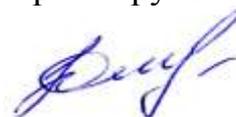


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



УДК 66.081.63

Хорохорина Ирина Владимировна

**КИНЕТИКА И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН
ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ АНИОННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Специальность:

05.17.08 - «Процессы и аппараты химических технологий»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор Лазарев С.И.

Тамбов 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ | 12 |
| 1.1 Электрохимические методы разделения растворов..... | 12 |
| 1.2 Баромембранные и электромембранные методы разделения растворов... | 13 |
| 1.3 Требования к полупроницаемым мембранам..... | 24 |
| 1.3.1 Структура мембран и радиус пор..... | 25 |
| 1.3.2 Влагоемкость..... | 28 |
| 1.4 Электрокинетические явления..... | 29 |
| 1.5 Влияние различных факторов на баромембранное и электромембранное разделение..... | 33 |
| 1.6 Конструкции аппаратов для проведения ЭМП | 36 |
| 1.7 ВЫВОДЫ И ФОРМУЛИРОВКА ЦЕЛЕЙ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 41 |
| 2.МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ | 42 |
| 2.1 Методика исследования структуры порового пространства полупроницаемых мембран..... | 42 |
| 2.2 Методика и установка для исследования электрокинетических характеристик..... | 43 |
| 2.3 Методика и лабораторный стенд по исследованию сорбционной активности мембран..... | 45 |
| 2.4 Методика и электроультрафильтрационная установка для исследования коэффициента задержания..... | 47 |
| 2.5 Методика для исследования удельного потока растворителя..... | 49 |
| 2.6 ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ..... | 51 |

| | |
|--|-----------|
| 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ..... | 52 |
| 3.1 Результаты исследований порового пространства полупроницаемых мембран..... | 52 |
| 3.2 Экспериментальные данные по исследованию электрокинетических характеристик..... | 56 |
| 3.3 Экспериментальные данные по сорбционной активности мембран и их анализ..... | 59 |
| 3.4 Результаты экспериментальных исследований по коэффициенту задержания..... | 61 |
| 3.5 Результаты экспериментальных исследований по удельному потоку растворителя..... | 66 |
| 3.6 ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ..... | 70 |
| 4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ АППАРАТАХ..... | 71 |
| 4.1 Структурная схема объекта и принятие допущений | 71 |
| 4.2 Составление и вывод уравнений математической модели..... | 72 |
| 4.3 Проверка адекватности математической модели | 79 |
| 4.4 ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ..... | 81 |
| 5. ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ, КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ АППАРАТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ АПАВ | 82 |
| 5.1 Методика расчета технологических параметров электроультрафильтрационного аппарата..... | 82 |
| 5.2 Методика расчета конструктивных элементов аппарата | 84 |
| 5.3 Разработка технологической схемы очистки промышленных растворов от АПАВ..... | 88 |
| 5.4 ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ..... | 90 |

| | |
|--|------------|
| ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ | 91 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 93 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 104 |

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- $C_{исх}$, $C_{пер}$, $C_{рет}$, C_m – концентрация растворенного вещества в растворе, пермеате, ретентате и мембране, мг/л;
- ΔP – рабочее давление, Па
- T – температура раствора, К;
- J – удельный поток растворителя, $m^3/m^2 \cdot c$;
- K – коэффициент задержания мембран;
- P – коэффициент диффузионной проницаемости, m^2/c ;
- D_d – коэффициент диффузии, m^2/c ;
- U , V – продольная и поперечная скорость раствора, м/с;
- k – коэффициент водопроницаемости мембраны, $m^3/m^2 \cdot Pa \cdot c$;
- k_p – коэффициент распределения;
- F_m – рабочая площадь мембраны, m^2 ;
- μ – коэффициенты динамической вязкости раствора, Па·с;
- ρ – плотность раствора, kg/m^3 ;
- τ (t) – время, с;
- r – радиус пор, нм;
- ζ – электрический потенциал, В;
- $V_{эо}$, $M_{эд}$ – электроосмотический и электродиффузионный потоки, $m^3/m^2 \cdot c$, $kg/m^2 \cdot c$;
- ϕ – мембранный потенциал, мВ;
- i – плотность тока, A/m^2 ;
- АПАВ – анионные поверхностноактивные вещества;
- МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние;
- ЭМП – электромембранные процессы;
- ПК – персональный компьютер.

ВВЕДЕНИЕ

Самые востребованные в наше время способы и методы очистки сточных вод и отработанных водных растворов базируются на моделировании природных процессов - сорбции, фильтрации, ионного обмена. Но, установки, на которых реализуются данные процессы, требуют регенерацию и периодическую замену основного рабочего элемента: сорбентов, фильтров, ионообменных смол [1].

Также недостатком данных методов очистки является необходимость утилизации отработанных материалов, и требуется восполнение их потерь путем производства из невозобновляемых сырьевых запасов новых материалов взамен отработанных. Очевидно, стратегия минимального экологического вреда, не ухудшая нынешнего уровня жизни населения Земли или при его улучшении, должна быть основана на использовании технологий, позволяющих обеспечить минимально возможное вовлечение в производственно-хозяйственную деятельность человека природных минеральных сырьевых ресурсов, которые в естественном состоянии (месторождения полезных ископаемых) не представляют угрозы окружающей среде, но после серии различных технологических преобразований рассеиваются в виде растворимых в воде соединений. Одним из естественных процессов, имеющих самое широкое распространение в живой и неживой природе, является электрохимическое преобразование веществ, т.е. окислительно-восстановительные реакции, связанные с удалением или присоединением электрона. Этот природный процесс более эффективен в сравнении с вышеназванными. Возможности электрохимической очистки воды в 100 раз превышают по качеству, экономичности и скорости сорбционные, ионообменные и фильтрационные методы. Также, достоинство электрохимических реакций – это возможность без дополнительных затрат и химических реагентов сделать из пресной или слабосоленовой природной воды технологический раствор, обладающий практически любыми необходимыми свойствами [2].

Широкое применение анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) нашли в различных отраслях народного хозяйства. Поэтому они являются одними из главных загрязнителей гидросферы и относятся к группе наибольшего приоритета по токсическому воздействию среди органических примесей, обуславливает необходимость аналитического контроля над их содержанием в различных объектах – природных и сточных водах, технологических растворах промышленных заводов, пищевых предприятий, продуктах бытовой химии [3-6]. При этом слишком разбавленные или сложные по составу технологические растворы и образцы проб объектов окружающей среды приходится подвергать ряду специфических процедур, чтобы сделать возможным их исследование на имеющейся аналитической аппаратуре и достичь эффективного разделения. Это требует применения достаточно сложной и длительной пробоподготовки, включающей концентрирование исходного образца, а также его отделения от мешающих компонентов матрицы, что, в свою очередь, обуславливает высокую трудоемкость и длительность анализа.

К современным мембранным процессам разделения промышленных растворов и стоков проявляют высокие требования к коэффициенту задержания и водопроницаемости мембран. Поэтому изучение структуры мембран и их тестирование имеют важное научно-прикладное значение для проектирования и конструирования мембранных элементов и аппаратов.

В диссертационной работе изучено кинетика и структурные характеристики мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ.

В работе использовались материалы трудов отечественных и зарубежных ученых Дытнерского Ю.И., С.Т. Хванга, Л. Г. Колзуновой, М. Мулдера, К.К. Полянского, И.Т. Кретьова, В.П. Дубяга, Ф.Н. Карелина, Т. Маццурь, Р.Е. Кестинга, Х. Агилар Периса, В.И. Заболоцкого, В.Б. Коробова и др.

Цель работы: исследование кинетики и структурных характеристик мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ.

Задачи работы:

1. Обобщить литературные данные по существующим методам очистки промышленных стоков и растворов и их технологическому оформлению.
2. Разработать методики проведения экспериментов и конструкции ячеек для исследования кинетики и структурных характеристик электроультрафильтрационной очистки сточных вод от АПАВ.
3. Провести экспериментальное исследование кинетики и структурных характеристик мембран электроультрафильтрационной очистки сточных вод от АПАВ.
4. Уточнить математическую модель массопереноса в процессе электроультрафильтрационного разделения промышленных растворов, содержащих АПАВ.
5. Предложить методики расчета электроультрафильтрационного аппарата для очистки промышленных стоков и растворов.
6. Предложить технологическую схему для очистки промышленных растворов завода текстильного машиностроения.

Методы исследования, используемые в диссертации, базируются на теоретических основах массопереноса в мембранах, математическом моделировании, основах дифракции рентгеновских лучей, численных методах штрафных функций и методиках исследования кинетики.

Научная новизна.

Разработана ячейка и методики для исследования радиуса пор и мембранного потенциала полупроницаемых мембран, позволяющие численно определять величины радиусов пор в активном слое мембран и величины мембранного потенциала.

Получены экспериментальные данные по коэффициенту задержания, удельному потоку растворителя и коэффициенту распределения

промышленных растворов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества, в зависимости от концентрации, температуры и плотности тока, которые использованы в аппроксимационных зависимостях для получения численных значений эмпирических коэффициентов.

Уточнена математическая модель массопереноса в процессе электроультрафильтрационного разделения растворов, содержащих АПАВ, из промышленных стоков посредством учета коэффициентов по мембранному потенциалу и радиусу пор мембран, позволяющая повысить точность определения коэффициента задержания.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

Разработана программа для расчета конструктивных параметров электробаромембранного аппарата трубчатого типа и его рабочей площади (св-во о рег. № 2012616716).

Предложена методика инженерного расчета рабочей площади и количества элементов электроультрафильтрационного аппарата.

Предложена технологическая схема очистки промышленных растворов Кирсановского завода текстильного машиностроения с ожидаемым эколого-экономическим эффектом 200 тыс. руб. в год в ценах 2014 года. Схема модифицирована включением в нее электромембранного модуля, позволяющего очищать стоки до ПДК.

Согласно паспорту специальности, в диссертационной работе предложены методы исследования явлений переноса массы и энергии; способы исследования массообменных процессов и аппаратов; рассмотрены методы совмещенных процессов в аппаратах; разработаны методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов, обеспечивающих уменьшение сточных вод; приведены методы расчета и оптимизации показателей химико-технологических систем.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанное оборудование – разработана ячейка и методики для исследования радиуса пор и величин мембранного потенциала в полупроницаемых мембранах.

2. Данные экспериментального исследования радиусов пор полупроницаемых мембран методом малоуглового рентгеновского рассеивания и мембранного потенциала. Расчетные уравнения для определения числовых значений радиусов пор, мембранного потенциала и диффузионной проницаемости.

3. Экспериментальные данные и аппроксимационные зависимости для изучения влияния концентрации, температуры и плотности тока на коэффициент задержания, удельный поток растворителя и на коэффициент распределения при электроультрафильтрационном разделении промышленных растворов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества.

4. Математическая модель массопереноса в процессе электроультрафильтрационного разделения растворов, содержащих анионоактивные поверхностные вещества, уточненная посредством учета структурных и проницаемых характеристик полупроницаемых мембран.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были доложены на: Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Tuapse, 2011 г.); 77-й научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (Украина, 2010 г.); Международной конференции «Решение региональных экологических проблем» (г. Тамбов, 2011 г.); Международной конференции «Перспективные разработки науки и техники» (Польша, 2011); Международной научно-практической конференции «Инновационные проекты в области агроинженерии» (Москва, 2012); 8 Международной научно-практической конференции «Дни науки- 2012» (Прага, 2012); 78 научной конференции молодых ученых аспирантов и

студентов (Киев, 2012); Международной научно-практической конференции Вернадского «Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества» (Тамбов, 2013).

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликованы 21 печатная работа в научных журналах и сборниках, из которых 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, в 1 свидетельстве о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и обобщающих выводов, списка используемых источников и приложения. Диссертация содержит 130 страниц машинописного текста, в том числе 41 рисунок, 15 таблиц, список цитируемых источников включает 108 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Автор выражает благодарность коллективу кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика» к.т.н., докторанту Головашину В.Л., д.т.н., профессору Кочетову В.И. и сотрудникам кафедры «Физика» ТГТУ к.х.н., доценту Головину Ю.М., д.х.н., профессору Поликарпову В.М. и ассистенту Холодилину В.Н. за помощь в работе.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Электрохимические методы разделения растворов

Электрохимическая обработка – это физико-химический процесс очистки и концентрирования водных растворов. Протекание электрического тока постоянной величины через слой воды сопровождается процессами, в конечном итоге которых происходит разрушение водных примесей, коагуляция коллоидов, флокуляция грубодисперсных частиц и их последующая флотация.

Электрохимическая обработка используется для осветления природных вод, для их умягчения, удаления кремния, фтора, кислорода, для очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, органику, красители, ПАВ, фенол; она позволяет корректировать значения водородного показателя рН и окислительно-восстановительного потенциала, от чего зависит возможность тех или иных химических процессов; повышает ферментивную активность активного ила в аэротенках; уменьшает удельное сопротивление и улучшает условия обезвоживания органических осадков [7].

Можно сделать вывод, что электрохимическая обработка достаточно универсальна и может быть альтернативой многих механических, биохимических и химических технологий улучшения качества воды.

Установки электромембранного разделения (электродиализаторы, электрофлотаторы, электролизеры, аппараты для электрохимической деструкции и др.) просты в конструктивном оформлении, бесперебойны, надежны в эксплуатации, легко автоматизируются. Их использование в производственных процессах особенно рационально для конкретной очистки природных, а также промышленных сточных вод [8].

Предположим, что обработке подвергается вода, содержащая NaCl. Под действием постоянного тока из камеры катионы Na^+ перемещаются к катоду, а анионы Cl^- – к аноду. Ячейка образована двумя электродами, присоединенными к разным полюсам источника постоянного тока.

Межэлектродное пространство заполнено водой, всегда являющейся электролитом, т.е. проводником второго рода [9, 10].

Принцип электрохимической очистки показан на рисунке 1.1.

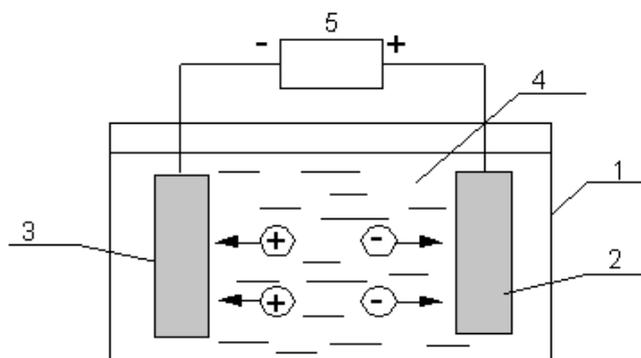


Рис. 1.1. Схема электродной ячейки:

1 – корпус; 2 – анод; 3 – катод; 4 – межэлектродное пространство;
5 – источник постоянного тока

Перенос электрических зарядов через слой воды – результат электрофореза, т.е. миграции полярных частиц, носителей зарядов, к электродам, имеющим противоположный знак: к аноду перемещаются частицы – носители отрицательного, к катоду – положительного заряда. У электродов полярные частицы теряют заряд, деполяризуются.

Таким образом, в камере постепенно снижается концентрация катионом и анионов, т.е. происходит обессоливание воды [12, 13].

1.2 Баромембранные и электромембранные методы разделения растворов

Баромембранные методы

Структура мембран (т.е. размер ее пор) определяет размер задерживаемых частиц. Баромембранные процессы можно разделить на 4 типа по размерам задерживаемых частиц (см. рис. 1.2):

- обратноосмотические мембраны,
- нанофильтрационные мембраны,
- ультрафильтрационные мембраны,
- микрофильтрационные мембраны.



Рис. 1.2. Классификация баромембранных процессов по удаляемым примесям [12]

Размер пор мембраны увеличивается от обратного осмоса к микрофльтрации, значит, возрастает величина максимального размера удерживаемых частиц на поверхности рабочего слоя мембран. При этом, чем больше размер пор мембраны, тем меньшее сопротивление она оказывает потоку, и тем меньшее давление требуется, чтобы обеспечить процесс фильтрации [14].

Средний процент задерживания обратноосмотическими мембранами 97-99 % всех растворенных веществ. Обратноосмотические мембраны по селективным свойствам самые избирательные и эффективные по коэффициенту разделения растворов. У них самые малые поры. Они задерживают основную часть (по концентрации) растворенных солей и органических компонентов (в том числе соединения железа, гумусовые вещества, в результате которых в воде появляется цветность, запах). Обратноосмотические мембраны применяются для производства алкогольных и безалкогольных напитков, в пищевой промышленности, фармацевтике, в некоторых промышленных отраслях, где есть потребность в получении высокоомной воды, повышенной по качеству. Обратноосмотические мембраны чаще всего используются в быту – вода, очищенная обратным осмосом – это чистейшая вода, отвечающая

требованиям СанПиН "Питьевая вода" и мировым стандартам качества для питьевых нужд, а также всем требованиям для применения в системе водоснабжения коммунального хозяйства [8].

Для нанофильтрации требуется давление от 8 до 13 атм. Размер пор у нанофильтрационных мембран от 0,001 до 0,01 мкм. В зависимости от структуры активного слоя мембраны и диаметра пор они разделяют растворы с органическими соединениями, размер молекул которых выше 300 а.е.м. и пропускают соли от 15 до 90 % [10]. Нанофильтрацию применяют для очистки водных растворов от минеральных и органических примесей перед заключительной очисткой электродиализом или ионным обменом [15].

Для проведения процесса ультрафильтрации необходимо избыточное давление от 2 до 10 атм. Для задержания вирусов и бактерий, коллоидных частиц или крупных органических молекул применяют ультрафильтрационные мембраны с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм. Но эти мембраны не задерживают растворенные соли. Ультрафильтрационные мембраны используются в быту и в промышленности и гарантируют довольно хорошее качество очистки от вышеуказанных загрязнений, не изменяя при этом минеральный состав воды. Для некоторых коллоидных растворов и низкомолекулярных соединений мембрана непроницаема, что позволяет, в процессе ультрафильтрации, отделять их от электролитов. Также с помощью ультрафильтрации можно выделять белок из молочной подсырной или творожной сыворотки, разделять фруктовые соки или повышать концентрацию молока до сливок сразу после дойки и в таком виде перевозить, экономя транспортные затраты [9]. Процессом ультрафильтрации пользуются активно в медицине, выделяя альбумин и другие белки из плазмы крови. В самых тяжелых случаях, когда неизвестна группа крови больного и медлить нельзя, инъекция альбумина спасает человека от смерти. Ультрафильтрацией можно очистить воду не только от бактерий, но и от вирусов, что позволяет использовать для питья даже биологически зараженную воду, пропущенную через ультрафильтры [13].

