, ніж з CFSD (8,5 %), для подальших розрахунків використовували значення цієї моделі.

Таблиця 1 – Параметри отримані з моделей CFSD та CFSK для розчинів лактози

Концентрація розчину, %	CFSD		CFSK		
	$P_s \cdot 10^5$, см/с	$k \cdot 10^3$, см/с	σ	$P_s \cdot 10^5$, см/с	$k \cdot 10^3$, см/с
ESPA-1					
0,2	34,093	3,914	0,570	8,636	2,617
1,0	1,449	2,360	0,979	0,008	4,701
5,0	0,311	0,987	0,983	0,009	4,208
10,0	0,132	0,805	0,987	0,067	0,767
TFC-75F					
0,2	19,967	5,365	0,677	9,969	1,542
1,0	17,007	3,803	0,959	1,211	1,674
5,0	0,017	0,307	0,997	0,008	6,924
10,0	0,124	0,428	0,987	0,008	0,309

Для розрахунку концентраційної поляризації були визначені фактори розділення лактози в розчині (табл. 2). Для зворотно осмотичних мембран ESPA-1 та TFC-75F E_o та E практично однакові та знаходяться в діапазоні від 0,001 до 0,3, що відповідає літературним даним [9]. В залежності від отриманих значень E_o та E було розраховано модуль концентраційної поляризації (C_m/C_p), який був в межах 1,1-1,5. Це означає, що концентрація лактози біля поверхні мембрани в 1,1-1,5 разів більша, ніж в об'ємі розчину. При цьому спостерігається зниження C_m/C_p зі збільшенням концентрації лактози в розчині від 0,2 до 5,0% та його зростання з підвищенням тиску.

Таблиця 2 – Результати розрахованих параметрів для розчинів лактози різної концентрації ($\Delta P=2,0$ МПа)

Концентрація розчину, %	Фактор		C_m/C_p	$k \cdot 10^3$, см/с	$J \cdot 10^3$, см/с	$Pe (J/k)$
	E_0	E				
ESPA-1						
0,2	0,238	0,323	1,359	2,617	1,115	0,426
1,0	0,023	0,028	1,209	4,701	0,918	0,195
5,0	0,021	0,023	1,107	4,208	0,438	0,104
10,0	0,008	0,010	1,187	0,767	0,133	0,173
TFC-75F						
0,2	0,179	0,255	1,421	1,542	0,691	0,448
1,0	0,022	0,031	1,392	1,674	0,568	0,339
5,0	0,001	0,001	1,034	6,924	0,232	0,034
10,0	0,006	0,009	1,493	0,309	0,125	0,404

Рівновага між конвективним транспортом та дифузійним в концентраційному шарі на поверхні мембрани характеризується параметром J/k – число Пекле. В табл. 2 приведені значення J/k для мембран ESPA-1 та TFC-75F, отримані для різних концентрацій розчину лактози при тиску $\Delta P = 2,0$ МПа. Коли число Пекле велике ($J \gg k$), конвективний потік крізь мембрану не може бути врівноважений дифузєю в приграничному шарі, і модуль концентраційної поляризації буде збільшуватись. Коли ж $J \ll k$, конвективний потік врівноважується дифузійним, і модуль концентраційної поляризації близький до 1 [9]. Така тенденція спостерігається у даному випадку, оскільки число Пекле знаходиться в межах 0,033-0,448 при тиску 2,0 МПа. Проте при тиску 6,0 МПа для розчинів концентрацією 0,2 та 10% число Пекле було більше 1, а модуль концентраційної поляризації близько 3 (в табл. 2 не показано).

Висновки

Згідно моделей CFSD та CFSK були визначені транспортні параметри σ , P_s і коефіцієнт масопереносу k , які значно відрізнялися для обох моделей, що можна пояснити наявністю коефіцієнта відбиття в моделі CFSK. Розраховані значення селективності згідно останньої моделі співпали з експериментальними з максимальною похибкою менше, ніж 1,2 % для ESPA-1 та 0,4 % для TFC-75F.

Розраховано модуль концентраційної поляризації C_m/C_p і встановлено, що зі збільшенням концентрації лактози в розчині від 0,2 до 5,0 % C_m/C_p знижується, а зі збільшення робочого тиску зростає.

Згідно отриманих значень число Пекле встановлено, що механізм розділення відбувається завдяки дифузії.

Розраховані параметри за допомогою моделі CFSK можуть використовуватися для моделювання процесу розділення та знаходження концентрації розчиненої речовини на поверхні мембрани, що дозволяє визначити рівень концентраційної поляризації та прогнозувати протікання процесу розділення.