Для извлечения коллоидных частиц и мелких взвесей применяются микрофльтрационные мембраны с размером пор 0,1 – 1,0 мкм. В основном, они применяются, когда появляется потребность в грубой очистке воды, или предварительной подготовки воды перед более тщательной очисткой. Микрофльтрация применяется для получения стерильной воды, осветление и стабилизация вин. Она экологически и экономически эффективна, и позволяет сохранить исходный аромат продукта. Микрофльтрация служит заменой пастеризации в пивоварении, что позволяет сохранить вкус и аромат свежего пива [15].

Обратноосмотические методы на данном этапе времени являются наиболее рентабельным способом опреснения морских и океанских вод. Пресная вода – это 1% всего запаса воды на Земле, и является одной из глобальных технических, научных, социальных, политических проблем человечества. Многие ученые-исследователи ставят ее на первое место среди проблем, с которыми встретится человек третьего тысячелетия. На данный момент, за исключением некоторых восточных стран, где применяют дистилляцию и электроэнергия недорогая, обратный осмос лидирует при опреснении морских вод, так же как и электромембранный метод (электродиализ с ионоселективными мембранами) улучшает опреснение подземных слабоминерализированных вод, находящихся внутри континентов. Кроме ацетилцеллюлозных, в качестве мембран для обратного осмоса, используют полиамидные, полисульфоновые, полиамидные мембраны. Для компактности из мембран делают рулонные элементы, изготавливают элементы из полых волокон, что существенно увеличивает производительность по очищенной воде баромембранных установок [14].

Мембранные методы работают при температуре окружающей среды, что является важным фактором при очистке нетермостойких продуктов [15].

Но, как и всех методов очистки, у мембранной есть свои минусы – концентрационная поляризация. Это явление, когда вблизи поверхности разделения накапливаются разделяемые вещества. Концентрационная

поляризация снижает проникновение разделяемых компонентов в пограничный слой, уменьшает сроки эксплуатации мембран и снижает удельную производительность и коэффициент задержания [9, 10].

Турбулизация слоя жидкости, прилегающего к поверхности мембраны, помогает бороться с этим явлением [8].

Скорость переноса определяет физико-химическую природу молекулярных взаимодействий между мембранами и разделяемыми потоками. Эти взаимодействия с материалом мембран отличают мембранный метод от микроскопических процессов обычного фильтрования [9,10].

Различные принципы в изготовлении мембран и многообразие материалов для мембран позволяет получить отличные по структуре и конструкции мембраны, применяемые в различных процессах [13].

Электробаромембранные методы

Наложение электрического поля приводит к трудностям, связанным с реакциями на электродах, а именно с образованием щелочи около катода и кислоты у анода. В связи с этим должны быть предприняты специальные меры для удаления из аппарата жидкости, содержащей эти вещества. В некоторых случаях растворы из электродных камер могут вновь возвращаться в процесс (с контролем pH или без него) [16].

Электроосмос – это движение жидкости через капилляры или пористые диафрагмы при наложении внешнего электрического поля. Можно отметить, что практически нейтральная вода в порах электрически заряженной ионообменной или полупроницаемой мембраны ведет себя как электрически заряженный элемент и переносится под действием электрического потенциала [17]. Электроосмос – одно из основных электрокинетических явлений.

Электродиализ – это массообменный процесс переноса ионов через ионообменную мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться, если подбирать

соответствующие силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Обычно в аппаратах применяются два вида мембран: селективно проницаемые мембраны для катионов – катионитовые (катионообменные) мембраны, и селективно проницаемые мембраны для анионов – анионитовые (анионообменные) мембраны. Их заключают между анодом и катодом. Анионы, протекая в противоположном направлении, перемещаются в концентрированный поток сквозь анионообменную мембрану. При высокой разности электрических потенциалов, появляющийся в мембранной системе электрический ток переносит катионы в поток концентрируемого раствора из исходного, через катионообменную мембрану, расположенную со стороны катода. С обратной стороны электродиализного аппарата, катионы в потоке концентрируемого раствора задерживаются анионообменной мембраной со стороны отрицательно-заряженного электрода, а анионы – катионообменной мембраной с другой стороны [18-21].

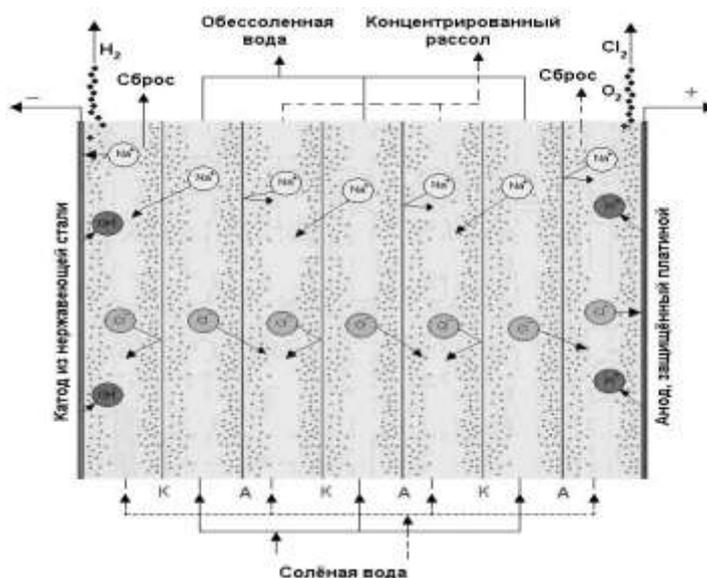


Рис. 1.3. Процесс электродиализа

Таким образом, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита с помощью двух потоков концентрата, омывающего электродиализную ячейку с исследуемым раствором, притом перешедшие через ионообменную мембрану ионы остаются в концентрате [22-25].

Электролиз с биполярными мембранами

Основные процессы электролиза с биполярными мембранами схематично изображены на рис. 1.4. Под действием электрического поля ионы электролита удерживаются из межмембранного пространства как в полости обессоливания при электродиализе. Когда все ионы соли удалены, единственными ионами, которые могут переносить электрический ток, являются протоны и гидроксил ионы, которые присутствуют в деионизированной воде с концентрацией около 10^{-7} моль/л (рис. 1.4). Электропроводность деионизированной воды мала и, чтобы уменьшить высокое электрическое сопротивление слоя, между ионообменными мембранами необходимо эти мембраны расположить очень близко друг к другу, тем самым образуя биполярную мембрану. Протоны и гидроксил ионы вытесняются из биполярной мембраны под действием приложенного электрического поля. Количество удаленных из соединительного слоя биполярной мембраны ионов гидроксила и протонов восстанавливается равновесной диссоциации воды. Удаленная таким образом вода из соединительного слоя восполняется диффундирующей через ионоселективные слои в соединительный слой водой из раствора. Таким образом, диссоциация воды протекает в разы быстрее, чем можно было бы ожидать из простой равновесной диссоциации воды [23, 25, 26].

Желательными процессами при электродиализе являются транспорт анионов через анионообменную мембрану, катионов – через катионообменную мембрану, и получение протонов и гидроксил ионов в соединительном слое биполярной мембраны. Гидроксил ионы и протоны направляются к положительно заряженному аноду и к отрицательно заряженному катоду соответственно. В идеальном случае они остаются в соседних с биполярной мембраной камерах, образуя в них щелочь и кислоту. Концентрированная кислота и щелочь, а так же разбавленный соленый раствор собираются и выводятся из модуля [27].

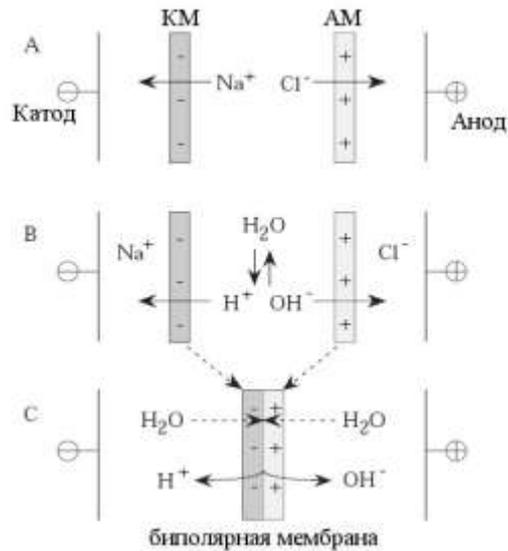


Рис. 1.4. Принцип работы биполярной мембраны. AM – анионообменная мембрана, KM – катионообменная мембрана

Таким образом, биполярная мембрана оказывается в контакте с концентрированной кислотой со стороны катионообменной мембраны и с концентрированной щелочью со стороны анионообменной мембраны. По своей природе мембраны содержат коионы, которые приводят к не желаемым потокам ионов, имеющих тот же заряд что и мембрана. Это снижает эффективность процесса и приводит к загрязнению продукта, что ограничивает применение электродиализа с биполярными мембранами [16, 20, 23].

Электродионизация

До 1950 г. единственным способом получения ультрачистой воды была дистилляция – относительно простой непрерывный процесс, не требующий применения химических реагентов. В последующие годы технологические требования к качеству очищенной воды в таких производствах, как фармацевтика, микроэлектроника, теплоэнергетика, химическая технология существенно возросли и возможности дистилляции уже не могли их обеспечить. Также стоит учесть, что дистилляция весьма энергоемкий процесс с высокой себестоимостью очищенной воды. Разработка в этот период синтетических ионообменных смол привела к созданию

высокопроизводительных ионообменных технологий, которые доминируют до настоящего времени [28].

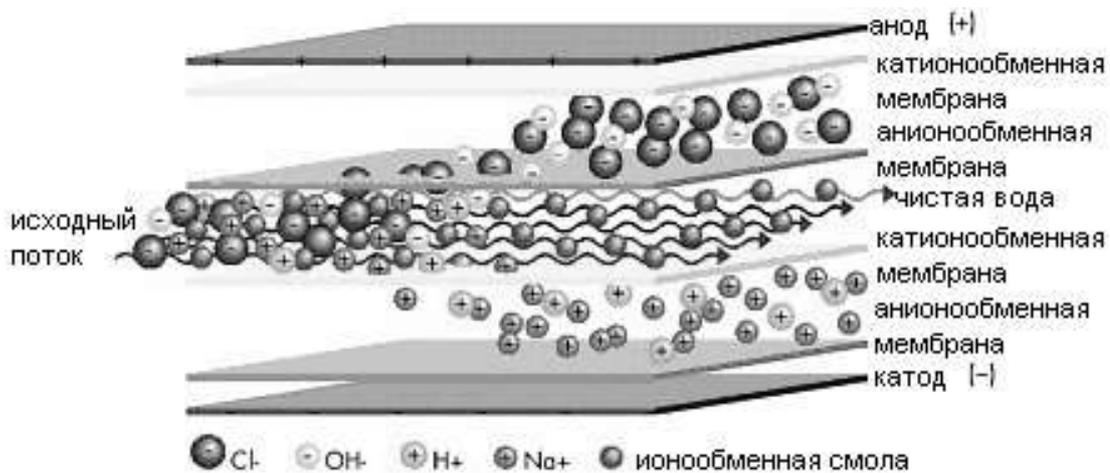


Рис. 1.5. Принцип электродеионизации [28]

В электродиализе с насадкой из ионообменных смол, или электродеионизации, многие ученые видят замену ионному обмену в производстве высокоомной воды. Это направление электродиализа довольно широко используется в России. Стандартный метод электродиализного разделения, где используются инертные сепараторы-турбулизаторы, имеет существенные ограничения по использованию в области разделения разбавленных растворов. Принято считать, что область его рационального применения ограничивается получением растворов с солесодержанием 200–300 мг/л [16, 25, 29, 30].

Электросорбция

Многие исследователи сравнивают процесс электросорбции с процессом электродиализа, разница в том, что процесс электросорбции не является непрерывным. Набор мембран для этого процесса – ряд сплюснутых мембранных пакетов, одна сторона которого проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства (рис. 1.6) [31-33].

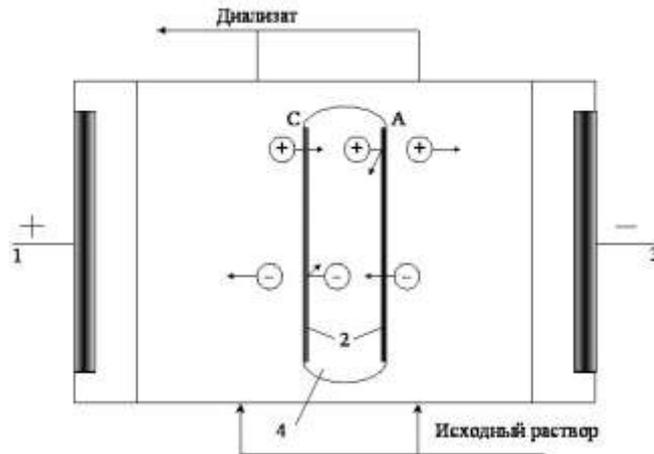


Рис. 1.6. Схема процесса электросорбции:

С – катионообменная мембрана; А – анионитовая мембрана; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод; 4 – мембранный мешок

При подаче электрического тока катионы, содержащиеся в исходном растворе, омывающем пакет, переходят в него через сторону, проявляющую катионообменные свойства, а анионы – через другую сторону. Тот раствор, который находится с внешней стороны пакетов, обедняется солями, а раствор внутри пакетов концентрируется. Концентрат может быть затем удален из мембранных пакетов путем реверса направления приложенного постоянного тока [19, 26].

Транспортное обеднение

Процесс транспортного обеднения особенно полезен при деминерализации молочной сыворотки, так как нежелательное разделение протеинов из-за перемены рН может снижаться до минимума, а протеины, имеющие повышенный электрический заряд, могут выделяться при применении необходимым образом подобранных инертных мембран [9,12].

Для этого процесса чаще используют анионообменные мембраны, потому что они чаще менее химически стойки по сравнению с катионообменными мембранами. Высокомолекулярные анионы, содержащиеся в исходном растворе, обычно адсорбируются на анионообменной мембране и дезактивируют ее поверхность. Когда значение электрического тока высоко, концентрация ионов вблизи рабочей

поверхности мембраны со стороны диализата может значительно уменьшаться. Понижение концентрации часто идет до такой степени, что величина рН вблизи поверхности мембраны изменяется под действием, так называемого водного расщепления [21, 26].

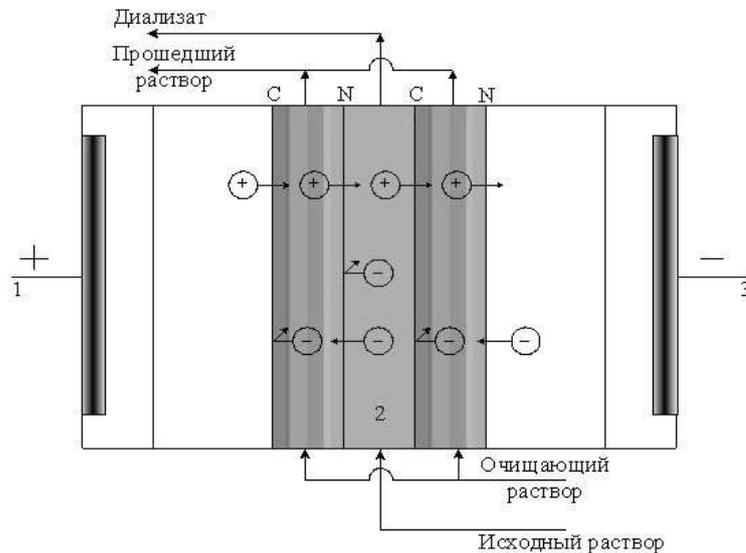


Рис. 1.7. Схема процесса транспортного обеднения:

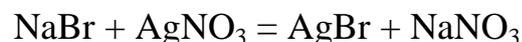
С – катионообменная мембрана; N – нейтральная мембрана;

1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

Так анионообменная мембрана, которая нестабильна при высоких значениях рН, быстрее разрушается, то есть срок ее работы уменьшается. Для предотвращения подобных явлений изучалась эффективность применения набора катионообменных мембран с нейтральными, вместо анионообменных (рис. 1.7). При такой комбинации - явление концентрационной поляризации и адсорбции в мембране больших анионов могут быть снижены. Следует, рабочие параметры, такие как электрический ток и скорости потоков, меняются в широких диапазонах [30, 33, 34].

Реакция обмена

Эта реакция является реакцией двойного разложения двух электролитов, например



Химическую реакцию этого вида можно постоянно осуществлять в электромембранном аппарате, включающем в себя в заданной

последовательности анионо- и катионообменные мембраны (рис. 1.8) [6, 7, 10].

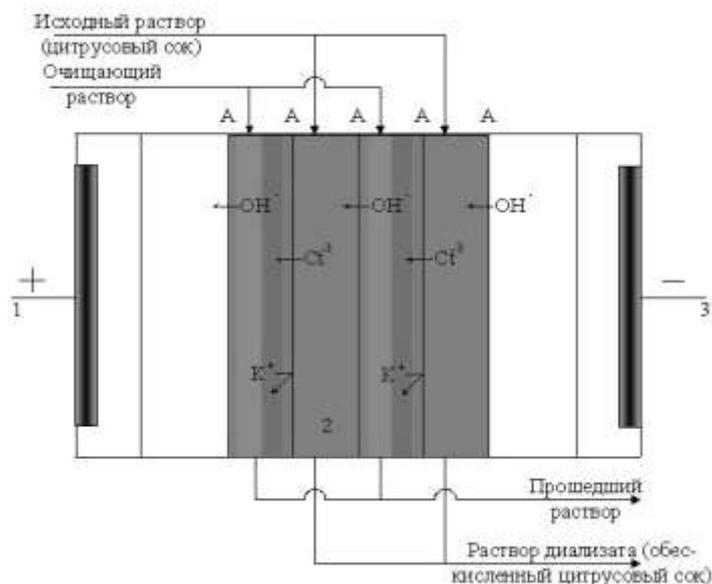


Рис. 1.8. Схема устройства для приготовления фотографической эмульсии на основе обменной реакции: С – катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод

Ион брома, входящий в NaBr , под действием электричества переносится в поток желатиновой эмульсии через анионообменную мембрану. Ион серебра переносится в эмульсионный поток через катионообменную мембрану из соседней секции с AgNO_3 . Таким образом, фотографическая эмульсия AgBr , свободная от посторонних электролитов, в данном аппарате может получаться непрерывно. Электролит NaNO_3 образуется в отдельной секции. Схожим образом можно проводить и другие обменные реакции, такие как получение NaOH и CaCl_2 из NaCl и Ca(OH)_2 ; KNO_3 и NaCl из KCl и NaNO_3 и так далее [7, 34].

1.3 Требования к полупроницаемым мембранам

Необходимые требования, предъявляемые к полупроницаемым полимерным мембранам, применяемым в процессах микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса, следующие:

- необходимая стабильность проницаемых свойств при эксплуатации;

- достаточно высокая разделительная способность по коэффициенту задержания;

- высокая механическая прочность, необходимая в условиях монтажа, демонтажа, регенерации, транспортировки и хранения мембран и мембранных элементов;

- невысокая стоимость;

- высокая производительность по пермеату, отвечающая требованиям СанПиН на очищенную воду;

- высокая термическая и химическая стойкость к воздействию высокой температуры и pH (агрессивной среды) [23, 35-37].

Трудно создать промышленную мембрану, которая отвечала бы всем этим требованиям, и поэтому выбор типа мембран должен быть компромиссным. Условия должны быть выбраны в зависимости от свойств используемой мембраны [38-41].

1.3.1. Структура мембран и радиус пор

Одними из важных характеристик полупроницаемых мембран являются общая пористость и радиус пор, которые определяют их производительность и селективность (коэффициент задержания). Эти показатели устанавливаются различными способами, в которых имеются определенные в технологическом и экономическом плане свои преимущества и свои недостатки. Правильный выбор метода тестирования мембран очень важен для наиболее точной оценки указанных параметров [42].

Известно, что общая пористость мембран зависит от метода их изготовления и лежит в интервале от 5–15% (ядерные фильтры) до 75–80% (ацетатцеллюлозные мембраны) [23, 33, 43]. Поровое пространство мембраны, является весьма сложным по своей форме и состоит из сочетания пор разных размеров [44].

Структура порового пространства - характер распределения пор в мембране по размерам. Структуры порового пространства изучают прямыми

и косвенными методами. К прямым методам относятся оптические, например, исследование микрофотографий шлифов (А. Ф. Богомолова, Н. А. Орлова, 1961 г.) и с помощью электронной микроскопии, к косвенным — капиллярные методы [42, 45, 46].

Известно, что общая пористость мембран зависит от метода их изготовления и лежит в интервале от 5–15% (ядерные фильтры) до 75–80% (ацетатцеллюлозные мембраны) [8, 35]. Поровое пространство мембраны, является весьма сложным по своей форме и состоит из сочетания пор разных размеров.

Оптические методы характеризуют распределение пор на плоскости, и требуются многократные исследования на параллельных плоскостях для представления об изменении пор в объеме. Капиллярные методы характеризуют структуру порового пространства в объеме [48, 49].

Известны три разновидности капиллярных методов:

- капиллярной пропитки;
- пористой мембраны;
- ртутной порометрии.

Метод полупроницаемой мембраны заключается в том, что из водонасыщенного образца, установленного на водонасыщенной искусственной мембране размером пор $2 \cdot 10^{-6}$ м, азотом вытесняют воду и строят зависимость величины водонасыщенности образца от величины капиллярного давления. Далее из уравнения Лапласа рассчитываются эффективные радиусы пор, в каждой точке давления P_k , а по изменению влагоемкости – относительное содержание этих пор в объеме образца. Строят график распределения пор в образце по их размерам [41, 46].

Есть один нюанс, который снижает точность определения распределения пор - пленка смачивающей жидкости (воды) на поверхности пор образца, которую трудно учесть в расчетах [65].

При использовании метода ртутной порометрии в вакуумированный образец нагнетают ртуть. Если размер пор невелик, для преодоления

капиллярных взаимосвязей необходимо приложить большее давление. Строят зависимость капиллярного давления P_k от насыщенности образца ртутью, затем – кривую распределения пор.

Размер пор при работе с этим методом расширяется до диапазона $(0,01-100) \cdot 10^{-6}$ м [66].

Недостаточная изученность зависимости θ от влажности и невозможность использовать образец для повторных или последующих исследований – недостатки этого метода.

Метод капиллярной пропитки заключается в следующем. Под воздействием капиллярных сил смачивающая жидкость, светящаяся в ультрафиолетовом свете впитывается образцом. Далее под влиянием впитываемой жидкости при помощи спектрофотометра наблюдают за изменением окраски верхнего слоя. Дополнительное изучение извилистости поровых каналов электрическими методами позволяет проводить моделирование порового пространства [43].

Эти капиллярные методы базируются на уравнения Лапласа:

$$P_k = 2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta / r \quad (1.1)$$

где r – радиус капилляра; σ – поверхностное натяжение на границе смачивающей фазы и несмачивающей фазы; θ – угол смачивания, для гидрофильной поверхности $\theta < 90^\circ$.

Другой важной характеристикой мембранных фильтров является размер пор r . Электронная микроскопия является прямым методом оценки этого параметра. Однако только у трековых мембран можно измерить r с помощью электронного микроскопа достаточно точно. Для мембран с их сложной традиционной структурой прямые измерения этого параметра затруднены. Поэтому обычно используют косвенные методы, включающие в себя расчеты с помощью математических моделей. Главный недостаток этих методов заключается в том, что все они основаны на модели цилиндрических пор. Однако такая модель может быть принята только для изотропных мембран. В случае анизотропных мембран она приводит к значительным

ошибкам. Еще одним довольно часто применяющимся методом является определение r с помощью тестовых веществ с заранее известными размерами частиц [46].

Существует много методов определения размеров пор ультрафильтрационных мембран, все они дают лишь приблизительную картину, иногда намного отличающуюся от реальной. Но определение этого параметра необходимо для сертификации мембран и правильного выбора фильтров для конкретных технологических процессов [39, 47].

Также следует учитывать, что функциональные свойства мембран определяются не только их структурными характеристиками. Мощным рычагом управления селективностью баромембранных методов является сочетание этих методов с другими процессами. Например, электроосмофльтрация (обратный осмос в постоянном электрическом поле) или метод, сочетающий комплексообразование и ультрафильтрацию, когда используются вспомогательные вещества, образующие комплексы с компонентами, которые нужно извлечь [31, 33, 44, 52].

1.3.2. Влагоемкость мембран

Влагоемкость – это способность материала вмещать в себя воду. Влагоемкость обуславливается наличием пористости и зависит от водоудержания. При заполнении водой всего порового пространства влагоемкость имеет максимальную величину, равную объему пор [49, 50].

Предполагалось, что при высушивании образца мембраны вся влага полностью удаляется (после сушки мембраны снова взвешивались), а при взаимодействии ее с раствором все поры заполняются раствором.

Зависимость для расчета влагоемкости:

$$\zeta = \Delta G / G, \quad (1.2)$$

где ΔG – масса раствора в мембране; G – вес кондиционированной мембраны [50].

1.4 Электрокинетические явления

Основными кинетическими характеристиками, определяющими скорость массопереноса в электромембранных и баромембранных процессах, являются: для фазы раствора – коэффициенты диффузии, вязкость, электропроводность и число переноса в растворах; для мембранной фазы – диффузионная, гидродинамическая (водопроницаемость), осмотическая и электроосмотическая проницаемость, число переноса и электропроводность мембран [49-51].

Диффузионная проницаемость

Диффузионная проницаемость – это уравнивание различных жидкостей в определенном пространстве через какой-либо материал. В отличие от обычной проницаемости при диффузии материал, проникающий через другой равномерно замещается "внешним" - в итоге жидкости перемешиваются с двух сторон [53, 54].

Диффузионная проницаемость наблюдается при ультрафильтрационном, электроультрафильтрационном, обратноосмотическом и электробаромембранном разделении растворов. О диффузионной проницаемости в мембранах, так же как и в любых других системах судят по коэффициентам диффузии, их концентрационным и температурным зависимостям, особенностям течения процессов сорбции, растворения, проницаемости [55, 56]. Диффузионная проницаемость полимерных материалов зависит от условий эксперимента – давления, температуры, концентрации и от физических и химических свойств компонентов [57].

При оценке значений диффузионной проницаемости мембраны следует учитывать сложную природу процесса переноса, определяемую одновременно параметрами, характеризующими сорбцию диффундирующего вещества и активированную диффузию его в мембране.

Считая, что коэффициент диффузионной проницаемости P равен

$$P=D\cdot\sigma, \quad (1.3)$$

где D – коэффициент диффузии, σ – коэффициент растворимости.

Из уравнения (1.2) следует, что коэффициент диффузионной проницаемости можно рассматривать как произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости [54, 57, 67].

Водопроницаемость

Гидродинамическая проницаемость (водопроницаемость) мембран рассматривается как объем жидкости, прошедшей через единицу поверхности мембраны за единицу времени при единичном перепаде давления [14,15, 57].

Основные закономерности течения жидкости через полимерные мембраны изложены в работах [23, 37, 53, 57]. Небольшие размеры молекулы воды увеличивает ее проницаемость даже в плотных гидрофобных материалах. Взаимосвязи между молекулами воды ведут к появлению кластеров из молекул воды в полимерных мембранах, что тоже влияет на величину проницаемости. Взаимодействия молекул воды с гидрофильными группами полимерной матрицы обуславливает высокое влагосодержание, что определяет повышенную водопроницаемость [53, 54].

При разделении растворов на величину водопроницаемости оказывает значительное влияние такие параметры как рабочее давление, температура раствора, концентрация растворенных веществ в растворе и природа растворенного вещества [50] .

Водопроницаемость мембран зависит от давления неоднозначно. Так в работах [10, 15] отмечено, что повышением давления водопроницаемость через полупроницаемые мембраны увеличивается, а в работе [52] отмечается, что при разделении загрязненных сточных вод обратным осмосом с повышением давления гидродинамическая проницаемость может снижаться.

Температура оказывает неоднозначное влияние на гидродинамическую проницаемость мембран. Повышение температуры воды в рабочем диапазоне температур уменьшает ее вязкость и вследствие этого повышает пропускную способность мембраны. Увеличение потока составляет примерно 3% на каждый градус Цельсия. При последующем повышении температуры разделяемого раствора происходит резкое снижению водопроницаемости мембраны [10, 53, 56].

Также делает вклад в водопроницаемость мембран концентрация растворенного вещества. С повышением концентрации гидродинамическая проницаемость падает [10, 56, 57].

В методиках инженерных расчетов используют экспериментальные данные по водопроницаемости в зависимости от температуры, концентраций, давления и вида растворенного вещества.

Еще один параметр, влияющий на величину водопроницаемости – это природа растворенного вещества. Значение водопроницаемости может иметь значительное отличие для одной и той же мембране, но для различных видов растворов, при прочих равных условиях [22, 23, 52].

Осмотическая проницаемость

Теория Я. И. Френкеля говорит о том, что молекулы в жидкостях находятся в колебательном движении околоременных положений равновесия. Другими словами, диффузия в жидкости состоит из скачков из одного временного положения равновесия в другое [54, 55].

Движущей силой осмотической проницаемости является разность активных концентраций воды у правого и левого устьев поры. Но осмотический перенос через поры по такой схеме происходит только тогда, когда правое устье поры свободно от молекул воды и разность активных концентраций воды по разные стороны этих пор равна концентрации воды в дистиллированной воде [56-58].

На практике уместнее использовать коэффициент осмотической проницаемости воды через единицу поверхности мембраны при градиенте концентрации равном единице.

Объем перенесенного растворителя дает возможность рассчитать коэффициент осмотической проницаемости [54]:

$$P_{oc} = \frac{V\delta}{\Delta C F_m \tau}, \quad (1.4)$$

где P_{oc} – коэффициент осмотической проницаемости; V – объем перенесенного растворителя; δ – толщина мембраны; F_m – рабочая площадь мембраны; ΔC – разность концентраций растворенного вещества; τ – время проведения, эксперимента.

Электроосмотическая проницаемость

В мембране содержится малое количество подвижных ионов с одинаковым знаком заряда и закрепленными ионами, которые называются коионами. Если при контакте мембраны с разбавленным раствором электролита коионы почти полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока, такой эффект называют “доннановским исключением”. Он назван в честь исследовательской работы известного ученого Дж. Доннана, который представил в 1910 году уравнение для термодинамического равновесия в системе мембрана - раствор электролита [59, 60].

Электромиграция – это явление, при котором при наложении на мембрану электрического тока происходит направленное движение противоионов. Вследствие этого говорят, что набухшая идеальная мембрана, находящаяся в воде или растворе электролита, есть полиэлектролит с униполярной проводимостью (в отличие от растворов электролитов, где ток переносят и катионы и анионы). Также удельную электропроводность мембран сопоставляют с электропроводностью растворов электролитов [49].

Характерную, нестандартную структуру мембран организует сорбция раствора электролита или воды. Электропроводность мембран и ее набухание, со стороны физико-химического подхода – это результаты, так называемого эффекта протекания: когда достигается определенное, предельное значение влагосодержания в процессе гидратации заряженных групп, которое вызывает скачкообразное увеличение значения проводимости, достигающее двух-трех порядков. Этот эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока или в твердый электролит [49, 58]. Другое электрохимическое свойство электромембран – селективность, то есть избирательная проницаемость ионов определенного знака (в электрическом поле). Например, идеально селективная катионообменная мембрана должна пропускать на 100% только катионы, но должна служить барьером для потока анионов (анионов). Соответственно анионообменная мембрана в идеальном случае на 100% проницаема для потока анионов. Совместно с ионами через мембрану переносится вода. Данный перенос обеспечивает так называемую электроосмотическую проницаемость мембран. Следовательно, большая электропроводность и идеальная избирательность мембран – это их основные транспортные характеристики, обеспечивающие значительную производительность электромембранного процесса разделения [57].

1.5 Влияние различных факторов на баромембранное и электромембранное разделение

Главными факторами, существенно воздействующими на скорость и селективность мембранных процессов разделения, являются концентрационная поляризация, рабочее давление и температура, напряжения электрического поля, гидродинамические условия внутри мембранного аппарата, природа и концентрация разделяемой смеси [8, 22, 46].

Концентрационной поляризацией условно называют увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны из-за избирательного отвода растворителя через поры этой мембраны. Воздействие концентрационной поляризации на процесс мембранного разделения всегда сказывается неблагоприятно, так как она уменьшает движущую силу процесса вследствие увеличения осмотического давления из-за повышения концентрации растворенного вещества около мембраны.

Для снижения негативного влияния концентрационной поляризации на процесс мембранного разделения используют перемешивание раствора над мембраной, увеличивают скорость потока исходного раствора около мембраны или применяют турбулизирующие вставки. В результате этого повышаются производительность и разделительная способность мембранного аппарата [60].

Давление раствора над мембраной оказывает немалое влияние на селективность и скорость мембранного разделения.

Для полимерных мембран на основании опытных данных получены эмпирические зависимости селективности φ и G от давления P :

$$\varphi = a_1 p / (a_2 p + 1), \quad (1.5)$$

$$G = b_1 + b_2 \ln p, \quad (1.6)$$

где a_1, a_2, b_1, b_2 – опытные константы для данной системы мембрана – раствор.

Повышение давления увеличивает проницаемость, но с повышением давления полупроницаемые мембраны деформируются, а при снятии давления структура мембраны не возвращается в исходное положение. Деформация мембраны при постоянном давлении вызывает с течением времени некоторое уменьшение проницаемости, но ее селективность возрастает [62, 63].

Напряжения электрического поля в электродных процессах характеризуются плотностью тока. В работах по электромембранному разделению [8, 45, 49] отмечается, что при разделении растворов неорганических веществ коэффициент задерживания с повышением плотности тока изменяется, она либо уменьшается или возрастает по сложной зависимости, либо остается без изменения.

Водопроницаемость (удельная производительность) в зависимости от плотности тока при электромембранном разделении изменяется различно [34, 61]. При исследовании плотности тока на удельную производительность в процессе электромембранного разделения дистиллированной воды обнаружено снижение удельной производительности как на прикатодных мембранах, так и на прианодных. Другой характер имеет зависимость удельной производительности от плотности тока при электромембранном разделении водных растворов солей CaCl₂, NaCl [46], где удельная производительность в диапазоне плотностей тока 0-50 А/м² не изменяется.

В литературе мало данных по электромембранному разделению водных растворов органических соединений. Поэтому исследования влияния величины плотности тока на процесс электроультрафильтрационного разделения водных растворов органических веществ представляют интерес, как в практическом, так и в теоретическом плане.

Повышение температуры исходного раствора совершенствует условия проведения процесса разделения, т.к. уменьшается вязкость раствора и увеличивает скорость диффузии растворенного вещества от поверхности мембраны в ядро потока, что приводит к снижению влияния концентрационной поляризации [61].

Ацетатцеллюлозные и другие полимерные мембраны не выдерживают действия высоких температур и применяются, как правило, при комнатных температурах.

Природа растворенных веществ также оказывает влияние на селективность и в меньшей степени – на проницаемость мембран. Так, неорганические вещества задерживаются мембраной лучше, чем органические; вещества с большей молекулярной массой задерживаются лучше, чем с меньшей [59].

С повышением концентрации растворенных веществ в исходном растворе повышается осмотическое давления, а также возрастает его вязкость. Эти фактора снижают проницаемость мембран. Следует учесть, что в концентрированных растворах некоторых органических веществ может происходить растворение самих полимерных мембран и их разрушение [13, 60, 61].

Из практики эксплуатации мембранных аппаратов следует, что обратный осмос может быть эффективно применен для обессоливания электролитов концентрацией от 5 до 20 % [15]. Для растворов органических веществ этот диапазон шире. При ультрафильтрации высокомолекулярных соединений верхний предел концентрации растворенного вещества определяется условиями образования гелеобразного осадка на поверхности мембраны или концентрацией, при которой проницаемость становится слишком низкой из-за чрезмерного возрастания вязкости концентрируемого раствора [58].

В реальных задачах разделяемые смеси многокомпонентны. В основном растворенные вещества влияют на разделение находящихся в растворе других веществ. Поэтому установленные при разделении бинарных растворов селективность и проницаемость мембран нельзя переносить на многокомпонентные смеси без экспериментальной проверки [62].