Література

1. Rice G. Rejection of dairy salts by a nanofiltration membrane / G. Rice, A. R. Barberb, A.J. O'Connor, G.W. Stevens, S.E. Kentish // Separation and Purification Technology. – 2011. – V. 79. – P. 92–102.
2. Gu B. Mathematical model of flat sheet membrane modules for FO process: Plate-and-frame module and spiral-wound module / B. Gu, D.Y. Kim, J.H. Kim, D.R. Yang // Journal of Membrane Science. – 2011. – V. 379. – P. 403-415.
3. Cavaco Morão A.I. Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module / A.I. Cavaco Morão, A.M. Brites Alves, V. Geraldes // Journal of Membrane Science. – 2008. – V. 325. – P. 580-591.
4. Zydney A.L. Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems // Journal of Membrane Science. – 1997. – V. 130. – P. 275-281.
5. Khalaf T.Y. Estimation of Concentration Polarization Using the Combined Film theory/ Spiegler-Kedem Model and Empirical Correlation // The 1st Regional Conference of Eng. Sci. NUCEJ Spatial. – 2008. V. 11. – № 2. – P. 322-328.
6. Murthy Z.V.P. Estimation of Mass Transfer Coefficient Using a Combined Nonlinear Membrane Transport and Film Theory Model / Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta // Desalination. – 1997. – V. 109. – P. 39-49.

7. Kumar A. Mathematical modeling for separation of binary aqueous solution using hollow fiber reverse osmosis module / A. Kumar, S. Deswal // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2009. – V.27. – P. 347-351.
8. Lee S. Applicability of Sherwood correlations for natural organic matter (NOM) transport in nanofiltration (NF) membranes / S. Lee, G. Amy, J. Cho // Journal of Membrane Science. – 2004. – V. 240. – P. 49–65.
9. Baker R.W. Membrane technology and applications / R.W. Baker. – 2004. – 2nd ed. – ISBN 0-470-85445-6.
10. Мирончук В.Г. Экспериментальное исследование влияния высокого давления на эффективность процесса нанофильтрации молочной сыворотки при использовании мембран ОПМН-П / В.Г. Мирончук, И.О. Грушевская, Д.Д. Кучерук, Ю.Г. Змиевский // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – № 1. – Т. 3. – С. 3–8.
11. Енциклопедія мембран: в 2 т. / [упоряд. М.Т. Брик]. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т.1. – 658 с. – ISBN 996-518-341-9.
12. Инихов Г.С. Методы анализа молока молочных продуктов. Справочное пособие / Г.С. Инихов, Н.П. Брио – М.: Пищевая промышленность, 1971. – С. 423.
13. Nocedal J. Numerical Optimization / J. Nocedal, S. Wright // Springer, New York. – 2006. – 2nd ed. - ISBN-10: 0-387-30303-0.

УДК 676.05

КІНЕТИКА БІОГАЗОВОГО ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ПАПЕРОВОЇ УПАКОВКИ

Марчевський В.М., канд. техн. наук, проф., Воронін Л.Г., канд. техн. наук,
Смірнова В.А., магістрант

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

Запропоновано математичну модель біогазового процесу переробки відходів паперової упаковки, отримано аналітичне рішення математичної моделі при заданих початкових і граничних умовах, що дає нові залежності виходу біогазу від часу та температури, при заданій концентрації сухих речовин та ферменту. На основі рішення математичної моделі побудовані графічні кінетичні залежності процесу. Адекватність математичної моделі підтверджено експериментальними даними, що отримані на оригінальній лабораторній установці. Отримані закономірності та параметри процесу використано для розробки промислового обладнання.

A mathematical model of the biogas process of recycling paper packaging, the analytical solution of a mathematical model for a given initial and boundary conditions, giving new biogas yields, depending on the time and temperature at a given concentration of solids and enzyme. Based on the solution of mathematical model constructed graphical kinetic dependence process. The adequacy of the mathematical model is confirmed by experimental data obtained on the original laboratory setting. These patterns and the process parameters used to develop industrial equipment.

Ключеві слова: біогаз, субстрат, математична модель, експеримент, адекватність.

Постановка проблеми. Значний розвиток торгівлі та споживчих стандартів потребує великих об'ємів якісної упаковки продуктів споживання. Великим попитом користується упаковка, виготовлена з картону ламінованого полімерною плівкою. Після використання упакованих продуктів таких як молоко, соки, вина та інші, сотні тонн використаної упаковки вивозять на звалища. Час розкладу паперової упаковки є тривалим та складним процесом і складає від 1 до 400 років в випадку включень плівки ламінування та фольги. Тому дослідження направлені на вирішення проблеми утилізації паперової упаковки з отриманням корисних продуктів є актуальним.

Аналіз попередніх досліджень. Визначення технологічних параметрів біогазового процесу для різних субстратів, та їх вплив на кінетику процесу є загальною науковою проблемою.

Авторами [1] запропоновано біогазів спосіб утилізації ламінованої паперової упаковки з отриманням біогазу у вторинної сировини у вигляді полімерної плівки та органічних добрив, але кінетика процесу в роботі не описана.

Процес метанового бродіння достатньо детально розглянуто авторами [2]. Більш детально вплив технологічних параметрів описано авторами [3], але там так, як і в інших літературних джерелах, розглядаються субстрати з біомаси відходів сільськогосподарської галузі та тваринництва. При аналізі літера-