1.6. Конструкции аппаратов для проведения ЭМП

Существует большое разнообразие конструкций элементов, используемых в электромембранных установках. Имеется набор общих

требований к таким установкам, выполнение которых обеспечит долгую и эффективную их эксплуатацию. К таким требованиям относятся:

Герметичность конструкции.

Надежность конструкции. При проектировании установки необходимо учесть предстоящие условия ее эксплуатации. Также важным фактором является прочность и химическая устойчивость мембран, выбираемых для процесса, материал, из которого изготавливались электроды.

Необходимо минимизировать количество застойных зон. Это особенно важно для пищевых производств, поскольку эти зоны труднодоступны для промывки и именно в них могут скапливаться и размножаться болезнетворные микроорганизмы.

Должна быть предусмотрена возможность химической мойки аппарата и его обработки дезинфицирующим раствором, если это необходимо.

Автоматизация процесса. Таким образом, можно свести к минимуму человеческий фактор при работе установки.

По возможности объем вспомогательных трубок должен быть минимальным. От этого могут зависеть эксплуатационные характеристики установки [18, 63].

Аппараты с модулями типа фильтр-пресс

В настоящее время для обессоливания воды используются плоскокамерные аппараты (рис.1.9). Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них.

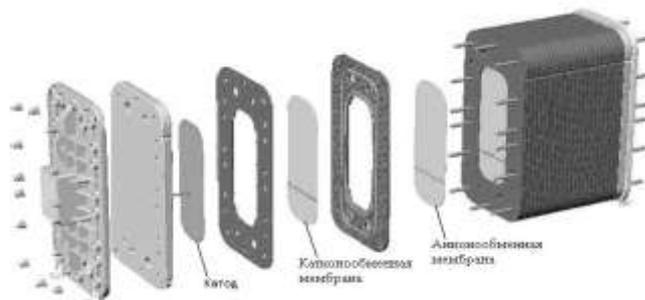


Рис. 1.9. Сборка электромембранного модуля фильтр-прессного типа

С другой стороны этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионов и гидроксил-ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислого анолита и щелочного католита.

Один из наиболее удобных аппаратов для разделения растворов электролитов методами электроультрафильтрации, электромикрофильтрации, электроосмофильтрации - мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами. Кроме того мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами возможно с успехом применяться и для проведения микрофильтрационных, обратноосмотических, ультрафильтрационных процессов [14, 15].

Аппараты с рулонными модулями

Аппараты с рулонными модулями действуют по следующему принципу (рис. 1.10).

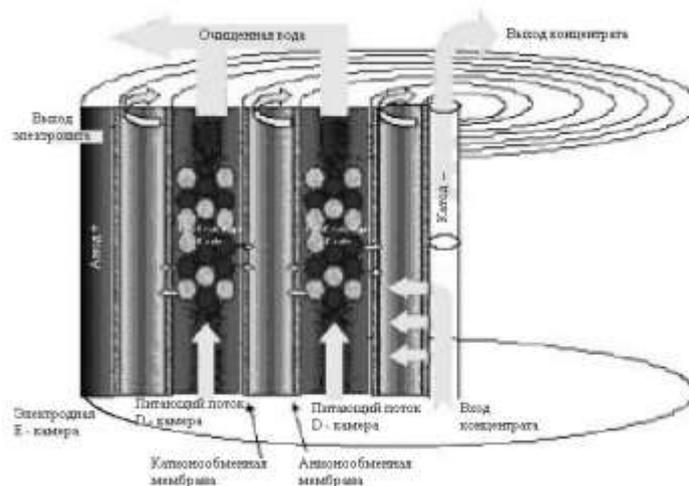


Рис. 1.10. Организация потоков внутри рулонного элемента [27]

Исходный раствор поступает в модуль снизу и направляется вертикально в скрученные ячейки, известные как D – камеры. Поток пермеата течет вертикально через ионообменную смолу, расположенную между двумя ионообменными мембранами. Концентрат поступает в модуль через центральную трубу снизу и попадает в ячейки для спирального

течения, известные как С – камеры.

Ионы солей, содержащихся в воде, присоединяются к ионообменной смоле. Постоянный ток пропускается через ячейки. Он расщепляет малое количество молекул воды на ионы H^+ и OH^- , которые непрерывно регенерируют ионообменную смолу. Таким образом, ионы соли, проникая через ионообменные мембраны под действием силы тока, оказываются в С – камерах, из которых они и удаляются через верхнюю часть центральной трубки потоком концентрата. В D – камерах на выходе получается деионизированная вода [28].

Аппараты с трубчатыми элементами

Трубчатые мембраны представляют собой тонкостенные трубки диаметром 5–20 мм из пористых керамики, металла, стекло- или графитопласта со специальным разделительным слоем или без него. Процесс разделения проводится либо снаружи вовнутрь, либо изнутри наружу. Удельная производительность трубчатых мембран, по сравнению с другими, низкая. Следовательно, для обеспечения заданной производительности необходимо иметь большие поверхности фильтрации. Это достигается соединением определенного количества трубок в трубчатые элементы, помещаемые затем в специальных корпусах. Плотность упаковки у аппаратов такого типа также небольшая: $60\text{--}200\text{ м}^2/\text{м}^3$ [11, 14, 15].

Такие элементы используются в основном в процессах нанесения покрытия методом электроосаждения. Внешний вид такого элемента представлен на рис. 1.11.



Рис. 1.11. Внешний вид трубчатого электомембранного элемента

Раствор электролита поступает в электрод через отверстие в крышке элемента. После того как этот раствор пройдет внутри электролита. Он начинает подниматься от нижней крышки элемента, заполняя пространство между внешней стороной электрода и внутренней стороной ионообменной мембраны, как показано на рисунке 1.12 [58].

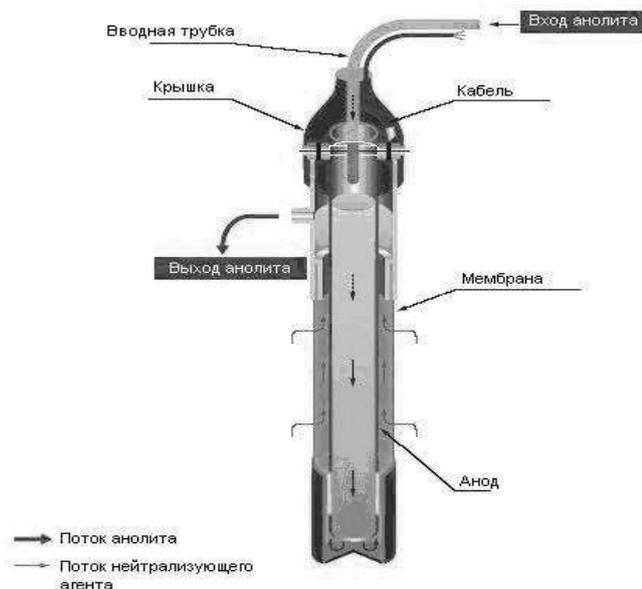


Рис. 1.12. Принцип работы тручатого электромембранного элемента [58]

Если выбрана анионообменная мембрана, свободные анионы из ванны, где происходит электроосаждение, направляются к аноду. После этого они проходят через анионообменную мембрану, попадают в раствор электролита, где соединяются с ионами H^+ , которые образуются на аноде, и выводятся через специальный носик вместе с раствором электролита.

Если выбрана катионообменная мембрана, то она препятствует проникновению анионов, устремившихся к аноду, в раствор электролита. При этом ионы H^+ переходят в ванну для электроосаждения, и тем самым поддерживают там кислую среду [45, 60-63].

1.7 ВЫВОДЫ И ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенный литературный обзор позволяет говорить о мембранных методах разделения растворов как об одних из перспективных, которые можно использовать в различных отраслях промышленности.

Выполненный анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы:

1. Обобщить литературные данные по существующим методам очистки промышленных стоков и растворов и их технологическому оформлению.

2. Разработать методики проведения экспериментов и конструкции ячеек для исследования кинетики и структурных характеристик электроультрафильтрационной очистки сточных вод от АПАВ.

3. Провести экспериментальное исследование кинетики и структурных характеристик мембран электроультрафильтрационной очистки сточных вод от АПАВ.

4. Уточнить математическую модель массопереноса в процессе электроультрафильтрационного разделения промышленных растворов, содержащих АПАВ.

5. Предложить методики расчета электроультрафильтрационного аппарата для очистки промышленных стоков и растворов.

6. Предложить технологическую схему для очистки промышленных растворов завода текстильного машиностроения.

2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методика исследования структуры порового пространства полупроницаемых мембран

Наиболее важными характеристиками мембран является общая пористость и радиус пор, которые позволяют оценивать коэффициент водопроницаемости (удельный поток растворителя).

Известно, что общая пористость ацетат целлюлозных мембран достигает 75-80% [64, 65]. Она может быть экспериментально определена по барометрическим исследованиям, однако структуру пор и их размеры практически оценить довольно затруднительно [66]. Прямыми методами определения параметров пор является электронная микроскопия и малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). С целью получения экспериментальных данных по размеру радиуса пор мембран методом малоуглового рентгеновского рассеивания, проводили исследования на экспериментальной установке (рис.2.1). Схема установки для исследования радиуса пор методом малоуглового рентгеновского рассеивания представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.1. Малоугловая установка рентгеновского рассеивания

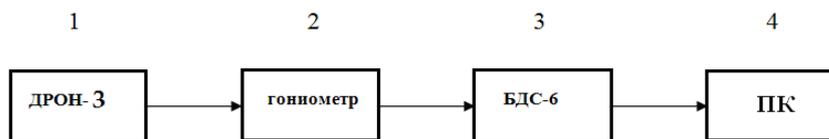


Рис. 2.2. Схема установки для исследования порового пространства мембран методом малоуглового рентгеновского рассеивания:

1 – питающий аппарат ДРОН-3; 2 – малоугловой гониометр; 3 – счетчик БДС-6; 4 – персональный компьютер

Измерение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния осуществляли на установке КРМ-1 по методике с применением современных методов компьютерной обработки экспериментальных данных [66]. Шаг сканирования составлял 1 мин. в автоматическом режиме. Установка работает следующим образом. Образец мембраны помещается в малоугловой гониометр 2, который работает от питающего устройства 1 ДРОН-3. Данные поступают на счетчик БДС-6 и интерпретируются в компьютере 4.

Экспериментально-расчетную интерпретацию кривых МУРР проводили с использованием аналитической программы ORIGIN.

В качестве координаты брали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где θ – угол рассеяния, $\lambda = 0,1542$ нм – длина волны медного рентгеновского излучения. Зависимость интенсивности рассеяния строили в диапазоне значений $s = 0,14—3,0$ нм⁻¹ [54-57].

2.2 Методика и установка для исследования электрокинетических характеристик мембран

Набухшее состояние – это рабочее состояние мембраны, поэтому в таком состоянии проводились исследования радиуса пор и структуры поверхности мембраны [67]. Процесс набухания – результат работы сорбционных процессов под действием электрических зарядов создаваемого мембранной разностью потенциалов, что, следовательно, позволяет

обнаружить некоторую связь с потоком ионов, молекул раствора в поровом пространстве мембраны [69].

Для выявления процесса сорбции нами исследовались разности потенциалов на мембранах МГА-95, МГА-100. Измерения были выполнены по методам, описанным в работе [59] в разборной ячейке (рис. 2.3) с двумя симметричными сосудами, в которых закреплялись угольные электроды и манометрические трубки. Мембраны площадью $78,5 \text{ мм}^2$ фиксировались между сосудами резьбовым соединением. Электроды, площадью $3,14 \text{ мм}^2$, располагались соосно у поверхности мембраны с постоянным расстоянием, которые готовились из спектральных угольных электродов, пропитывались расплавленным парафином с последующей полировкой торцов. Сосуды одновременно заполнялись дистиллированной водой [68].

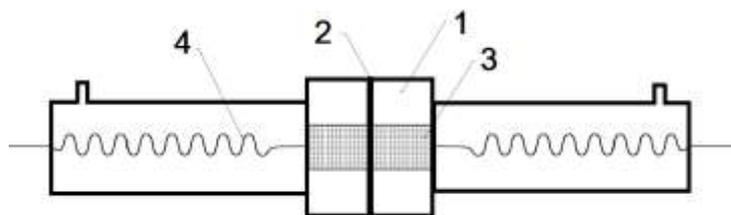


Рис. 2.3. Ячейка 1 – резьбовое соединение; 2 – мембрана; 3 – угольный электрод; 4 – пружины

Разность потенциалов измерялась высокоомным цифровым вольтметром INSTEKGDM-8246 с последующей передачей данных через СОМ-порт на ПК с возможностью записи через 0,5сек., что позволяло следить за величиной мембранного потенциала $\varphi(t)$ в реальном времени (рис. 2.4).

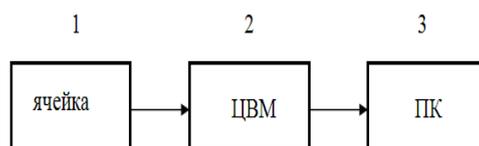


Рис. 2.4.Схема установки для изучения мембранного потенциала мембраны: 1 – измерительная ячейка; 2 – цифровой вольтметр; 3 – персональный компьютер

2.3 Методика и лабораторный стенд по исследованию сорбционной активности мембран

Для изучения сорбционной активности мембран проводились исследования на установке, основными элементами которой являлись весы, стеклянные бюксы, линейка, микрометр и водяной термостат ТС-80М2 с рабочим объемом 0,024 м³ и диапазоном регулируемой температуры от 0÷60 °С. Для взвешивания использовались аналитические весы типа А-31 (свидетельство о поверке №40131/223 от 20.03.2014), обеспечивающие точность $\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ грамма.



Рис. 2.5. Термостат ТС-80М2

В бюксы ($V = 50$ мл) помещали исследуемые образцы мембран и раствор, известной концентрации.

Методика определения сорбционной активности мембран заключалась в следующем. Вырезались образцы из листов полупроницаемых мембран размером 60 мм на 150 мм и измерялись микрометром и линейкой их линейные параметры. После предварительной подготовки мембран к работе,

закрывающейся в обжатии мембран в ультрафильтрационной установке тупикового типа, до постоянных значений производительности по дистиллированной воде, и замера толщины мембран микрометром, мембраны помещались в герметичные бюксы и заливались заранее приготовленными водными растворами различных известных концентраций. Эти бюксы с растворами и образцами мембран помещались в предварительно выведенный на заданный температурный режим термостат. Через сутки мембраны извлекали из бюкс и измеряли её геометрические размеры: длину, ширину и толщину. Далее измеряли концентрацию раствора в каждом бюксе и по разнице концентраций определяли сорбционную активность мембран [69, 70].

$$\Delta C = C_{исх} - C_{кон}, \quad (2.1)$$

Состояние равновесия между мембраной и внешним раствором наблюдается при насыщении мембраны растворенным веществом. Отношение концентрации растворенного вещества в мембране к концентрации растворенного вещества во внешнем растворе называется равновесным коэффициентом распределения [53, 70-72]. Концентрация в мембране, в первом приближении, изменяется скачкообразно от $C_{исх}$ до C_m .

Коэффициенты распределения рассчитываются по концентрациям растворенного вещества в образцах мембран и в исходных растворах по следующей зависимости [77]:

$$k_p = C_m / C_{исх}, \quad (2.2)$$

где k_p – коэффициент распределения; C_m – концентрация растворенного вещества в полимерной мембране; $C_{исх}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе сульфата натрия.

Концентрацию растворенного вещества в полимерной мембране определяли по следующей зависимости:

$$C_m = m_m / V_m, \quad (2.3)$$

где m_m – масса растворенного вещества в полимерной мембране (определяется экспериментально); V_m – объем опытного образца мембраны.

Объем опытного образца мембраны определяли следующим образом:

$$V_m = a \cdot b \cdot \delta, \quad (2.4)$$

где a и b – длина и ширина опытного образца мембраны; δ – толщина образца мембраны.

Достоверность методики проверяли уравнением материального баланса:

$$C_{исх} \cdot V_{исх} = \bar{C} \cdot V_m + C_1 \cdot V_{исх} \quad (2.5)$$

где:

\bar{C} - концентрация растворенного вещества в мембране;

$C_{исх}$ - концентрация растворенного вещества в исходном растворе;

C_1 - концентрация растворенного вещества в растворе после процесса сорбции;

$V_{исх}$ - объем исходного раствора;

V_m - объем образца мембраны.

Концентрации растворенного вещества в мембранах и контактируемом растворе определяли по методикам, описанным в Приложении А.

2.4 Методика и электроультрафильтрационная установка для исследования коэффициента задержания

Эксперименты по определению коэффициента задержания проводились по следующей методике. В ультрафильтрационный модуль вставлялась и закреплялась мембрана. Затем систему заполняли рабочим раствором. Проводили холостой опыт в течение 60 минут, по тракту пермеата и по тракту ретентата установка работала в замкнутом режиме. Затем выключали установку, сбрасывали давление в системе и оставляли установку на ночь. После ночной выдержки раствор сливали из установки и

заливали новый раствор той же исходной концентрации в исходную емкость. Запускали установку, выводили на рабочий режим, и проводили опыт. Рабочий опыт проводили при различных давлениях 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 МПа, отбирая пробы за 10 минут при каждом давлении. В конце эксперимента сбрасывалось давление, установку выключали.

Затем по методикам (Приложение А) определялись концентрации растворенных веществ в исходной жидкости и пермеате. Коэффициент задержания рассчитывался по формуле [14, 74]:

$$K = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}} \quad (2.6)$$

где: K – коэффициент задержания;

$C_{пер}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате, кг/м³;

$C_{исх}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м³.

На рис. 2.6. показана установка для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя.

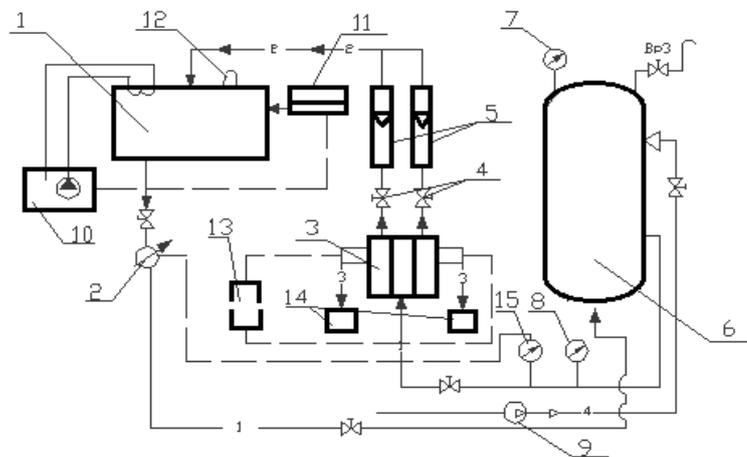


Рис. 2.6. Лабораторная установка для проведения исследований по коэффициенту задержания и удельному потоку

Исходный раствор из емкости (1) под действием насоса-дозатора (2) через систему вентилях высокого давления (дресселей) поступал в рабочую камеру разделительной ячейки (3). В это же время к электродам подается ток постоянной величины от блока питания (13). Исследуемый раствор разделяясь на обогащенный ретентат и очищенный пермеат обратно

возвращался в расходную емкость (1). Для уменьшения колебаний давления в разделительном аппарате, а также повышения расхода рабочего раствора в мембранной системе предусмотрен гидроаккумулятор (6). Гидроаккумулятор представляет собой металлический сосуд цилиндрической формы ($V=3,5$ л), который предварительно наполнялся сжатым воздухом до гидростатического давления, составляющего 30-40 % от рабочего давления в камере мембранной ячейки, компрессором высокого давления (9). Для контроля за давлением устанавливался образцовый манометр (7). Также использовали электроконтактный манометр (8) в качестве измерительного манометра, который следил за работой плунжерного насоса, и посредством электромагнитного реле выключал насос при увеличении давления выше заданного рабочего значения. Расход раствора задавался ходом плунжерного насоса (2). Для измерения температуры раствора в системе замерялась температура воды в термостате (10) с помощью потенциометра (11) и термометром (12) и регулировалась автоматически. Для регулировки напряжения и плотности тока во время опыта использовался блок питания 13. Пермеат, прошедший в процессе разделения через мембраны, собирался в емкости (14). Давления в системе регулировалось вентилем высокого давления (15). Основные элементы мембранной установки – это металлические трубопроводы, плунжерный насос, вентили высокого давления, имеющие соприкосновения с разделяемым раствором были изготовлены из коррозионно-стойкого материала (нержавеющей стали) [78, 79].

Изменения значений давления и расхода очищаемого раствора на вышеприведенной установке не превышали 5% от установленного рабочего значения (давления и расхода).

2.5 Методика для исследования удельного потока растворителя

Эксперименты по определению удельного потока растворителя через мембрану проводились по следующей методике. Регулировкой хода насоса -

дозатора выставляли рабочий расход и наполняли установку рабочим раствором известной концентрации. Ресивер при этом заполняли воздухом до давления 30÷40 % от рабочего давления при закрытых вентилях высокого давления компрессором через игольчатый вентиль. Потом начинали закачку воды в гидросистему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса. По мере возрастания избыточного рабочего давления в установке, медленно начинали открывать перепускной игольчатый вентиль и аккуратно игольчатые дроссели, до тех пор, пока вибрация показателей манометров не останавливалась около заданного значения рабочего давления. В то же время следили за наличием утечек рабочего раствора в разделительной ячейке. Далее проводился холостой опыт в течение часа. Установка выключалась. Давление сбрасывалось. Установку оставляли на ночь с рабочим раствором внутри. Наутро раствор выкачивали из системы и заполняли новым раствором той же исходной концентрации. Включали систему, устанавливали рабочий режим, и проводили опыт [50, 70].

Рабочий опыт проводили при различных давлениях 6, 8, 10 и 12 МПа, отбирая пробы за 10 минут при каждом давлении. Время опыта фиксировалось секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывалось давление, установка отключалась. Замерялся объем собранного во время рабочего опыта пермеата.

Удельный поток растворителя рассчитывался по формуле [14, 74]:

$$J = \frac{V}{F \cdot \tau} \quad (2.7)$$

где: V – объем пермеата, м³.

F – рабочая площадь мембран, м²;

τ – время проведения опыта, с.

2.6 ВЫВОДЫ ПО ВТОРОЙ ГЛАВЕ

1. Предложена методика по исследованию радиуса пор мембран методом МУРР, позволяющая получать численные значения радиуса пор.

2. Для изучения электрокинетических характеристик процесса электрохимического мембранного разделения, разработана конструкция экспериментальной ячейки, позволяющая исследовать мембранный потенциал для оценки влияния поверхностных явлений и расчета коэффициента диффузионной проницаемости мембран.

3. Усовершенствована методика по исследованию сорбционной активности и коэффициента распределения в мембране. Она позволяет определять коэффициент распределения растворенных веществ между мембраной и растворителем.

4. Рассмотрены методики и конструкции для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя в процессе электроультрафильтрационного разделения растворов, содержащих АПАВ, позволяющие получить экспериментальные значения по кинетическим коэффициентам массопереноса.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

3.1 Результаты исследований порового пространства полупроницаемых мембран

Рентгеноструктурный анализ – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке [65].

Дифрактограммы показывают нам зависимость угла преломления света на мембране от количества импульсов в единицу времени.

Исходные дифрактограммы представлены на рис 3.1 и 3.2.

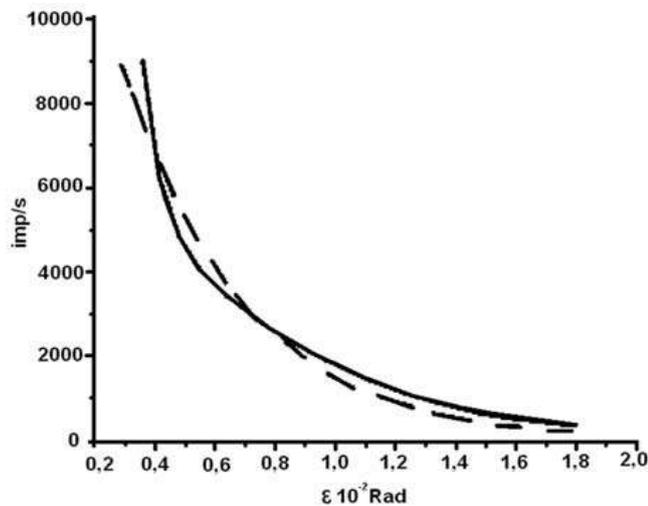


Рис. 3.1. Исходная дифрактограмма для мембраны ESPA — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

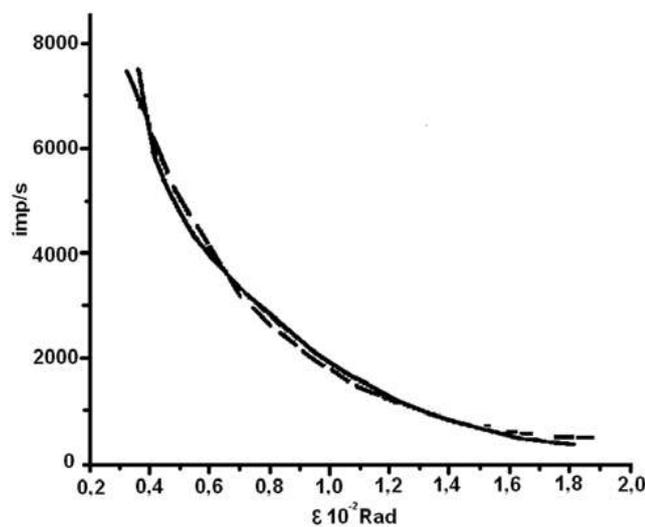


Рис. 3.2. Исходная дифрактограмма для мембраны МГА-95К — сплошная линия, модельная кривая — пунктир

Если считать, что модельные экспоненты это идеальные кривые рассеяния монодисперсных систем со сферически однородными порами, то построенные кривые можно рассматривать, как суперпозицию минимум трех идеальных экспонент. Это позволяет предположить, что мембраны состоят из пор разных размеров от малых, дающих вклад в рассеяние при больших значениях вектора рассеяния (s), до больших, определяющих рассеяние при малых s [75]. Также следует обратить внимание на монотонность хода кривых рассеяния для обеих мембран, которая свидетельствует о нерегулярном распределении пор в объеме мембран. Поскольку форма пор заранее неизвестна, то для анализа кривых МУРР и определения эффективных «радиусов» пор был использован метод касательных [46, 76], согласно которому интенсивность рассеяния в малых углах может быть представлена в виде функции

$$I(s) = I(0) \exp(-R_g^2 s^2/3), \quad (3.1)$$

где размер пор характеризуется одним универсальным параметром – радиусом инерции R_g . Перестроив кривые $I(s)$ как функции

$$\ln I(s) = f(s^2), \quad (3.2)$$

получим зависимость

$$\ln I(s) = \ln I(0) - R_g^2 s^2/3, \quad (3.3)$$

где $\ln I(0)$ – интенсивность рассеяния в нулевом значении угла дифракции. Из рис. 3.3, 3.4 видно, что на кривых $\ln I(s)$ можно выделить прямолинейные участки с различными углами наклона. Выделяя данные участки и определив их тангенсы угла наклона, были рассчитаны радиусы инерции по формуле [89]:

$$R_{gk} = 0,644 \sqrt{t g a}, \quad (3.4)$$

где k – номер соответствующей компоненты. В свою очередь, отрезок $\ln I_k(0)$, отсекаемый прямыми на оси ординат, с учетом фонового рассеяния определяет весовой вклад пор данного сорта в интенсивность рассеяния, что дает, в свою очередь, возможность определения их относительного

количества. Для определения количественной величины вклада пор « k » — сорта проводился расчет по формуле

$$\Delta \ln I_k = \ln I(0) - \ln I_k(0), \quad (3.5)$$

Последовательное применение данного метода касательных к полученным кривым рассеяния позволило выделить три области и соответствующие им значения радиусов инерции R_{gk} пор и их относительных объемов.

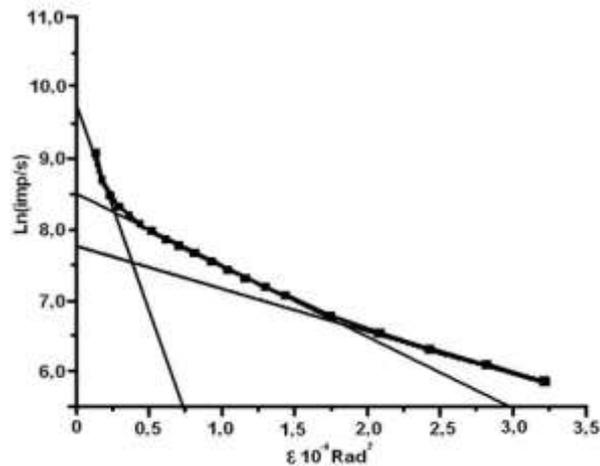


Рис. 3.3. Полулогарифмическая зависимость: мембрана ESPA

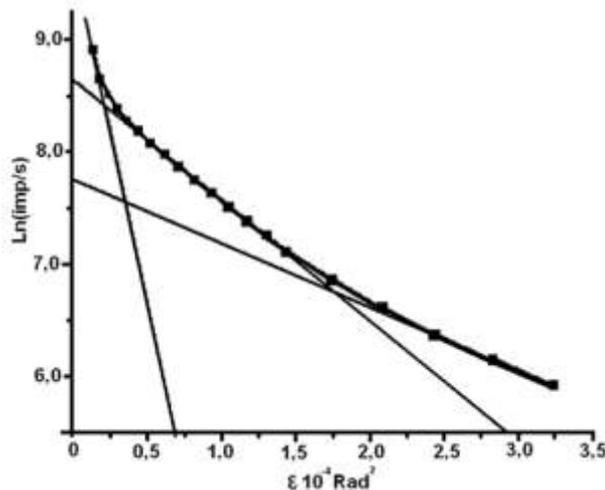


Рис. 3.4. Полулогарифмическая зависимость: мембрана МГА-95К

Радиусы инерции R_{gk} позволяют рассчитать радиусы пор r_k по формуле:

$$r_k = \sqrt{5 \cdot (0,644 \cdot \sqrt{\operatorname{tg} \alpha}) / 3}, \quad (3.6)$$

Значения радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k для мембран сведены в табл. 3.1.

Относительную долю пор данного размера можно оценить по методу, изложенному в [75, 76], который указывает, что энергия рассеяния при нулевом угле дифракции пропорциональна объемной доле m_k рассеивающих частиц (пор), где $m_k = \Delta I_k(0)/R_{gk}^3$. При обработке экспериментальных данных было определено распределения относительного количества пор m_k (r_k) в мембранах. В результате анализа данных установлено, что в данных мембранах основную долю объема составляют поры с малыми размерами ($r_{\min} \sim 6,0—6,5$ нм). Средний эффективный радиус инерции и соответственно радиус пор можно найти как [46, 89]

$$R_{gcp} = \sum m_k R_{gk} / \sum m_k, \quad (3.7)$$

Для мембран ESPA $R_{gcp} = 8,9$ нм, МГА-95К $R_{gcp} = 9,0$ нм. Радиусы пор, в свою очередь, вычисленные из модельных кривых оказались равными для ESPA — $R_{gcp} = 5,7$ нм ($r_{cp} = 7,3$ нм), для МГА-95К — $R_{gcp} = 5,0$ нм ($r_{cp} = 6,5$ нм), что значительно превышает 10 % по отношению к средним радиусам, определенных методом касательных. Такое различие позволяет предположить, что форма сечения пор по отношению к первичному лучу имеет эллиптическую форму. На рис. 3.5 показаны распределения относительного количества пор в мембранах $m_k(R_{gk}), \%$.

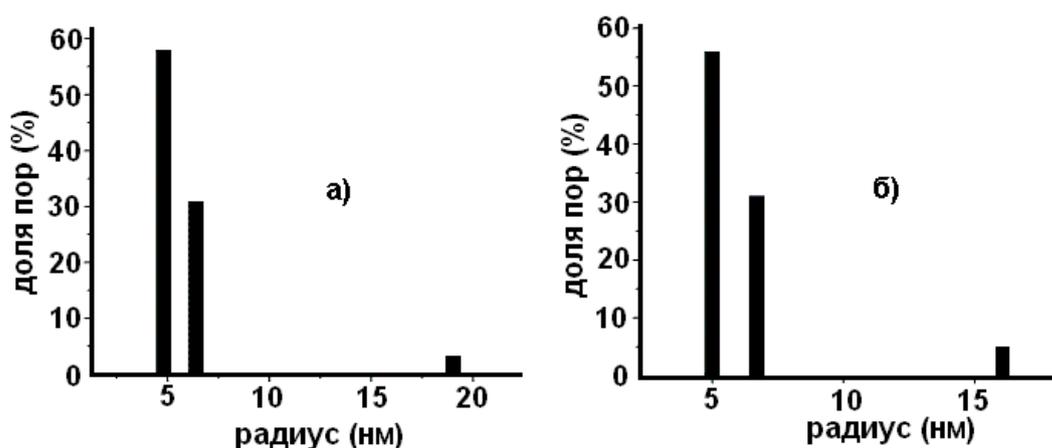


Рис. 3.5 - Распределение относительного количества порв мембранах: а) ESPA, б) МГА-95

Значение радиусов инерции и радиусов пор для мембран сведены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Величины радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k

| Мембрана | R_{g1} (нм) | r_1 (нм) | R_{g2} (нм) | r_2 (нм) | R_{g3} (нм) | r_3 (нм) |
|----------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| ЕСРА | 4,8 | 6,2 | 6,4 | 8,3 | 19 | 25 |
| МГА-95 | 5 | 6,4 | 6,7 | 8,6 | 16 | 20 |

Экспериментальные и расчетные значения радиуса пор приведены в приложении. Полученные численные значения по радиусу пор методом малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР) хорошо согласуются с данными, полученными методом гидродинамической проницаемости в работе [80]. Это также свидетельствует о надежности экспериментальных данных по радиусу пор, полученных методом малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР).

3.2 Экспериментальные данные по исследованию электрокинетических характеристик

Полученные экспериментальные данные по потенциалу в зависимости от процесса сорбции обратноосмотических полупроницаемых мембран вида МГА-95 и МГА-100 приведены на рис.3.6.

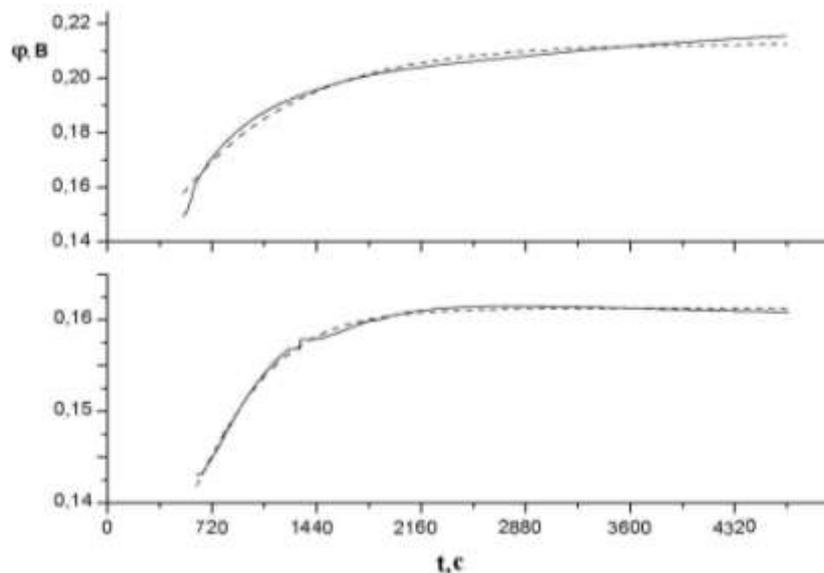


Рис. 3.6. Зависимость мембранного потенциала $\varphi(t)$ при сорбции мембран МГА-100(верх), МГА-95(низ) (кривые 1 – экспериментальная, 2 – теоретическая)

В процессе анализа полученных данных по мембранному потенциалу (рис. 3.6) возникла необходимость выполнить измерения потенциала на мембранах МГА-95, МГА-100 при прямом осмосе. В этом случае сосуды одновременно наполнялись с одной стороны (дистиллированной водой) растворителем, а с другой стороны 5% раствором соды (NaHCO_3).

Экспериментальные кривые при одновременном действии диффузионных и осмотических процессов представлены в виде зависимости мембранных потенциалов от времени $\varphi = f(t)$ при прямом осмосе на рис. 3.7.

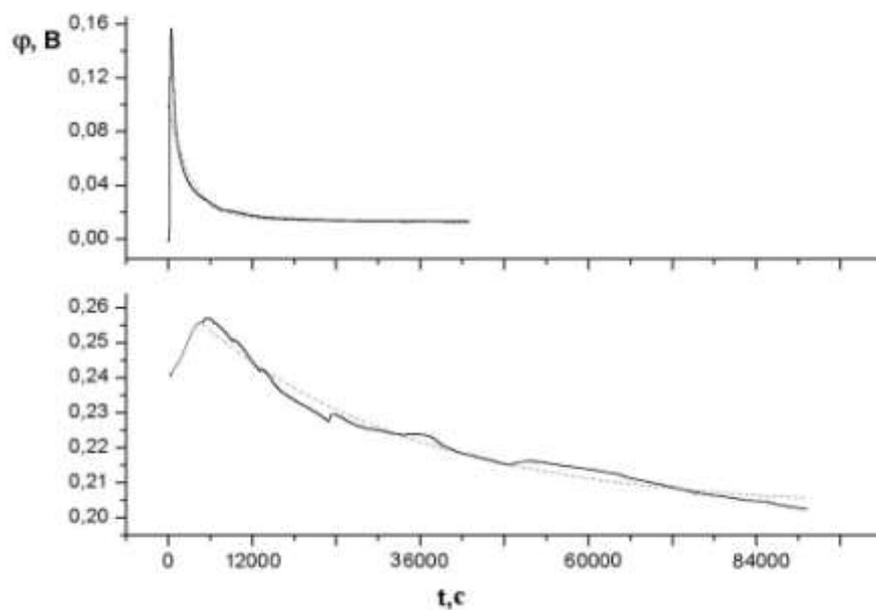


Рис.3.7. Зависимость мембранных потенциалов от времени при полном осмосе МГА-95(верх), МГА-100(низ) (кривые 1 – экспериментальная, 2 – теоретическая)

При анализе хода кривых $\varphi(t)$ (рис. 3.6, 3.7) легко прослеживается зависимость потенциала от структурных свойств мембран. Нужно заметить - потенциал для обеих мембран при прямом осмосе в первые моменты времени растет, достигая максимального значения $\varphi = 160$ мВ для мембраны МГА-95 и $\varphi = 260$ мВ для мембраны МГА-100 соответственно. Затем асимптотически медленно спадает и, за промежуток времени более 12 часов, достигает $\varphi = 28$ мВ для мембраны МГА-95 и до $\varphi = 202$ мВ для мембраны МГА-100 рис.3.7 (кривые 1 и 2).

Анализ и систематизация результатов эксперимента с использованием программы ORIGIN6 показали, что, в процессе сорбции, прямого осмоса разных по структурам мембран можно, тем не менее, проследить определенную закономерность. Так функциональная зависимость потенциала от времени при сорбции может быть представлена уравнением:

$$\varphi = \varphi_{max} - \varphi_0 \cdot e^{-\beta t}, \quad (3.8)$$

где β – коэффициент сорбции, а $\varphi_0 \cdot e^{-\beta t} - \zeta$ – дзета-потенциал.

Это уравнение хорошо описывают экспериментальные кривые на рис. 3.6 (с одной стороны, а с другой – данные по коэффициенту сорбции) и согласуется с величинами, полученными в работе [8].

Функция $\varphi(t)$ для прямого осмоса представляет экспоненциальную зависимость, для возрастающей части кривой как уравнение 3.9 и убывающей части, как

$$\varphi_{осм} = \varphi_{min} + \varphi_0 \cdot e^{-P(t-\tau)}, \quad (3.9)$$

где P – коэффициент проницаемости (или релаксации);

τ – время сорбции мембраны в растворе (для мембран МГА-95 – 0,5 ч, МГА-100 – 1 ч).

Отсюда:

$$P = \frac{\ln \frac{\varphi_1}{\varphi_2}}{t - \tau} \quad (3.10)$$

Данные β_1 , D , $\varphi_0 \cdot e^{-P(t-\tau)} - \zeta$ – дзета- потенциал представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные по электрокинетическим коэффициентам

| Марка мембраны | Сорбция | | | | Прямой осмос | | | | |
|----------------|---------------------|-----|-----------------|--------------------------------------|---------------------|-----|-----------------|--------------------------------------|--|
| | ζ - потенциал | | φ_{max} | β | ζ - потенциал | | φ_{min} | β_1 | P |
| | min | max | | | min | max | | | |
| | мВ | мВ | мВ | $\cdot 10^{-3}$, с ⁻¹ | мВ | мВ | мВ | $\cdot 10^{-3}$, с ⁻¹ | $\cdot 10^{-7}$, м ² /с |
| МГА-95 | -19,6 | -53 | 164 | 9 | +26 | +70 | 28 | 5,5 | 11 |
| МГА-100 | -27 | -75 | 215 | 5 | +23 | +62 | 202 | 2,5 | 3,4 |

Такая зависимость свидетельствует, вероятно, о том, что на активных мембранах в процессе сорбции возникает скачок потенциала (ур-е 3.8) (ζ - потенциала) за счет кинетических явлений, который вносит вклад в собственный потенциал мембраны [77, 78].

Затем происходит уменьшение потенциала, в процессе прямого осмоса, вследствие изменения направления движения молекул, ионов через поры мембраны на величину электрокинетического ζ - потенциала, а мембранный потенциал уже стремится к предельным минимальным величинам $\varphi_{\min} = 28\text{ мВ}$ для МГА-95 и $\varphi_{\min} = 202\text{ мВ}$ для МГА-100, но не достигает их (см. рис. 3.7).

Т.е., есть основания считать, что в определенный момент времени (t_p) наступает динамическое равновесие между гидродинамической силой, определяемой осмотическим давлением ($\pi = \rho \cdot g \cdot h$), и электродвижущей силой мембранного потенциала.

При этом заметим, что ζ -потенциал меняет знак от отрицательного значения для сорбции на положительный при осмосе. При исследовании мембранного потенциала, были рассчитаны коэффициенты сорбции, проницаемости, ζ - потенциала полимерных мембран МГА-95, МГА-100, которые коррелируют с коэффициентами, приведенными в работе [8].

3.3 Экспериментальные данные по сорбционной активности мембран и их анализ

На сорбцию веществ из раствора влияет исходная концентрация и температура. Были проведены исследования сорбционной активности ультрафильтрационных мембран УПМ-К и УАМ-150 на водных растворах анионных поверхностно-активных веществ. Исследования проводились при разных концентрациях и температурах.

Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице (приложение Б) и на рис.3.8 и 3.9.

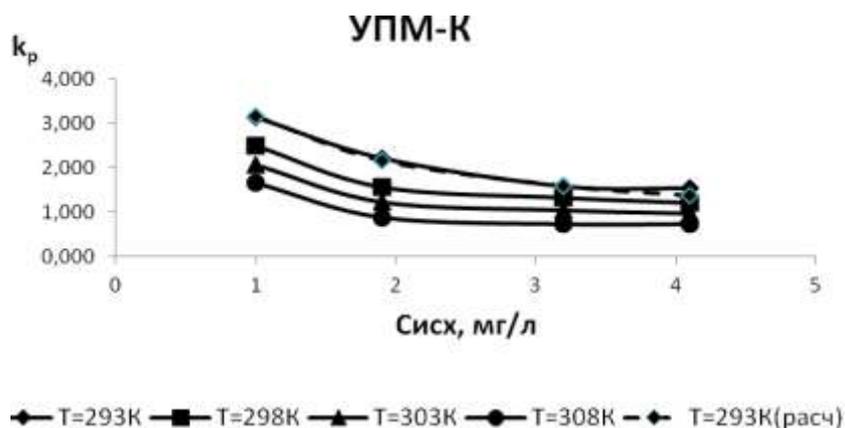


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента распределения от концентрации исходного раствора АПАВ для мембраны УПМ-К:
 1 – 293 К; 2 – 303 К; 3 – 313 К, 4 – 323 К; — — расчетная

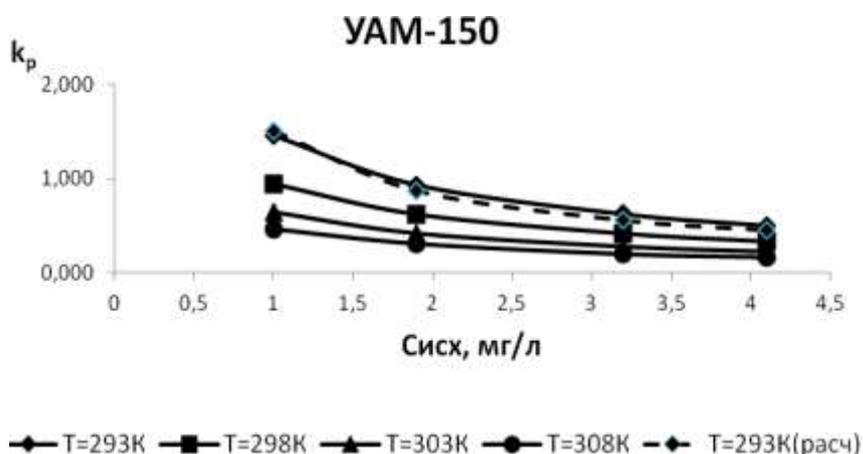


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента распределения от концентрации исходного раствора АПАВ для мембран УАМ-150:
 1 – 293 К; 2 – 303 К; 3 – 313 К, 4 – 323 К; — — расчетная

Для аналитического расчета коэффициента распределения использовано выражение следующего вида:

$$k_p = (b \cdot C_{исх}^n \cdot (293/T)^m) / C_{исх}, \quad (3.11)$$

Таблица 3.2 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 3.11

| Мембрана | b | n | m |
|----------|--------|--------|--------|
| УАМ-150 | 1,1510 | 0,2902 | 1,6781 |
| УПМ-К | 3,1651 | 0,4117 | 1,0360 |

Из данных графиков видно, что с ростом концентрации исходного раствора коэффициент распределения мембран для всех исследуемых растворов уменьшается.

Из этих графиков следует, что коэффициент распределения мембран УПМ-К выше, чем мембраны УАМ-150. Это связано с физико-химической природой матрицы полупроницаемых мембран, знаком заряда активного слоя поверхности мембраны (ацетилцеллюлозные мембраны несут отрицательный, а полиамидные – положительный заряды [59]), характером и величиной пор в пористой структуре, а также аморфностью (кристалличностью) полимерных мембран.

На величину сорбционной способности веществ из раствора должным образом влияет температура проведения ультрафильтрационного процесса. Из ряда работ [73, 74] известно, что температура на сорбционную активность пористого материала может влиять как положительным образом, так и отрицательным. В конкретном случае, с увеличением температуры разделяемого раствора АПАВ сорбируются мембранами в меньшей степени.

Вид растворенного вещества существенно влияет на сорбционную способность мембран. Как приводится в работах [80, 81], что при адсорбции из растворов атомы поверхности адсорбента вступают во взаимодействие с молекулами растворенных веществ и с молекулами растворителя. Также отмечено в работе [81], что чем выше растворимость очищаемого вещества в растворителе, тем оно меньше адсорбируется адсорбантом. При адсорбции полярных поверхностно-активных веществ мембранами из водных растворов [3, 4] атомы радикалов располагаются на поверхности пор активного слоя мембран, а группы способные образовывать водородные связи с молекулами растворителя (воды) и ионогенные функциональные группы проникают вглубь раствора примембранного слоя, т.е. молекулы таких веществ могут располагаться перпендикулярно поверхности адсорбции.

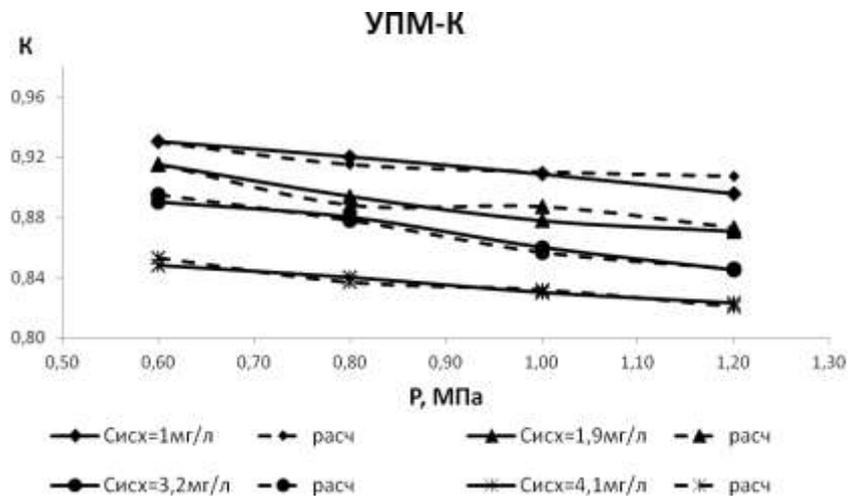
3.4 Результаты экспериментальных исследований по коэффициенту задержания

Коэффициент задержания, приведенный на рис. 3.10, существенно зависит от концентрации раствора, вида мембраны и природы растворенного

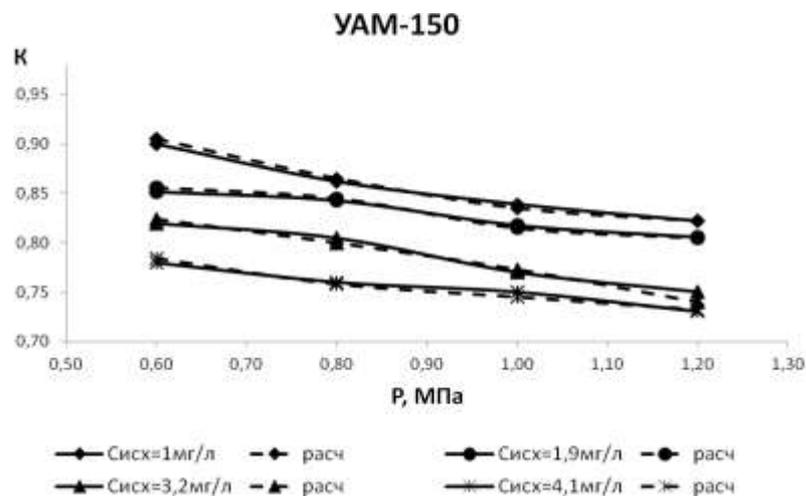
вещества. С ростом концентрации растворенных веществ возрастает вероятность образования диффузионных пограничных слоев, что приводит к повышению влияния явления концентрационной поляризации [81] на коэффициент задержания.

Для аналитического расчета коэффициента задержания использовалась формула Дерягина Б.В. и др.:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_p \cdot k_1} - 1 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{J \cdot k_p \cdot k_2}{D_\delta} \right) \right] \cdot \exp(-J \cdot k_3)} \quad (3.12)$$



а)



б)

Рис. 3.10. Зависимость коэффициента задержания от давления исходного раствора АПАВ для мембраны УПМ-К (а) и УАМ-150 (б)

Таблица 3.3 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 3.12

| Мембраны | k_1 | k_2 | k_3 |
|----------|-----------|-----------|-------|
| УАМ-150 | 0,0025641 | 0,0002273 | 27351 |
| УПМ-К | 0,0015354 | 0,0002112 | 25436 |

С увеличением концентрации (рис. 3.10), коэффициент задержания уменьшается. Это объясняется преимущественным переносом растворителя, чем растворенного вещества. Коэффициент задержания в большей степени зависит от концентрации, чем от давления [14, 74, 82], что мы наблюдали в наших экспериментальных исследованиях.

Коэффициент задержания зависит и от природы матрицы полупроницаемых мембран. На ацетатцеллюлозной мембране наблюдается менее значительный рост по коэффициенту задержания, чем на полиамидной мембране. Это вероятно связано с поверхностными явлениями, вызванными различным видом взаимодействия растворенного вещества с активным слоем, а также характером пор и их распределением по радиусу активного слоя [52, 57].

В процессе электробаромембранного разделения коэффициент задержания зависит от материала мембраны, природы растворенных веществ, их концентраций в растворе, от рабочего давления, температуры и гидродинамики процесса [70, 80, 83]. Так же наблюдается неоднозначное поведение коэффициента задержания на прикатодной и прианодной мембране.

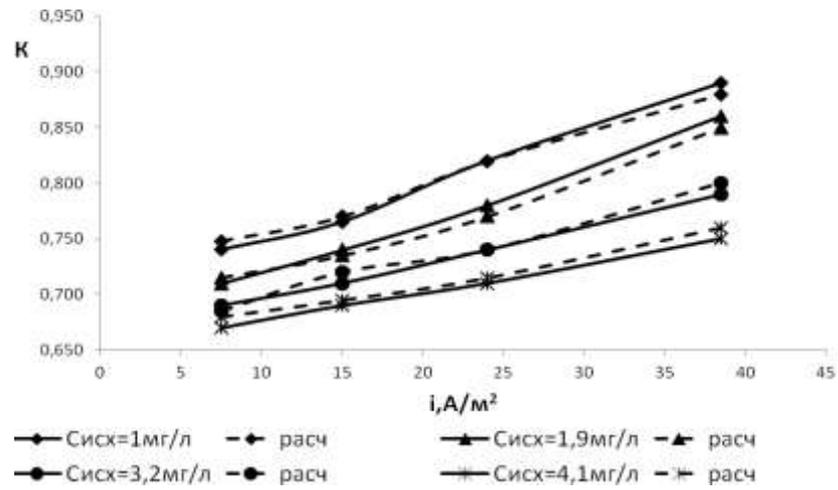


Рис. 3.11. Зависимость коэффициента задержания от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УПМ-К прианодной

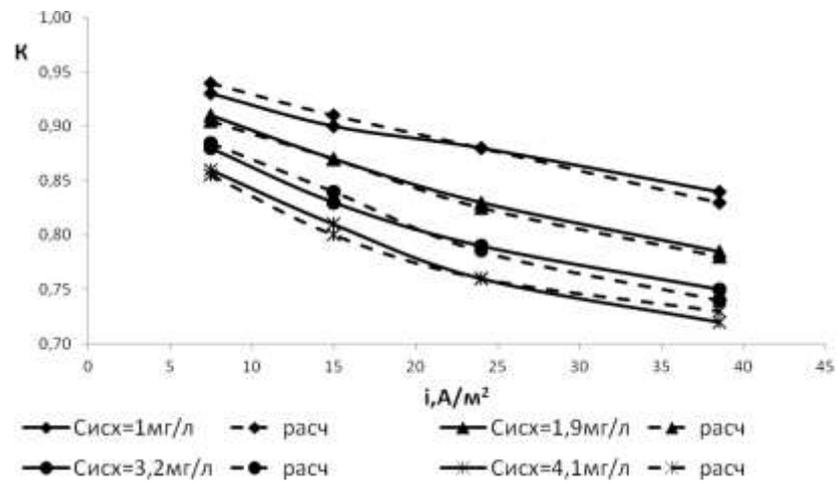


Рис. 3.12. Зависимость коэффициента задержания от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УПМ-К прикатодной

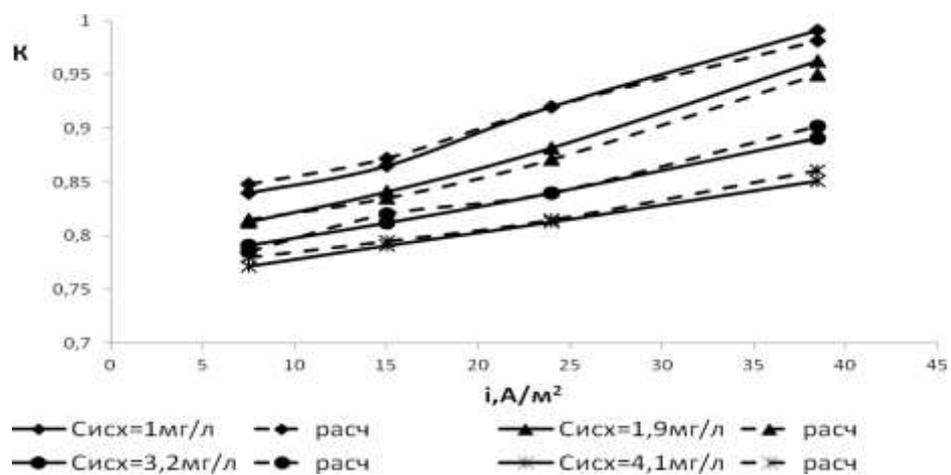


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента задержания от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УАМ-150 прианодной

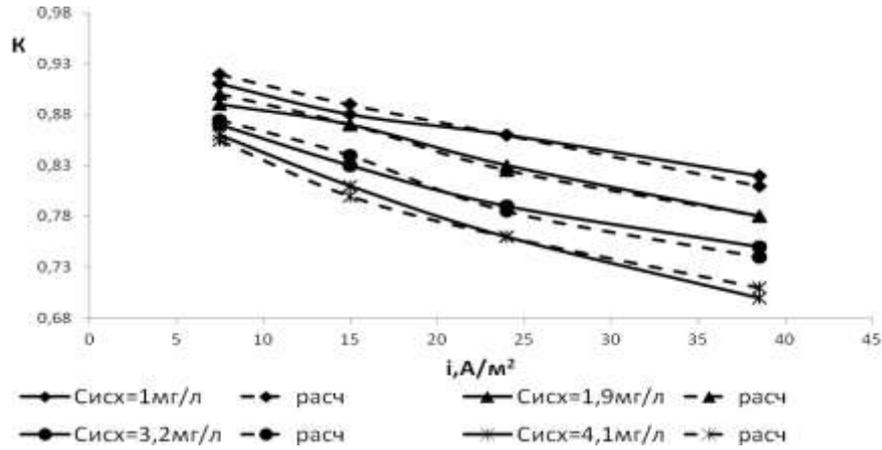


Рис. 3.14. Зависимость коэффициента задержания от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УАМ-150 прикатодной

Для аналитического расчета коэффициента задержания с наложением тока для прианодной мембраны получено выражение следующего вида:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_4 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{k_5 J k_p i \eta}{D_d k_p i \eta + M_{эд}} \right) \right] \exp(-k_6 J)}, \quad (3.13a)$$

Для аналитического расчета коэффициента задержания с наложением тока для прикатодной мембраны получено выражение следующего вида:

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_4 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{k_5 J k_p i \eta}{D_d k_p i \eta + M_{эд}} \right) \right] \exp(-k_6 J)}, \quad (3.13b)$$

Таблица 3.4 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 3.13

| Мембрана | k_4 | k_5 | k_6 |
|-----------------------|-----------|-------|-------|
| УПМ-К(прианодная) | 0,0005574 | 0,346 | 26543 |
| УПМ-К (прикатодная) | 0,2040 | 8,653 | 27564 |
| УАМ-150(прианодная) | 0,0005174 | 0,432 | 24625 |
| УАМ-150 (прикатодная) | 0,1987 | 9,105 | 29562 |

Анализируя зависимости коэффициента задержания от плотности тока на рисунках 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 можно увидеть, что коэффициент задержания при наложении электрического поля с ростом концентрации

исходного раствора уменьшается. Однако при этом обнаружено различное влияние плотности электрического тока на коэффициент задержания прикатодной и прианодной мембраны. На прикатодных мембранах наблюдалось уменьшение коэффициента задержания, а на прианодной увеличение. Это, вероятно связано с таким явлением, как «блокировка» пор на прикатодной мембране за счет отвода основной группы ионов [83].

3.5 Результаты экспериментальных исследований по удельному потоку растворителя

Удельный поток растворителя является основным количественным показателем, характеризующим процесс баромембранного разделения. Из приведенных графиков на рис.3.15 и 3.16 видно, что для всех исследуемых мембран с ростом концентрации наблюдается снижение удельного потока растворителя. Это, вероятно, объясняется тем, что с увеличением концентрации раствора возрастает формирование пограничных концентрационных слоев, также вследствие сорбционных процессов происходит закупорка и блокирование пор мембраны, что в итоге влечет снижение удельного потока растворителя. Следует отметить, что увеличение концентрации, также приводит к увеличению образования пространственных структур из ионов и молекул растворенного вещества, как в растворе, так и на поверхности мембраны, и в ее порах, и, следовательно, снижается количество переносимого растворителя.

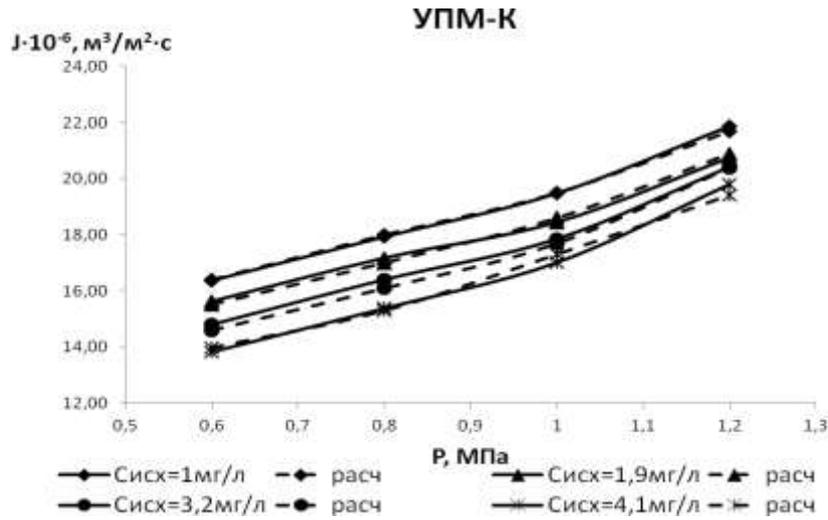


Рис. 3.15. Зависимость удельного потока растворителя от давления исходного раствора АПАВ для мембраны УПМ-К

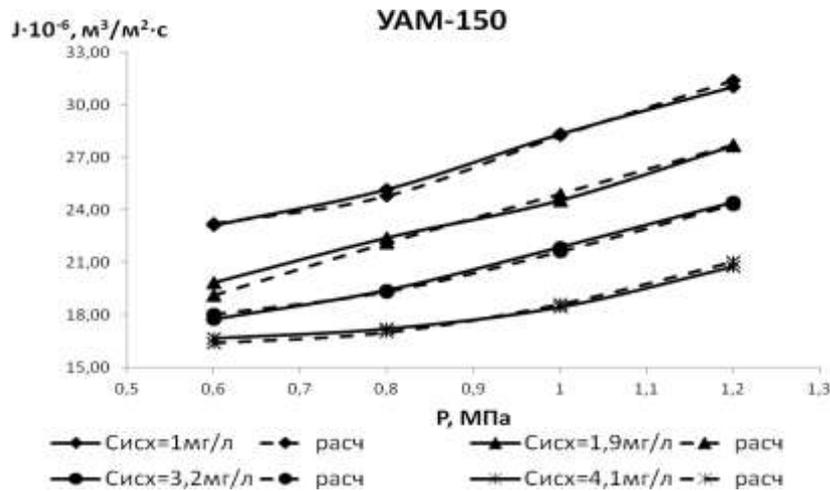


Рис. 3.16. Зависимость удельного потока растворителя от давления исходного раствора АПАВ для мембраны УАМ-150

Для теоретического расчета удельного потока растворителя использовалась формула [14, 74]:

$$J = k(\Delta p - (B \exp(n C_{\text{исх}}) \exp(A/T))) , \quad (3.14)$$

Таблица 3.5 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 3.14

| Мембрана | B | n | A |
|----------|---------|--------|--------|
| УАМ-150 | -10,530 | -0,592 | 1,8570 |
| УПМ-К | -12,743 | -0,962 | 3,8726 |

Для теоретического расчета удельного потока растворителя с наложением тока использовано выражение следующего вида:

$$J = k(\Delta p - (B_i \exp(n_i C_{исх}) \exp(A_i / T) i \eta)), \quad (3.15)$$

где B_i , n_i , A_i – числовые коэффициенты; k – коэффициент водопроницаемости мембраны, м/(с·МПа).

Таблица 3.6 – Значения эмпирических коэффициентов для уравнения 3.15

| Мембрана | B_i | n_i | A_i |
|---------------------|---------|----------|-------|
| УПМ-К(прианодная) | -2,1652 | -1,953 | 2,78 |
| УПМ-К (прикатодная) | -0,742 | -0,49325 | 9,671 |

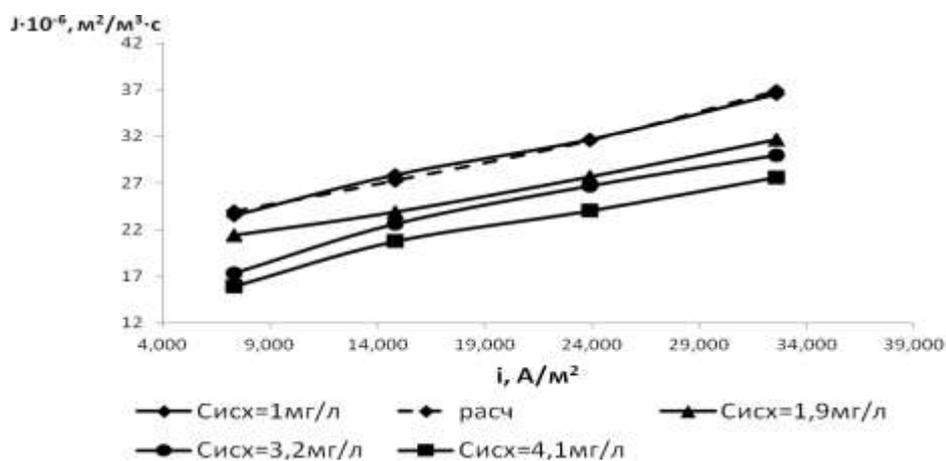


Рис. 3.17. Зависимость удельного потока растворителя от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УПМ-К прианодной

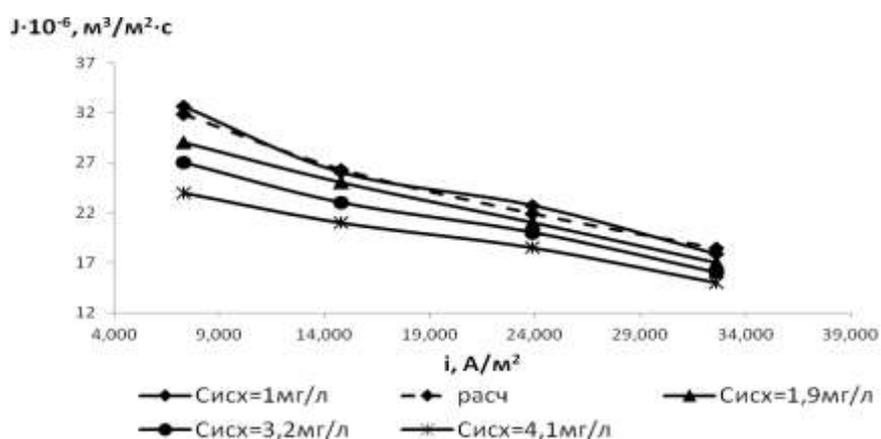


Рис. 3.18. Зависимость удельного потока растворителя от плотности тока в водном растворе АПАВ для мембраны УПМ-К прикатодной

Анализируя зависимости удельного потока растворителя от плотности тока на рис. 3.17 и 3.18 можно увидеть, что с увеличением плотности тока

удельный поток растворителя ведет себя неоднозначно. Обнаружено различное влияние плотности электрического тока на удельный поток растворителя прикатодной и прианодной мембраны. На прикатодных мембранах наблюдалось уменьшение удельного потока растворителя. Это связано с отрицательным зарядом основной группы ионнов, что не противоречит общепринятым представлениям [11, 20, 25, 53]. На прианодной мембране наблюдается увеличение значений удельного потока растворителя. Это связано с увеличением составляющей электроосмотического потока [85].

3.6 ВЫВОДЫ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

1. Проведены экспериментальные исследования по определению радиуса пор мембран методом МУРР, установлены их численные значения, что позволяет более точно рассчитать кинетические коэффициенты электроультрафильтрационного процесса.

2. Проведены исследования электрокинетических характеристик мембран и получены экспериментальные значения по мембранному потенциалу, как параметру, учитывающему влияния электрокинетических явлений на механизм мембранного разделения растворов.

3. На ранее разработанных установках для определения влияния плотности тока, концентрации, давления и др. параметров на процесс электрохимического мембранного разделения веществ, проведены электроультрафильтрационные исследования по коэффициенту задержания и удельному потоку растворителя. По результатам экспериментов построены кинетические зависимости основных параметров процесса: коэффициентов задержания, коэффициента распределения, удельного потока растворителя от концентрации, плотности тока, давления, температуры и вида мембраны.

4. Исследование сорбционной активности мембран в зависимости от концентрации и температуры для водных растворов АПАВ, позволят определить коэффициент распределения для исследуемых типов мембран. Можно отметить, что коэффициент распределения больше на мембране УПМ-К, чем на мембране УАМ-150, что связано с разной природой матрицы мембран, с разной набухаемостью и значением мембранного потенциала.

5. Предложены аппроксимационные формулы и получены численные значения эмпирических коэффициентов для теоретического расчета кинетических коэффициентов массопереноса. Произведено сравнение экспериментальных и расчетных значений кинетических коэффициентов массопереноса, где расхождение находится в пределах ошибки эксперимента, порядка 10%.

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ АППАРАТАХ

4.1 Структурная схема объекта и принятие допущений

Посторонние математической модели рассматриваемого объекта аналитическим методом производится в несколько этапов.

Для расчета и проектирования электроультрафильтрационных установок и аппаратов, необходимо знать основные характеристики рассчитываемого модуля (рис. 4.1). Основными параметрами для каждого элемента являются:

\bar{K} - усредненное значение по длине канала коэффициента задержания,

$V^{+,-}$ - скорость проникания прианодного и прикатодного потока растворителя,

\bar{C} - средняя концентрация растворенного вещества на выходе из разделительного модуля,

\bar{U} - скорость потока течения разделяемого раствора на выходе из разделительного модуля.

Будем рассматривать плоский канал ограниченный двумя мембранами как одно звено. В этом случае его структурная схема будет иметь вид, представленный на рис. 4.1.

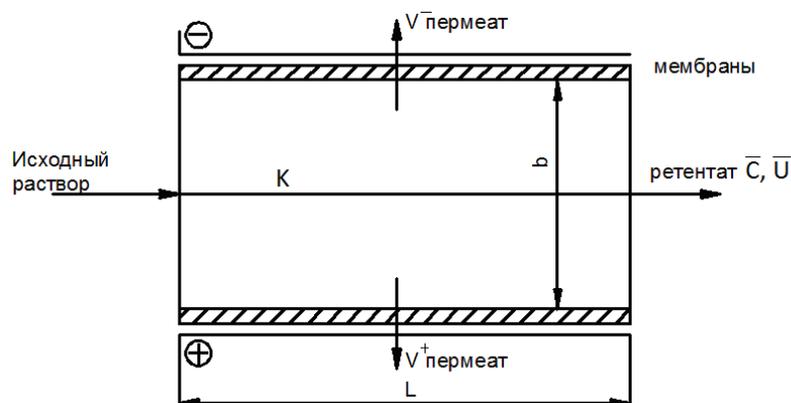


Рис. 4.1. Схема основных потоков в электромембранном процессе

Примем следующую систему допущений:

- микропотоки учитываются через коэффициент задержания.
- скорость электродных реакций намного выше скорости массопереноса,
- поток жидкости стационарен,
- режим течения жидкости ламинарный $Re < 2300$,
- плотность тока намного ниже критической ($i = 1000 \text{ A/m}^2$).

4.2 Составление и вывод уравнений математической модели

Ранее была разработана математическая модель массопереноса в электробаромембранных аппаратах [85]. Отличие данной модели от ранее разработанной состоит в том, что для расчета в математической модели учтен размер пор в мембране и мембранный потенциал.

Динамические режимы объектов с сосредоточенными координатами описываются уравнениями гидродинамики – Навье-Стокса, неразрывности потока и уравнения конвективной диффузии, как наиболее точно описывающий механизм самого процесса электроультрафильтрационного разделения [86-88]. В данном случае целью построения математической модели состоит в том, чтобы разработать универсальный расчет мембранных процессов и аппаратов, который учитывает структурные и проницаемые характеристики процесса.

Свойства мембраны будем учитывать коэффициентом задержания и потоками растворителя и растворенного вещества, структурные характеристики радиусом пор мембраны [89], проницаемые – коэффициентом проницаемости [90].

Математическая запись задачи:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0; \\ \frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right); \\ \frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right); \\ U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Граничные условия для данной системы:

$$C(0, y) = C_{\text{исх}}. \quad (4.2)$$

Граничные условия для уравнений гидродинамики:

$$\left\{ \begin{array}{l} U(x, +R) = 0; \quad U(x, -R) = 0; \\ K_1 \cdot C(x, R) \cdot V(x, R) = D \frac{\partial C(x, R)}{\partial y}; \quad K_2 \cdot C(x, -R) \cdot V(x, -R) = D \frac{\partial C(x, -R)}{\partial y}; \end{array} \right. \quad (4.3)$$

где: D - коэффициент диффузии вещества в растворе; $K_1(x)$, $K_2(x)$, - истинные коэффициенты задерживания для прианодной и прикатодной мембран.

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_4 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{k_5 J k_p i \eta}{P i \eta + M_{\text{эд}}} \right) \right] \exp(-k_6 J)} \quad (4.4)$$

Рассмотрим решения уравнений гидродинамики:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right); \\ \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0. \end{array} \right. \quad (4.5)$$

Так как мы рассматриваем стационарный процесс, то можно записать

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + \frac{\partial V}{\partial \tau} = 0. \quad (4.6)$$

Тогда система уравнений примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right); \\ U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right); \\ \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0 . \end{array} \right. \quad (4.7)$$

По высоте в сечении канала давление постоянно, следовательно

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 . \quad (4.8)$$

Значит данная система гидродинамики имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right); \\ \frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right); \\ \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} = 0 . \end{array} \right. \quad (4.9)$$

Так как процесс ламинарный, решение уравнений гидродинамики примет вид:

$$\nu \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} . \quad (4.10)$$

Граничные условия:

$$U(x, R) = 0; U(x, -R) = 0. \quad (4.11)$$

Решать данное уравнение будем относительно $P=f(x)$, т.к. давление меняется исключительно вдоль канала.

Тогда, учитывая, что $\mu = \nu \cdot \rho$, имеем:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x}; \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) y + C_1; \quad (4.13)$$

$$U = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) y^2 + C_1 y + C_2; \quad (4.14)$$

где C_1, C_2 - постоянные интегрирования. Найдем C_1 и C_2 из уравнений (4.13.-4.14.):

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 + C_1 R + C_2; \quad (4.15)$$

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 + C_1 R + C_2 = 0; \quad (4.16)$$

$$U(x, -R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 - C_1 R + C_2 = 0; \quad (4.17)$$

$$\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 + 2C_2 = 0; \quad (4.18)$$

$$C_2 = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2; \quad (4.19)$$

$$-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2 + C_1 R = 0; \quad (4.20)$$

$$C_1 = 0. \quad (4.21)$$

Интегрируя по dx и подставляя значения граничных условий $U(x, R)=0$, $U(x, -R)=0$ имеем решение данного дифференциального уравнения в виде:

$$U(x, y) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) y^2 - \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) R^2; \quad (4.22)$$

или

$$U(x, R) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) (R^2 - y^2); \quad (4.23)$$

Затем вычислим расход жидкости через канал по следующей формуле:

$$Q = b \int_{-R}^R U(x, R) dy = -b \int_{-R}^R \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) (R^2 - y^2) dy = -\frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \int_{-R}^R (R^2 - y^2) dy; \quad (4.24)$$

$$Q = \frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \left[R^2 y - \frac{y^3}{3} \right]_{-R}^{+R} = -\frac{b}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \left[R^3 - \frac{R^3}{3} + R^3 - \frac{R^3}{3} \right]; \quad (4.25)$$

$$Q = -\frac{2bR^3}{3\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (4.26)$$

где b – высота межмембранного канала.

Рассмотрим дифференциальное уравнение для гидродинамической проницаемости с учетом электроосмотического потока (рис. 4.3):

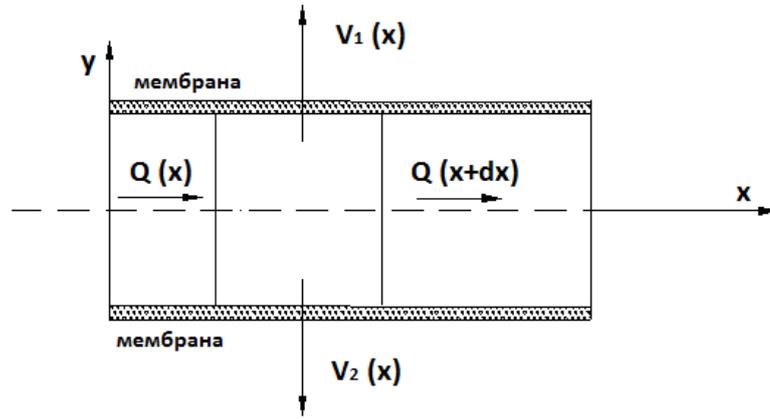


Рис. 4.3. Схема изменения расхода в межмембранном канале

$V_{p1} = J_{p1}$ - удельный поток растворителя через прианодную мембрану

$V_{p2} = J_{p2}$ - удельный поток растворителя через прикатодную мембрану

где: V_p - удельный поток растворителя за счет перепада давления до и после мембраны, которые находим по следующей формуле:

$$J_{p1,2} = k \cdot \Delta P - (\pm V_{\text{эо}1,2}), \quad (4.27)$$

где: k - коэффициент водопроницаемости; ΔP - перепад рабочего давления в межмембранном канале до и после мембраны;

$V_{\text{эо}1}$, $V_{\text{эо}2}$ - электроосмотические потоки через прианодную и прикатодную мембрану соответственно, определяем по следующим зависимостям:

$$V_{\text{эо}1} = \frac{\varepsilon \xi \zeta F_m i}{4\pi\mu\chi}; \quad (4.28)$$

$$V_{\text{эо}2} = -\frac{\varepsilon \xi \zeta F_m i}{4\pi\mu\chi}; \quad (4.29)$$

i - плотность тока; ε , μ , χ - соответственно, диэлектрическая проницаемость, динамическая вязкость и электропроводность раствора; ξ - потенциал; ζ - пористость мембраны: $\zeta = 1 - \frac{m/(\pi r^2 h)}{\rho}$, где h - толщина мембраны, ρ - истинная плотность образца мембраны.

Отсюда дифференциальное уравнение для изменения расхода в межмембранном канале с учетом электроосмотического потока:

$$Q_{x+dx} - Q_x = dQ = b \cdot (J_{p1}(x)dx + J_{p2}(x)dx). \quad (4.30)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -b \cdot (J_{p1}(x) + J_{p2}(x)). \quad (4.31)$$

Приравняв выражения для расходов (4.26) и (4.31) имеем:

$$-\frac{2bR^3}{3\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = -b \cdot (J_{p1}(x) + J_{p2}(x)). \quad (4.32)$$

Граничные условия:

$$\begin{cases} \Delta P(0) = \Delta P_n; \\ \Delta P(L) = \Delta P_k; \end{cases} \quad (4.33)$$

Затем, выразив $-\frac{3\mu}{2R^3} = a$ и $\frac{3\mu}{2R^3}(J_{p1} + J_{p2}) = \varpi$, имеем дифференциальное

уравнение для изменения давления в виде:

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial x^2} + a\Delta P + \varpi = 0 \quad (4.34)$$

Решение данного дифференциального уравнения в общем виде будет:

$$P(x) = C_1 \cdot e^{\sqrt{a}x} + C_2 \cdot e^{-\sqrt{a}x} - \frac{\varpi}{a}. \quad (4.35)$$

Ищем постоянные интегрирования C_1 и C_2

$$P(0) = P_H; \quad (4.36)$$

$$P_H = C_1 \cdot e^0 + C_2 \cdot e^0 - \frac{\varpi}{a}; \quad (4.37)$$

$$P_H = C_1 + C_2 - \frac{\varpi}{a}; \quad (4.38)$$

$$C_2 = P_H - C_1 - \frac{\varpi}{a}; \quad (4.39)$$

$$P_K = C_1 \cdot e^{\sqrt{a} \cdot L} + C_2 \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}; \quad (4.40)$$

$$P_K = C_1 \cdot e^{\sqrt{a} \cdot L} + (P_H - C_1) \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}; \quad (4.41)$$

$$P_K = C_1 \cdot e^{\sqrt{a} \cdot L} + P_H \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} - C_1 \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}; \quad (4.42)$$

$$P_K = C_1 \cdot (e^{\sqrt{a} \cdot L} - e^{-\sqrt{a} \cdot L}) + P_H \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}; \quad (4.43)$$

$$C_1 = \frac{P_K - P_H \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a} \cdot L} - e^{-\sqrt{a} \cdot L}}. \quad (4.44)$$

Далее подставляем найденный C_1 и C_2 в (4.35) и получаем выражение для расчета давления по длине канала:

$$P(x) = \frac{P_K - P_H \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a} \cdot L} - e^{-\sqrt{a} \cdot L}} \cdot e^{\sqrt{a} \cdot x} + (P_H - \frac{P_K - P_H \cdot e^{\sqrt{a} \cdot L} + \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a} \cdot L} - e^{-\sqrt{a} \cdot L}} - \frac{\varpi}{a}) \cdot e^{-\sqrt{a} \cdot x} \quad (4.45)$$

Подставив найденные значения давления в межмембранном канале в формулы для проницаемости у прианодной и прикатодной мембранах (4.45), рассчитаем значение продольной составляющей скорости потока.

Подставим найденные значения $P=f(x)$ в уравнения для определения продольной (4.27) и поперечной скоростей (4.23), обозначив $f_1(x) = \kappa \cdot (\Delta P - \left(\frac{\varepsilon \xi \mathcal{F}_m i}{4 \Pi \mu \chi} \right))$ и $f_2(x, y) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) (R^2 - y^2)$, получим следующую систему уравнений, решением которой является распределение поля концентрации вещества в межмембранном канале:

$$f_2(x, y) \frac{\partial C}{\partial x} + f_1(x) \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}; \quad (4.46)$$

$$C(0, y) = C_{\text{вх}}; \quad (4.47)$$

$$K_1 \cdot C(x, R) \cdot V(x, R) = D \frac{\partial C(x, R)}{\partial y}; \quad (4.48)$$

$$K_2 \cdot C(x, -R) \cdot f_1(x) = D \frac{\partial C(x, -R)}{\partial y}; \quad (4.49)$$

4.3. Проверка адекватности математической модели

Метод математического моделирования заключается в постановке численного эксперимента на математической модели с целью оценки различных стратегий, обеспечивающих функционирование исследуемого объекта [91-93]. Имитационная система включает в себя генератор случайных процессов, математические модели и блок анализа результата (рис. 4.4).

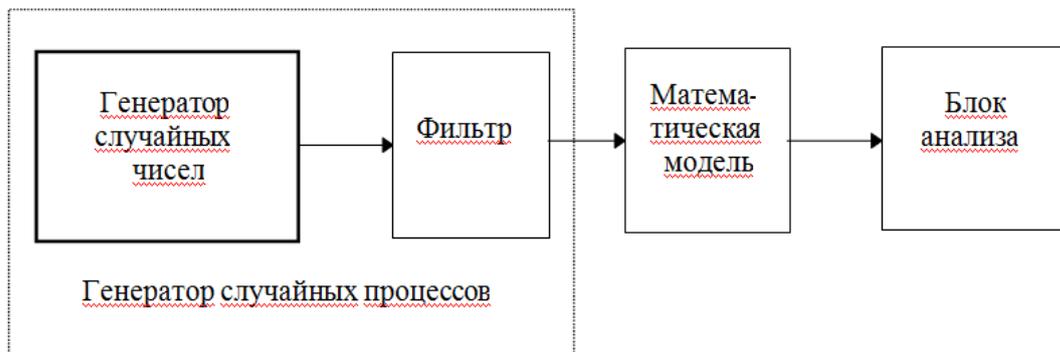


Рис.4.4 Система имитационного моделирования

Для проверки адекватности математической модели массопереноса в электробаромембранных исследованиях производили расчет изменения коэффициента задержания.

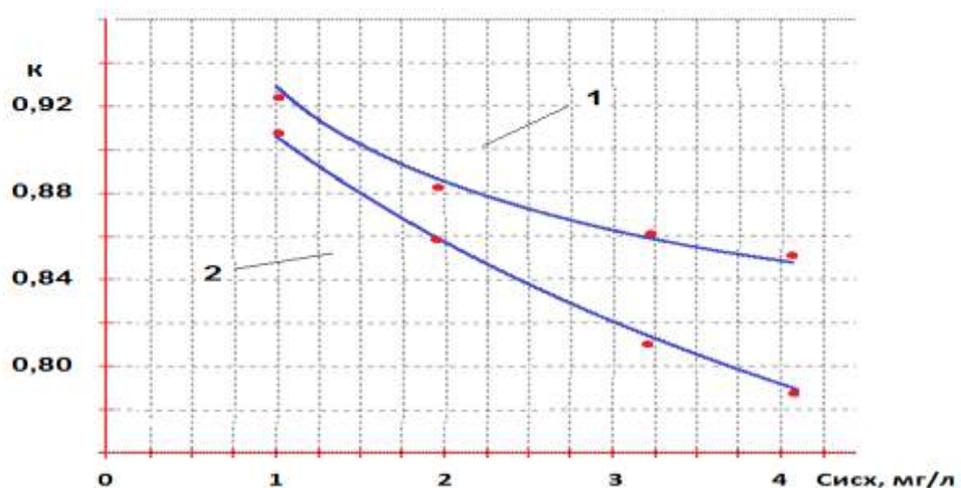


Рис. 4.5 Сравнение экспериментальных и расчетных данных по коэффициенту задержания: 1- УПМ-К, 2 – УАМ-150.

Сплошная линия – расчет, точки – эксперимент

Сравнение расчетных и экспериментальных данных производили по концентрационным зависимостям коэффициента задержания от концентрации в исходном растворе для электроультрафильтрационного разделения на водных растворах АПАВ, которые приведены на рисунке – 4.5. Проверку проводили симплекс - методом (Нелдера-Мида). Все программы разработаны в среде Borland Delphi 6.0 Enterprise на компьютере, основанном на процессоре AMD Athlon XP 1800+, 512 Мб ОЗУ под управлением Windows XP Professional (Приложение В). Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями не превышало (10%) .

4.4 ВЫВОДЫ ПО ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ

1. Уточнена математическая модель посредством учета коэффициентов (радиуса пор, коэффициента диффузионной проницаемости) для эмпирических уравнений, используемых в модели массопереноса электрофильтрационного разделения растворов, содержащих АПАВ.

2. Проведена проверка адекватности разработанной математической модели на электроультрафильтрационных аппаратах при разделении водных растворов АПАВ путем сравнения экспериментальных и расчетных концентрационных зависимостей по коэффициенту задержания.

5. ИНЖЕНЕРНАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ, КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОУЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ АППАРАТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ АПАВ

5.1. Методика расчета технологических параметров электроультрафильтрационного аппарата

При технологическом расчете мембранных установок плоскокамерного типа основным является вопрос расчета геометрических и конструктивных параметров электробаромембранных аппаратов. К ним относится эффективная (рабочая) площадь мембраны, геометрические размеры аппарата, рабочее давление в разделительном модуле [14, 15,104].

Главным элементом электроультрафильтрационного аппарата является полупроницаемая мембрана. При подборе мембран необходимо выполнять следующие условия [11, 14, 35 ,36]:

1. Полупроницаемая мембрана должна обладать максимальной удельной производительностью и коэффициентом задержания и обеспечивать выполнение требований по качеству пермеата (соответствующей санитарным нормам на техническую воду);

2. Широкий диапазон температур, так как, например, с увеличением температуры увеличивается скорость гидролиза полупроницаемых мембран и снижается срок их службы [35];

3. Работать в диапазоне высоких давлений, так как, во-первых, полупроницаемая мембрана может подвергаться сжатию, что может свести к минимуму эффект, связанный с увеличением движущей силы процесса, во-вторых, с ростом давления на поверхности активного слоя мембран может образоваться плотный осадок задерживаемых микрочастиц (эффект гелеобразования) [11];

4. Иметь повышенную химической и коррозионную стойкостью к

агрессивным промышленным растворам и обладать низкой стоимостью [36].

При расчете электробаромембранных аппаратов основываемся на модели решения задачи массопереноса, в основе которой лежат уравнения гидродинамики – Навье-Стокса, неразрывности потока и уравнения конвективной диффузии, как наиболее точно описывающей механизм процесса электробаромембранного разделения. Решение системы уравнений (4.46 - 4.49) позволяет определить концентрации растворенного вещества в пермеате ($C_{пер}$), в ретентате ($C_{рем}$), объем пермеата ($V_{пер}$) и коэффициент задержания.

В технологическом расчете электроультрафильтрационного аппарата используем уравнение взаимосвязи коэффициента задержания и удельной производительности, которое имеет следующий вид [104]:

$$J = J_0 \cdot (1 - K_{из}^{(-1/K)}), \quad (5.1)$$

где J_0 - константа проницаемости по воде для ультрафильтрационной мембраны.

Затем определяем рабочую площадь мембраны в аппарате

$$F = \frac{V}{J}. \quad (5.2)$$

Учитывая, что в рассматриваемых случаях требуемая производительность невелика, выбираем аппарат типа фильтр-пресс. Такие аппараты не имеют массивного корпуса, рассчитаны на работу при высоких давлениях, благодаря чему снижается металлоемкость и достигается относительно высокая удельная площадь мембран. Размер аппарата определяется шириной выпускаемого мембранного полотна (0,45 м – 0,9 м).

Рабочая часть площади мембраны равна общей площади за вычетом удвоенной ширины прокладочного эллипса.

Рабочая площадь одного элемента равна:

$$F_s = 2 \cdot F_m - 2((\pi \cdot d^2 / 4) + a \cdot b), \quad (5.3)$$

где a, b – длина малой и большой полуоси эллипса;

Общее число элементов в аппарате определяется по следующей формуле:

$$n = \frac{F}{F_9} \quad (5.4)$$

5.2. Методика расчета конструктивных элементов аппарата

Рабочее давление раствора внутри камер аппарата может достигать до 10 МПа, что определяет повышенные требования прочности и жесткости к несущим элементам аппарата, каковыми являются боковые крышки [14, 15, 94, 95].

Предлагаемая расчетная схема крышки (рис. 5.1), представляет собой прямоугольную в плане плиту, усиленную по краям балками постоянной жесткости, опертую по углам и нагруженную по центральной прямоугольной выемке равномерно-распределенным давлением P (МПа).

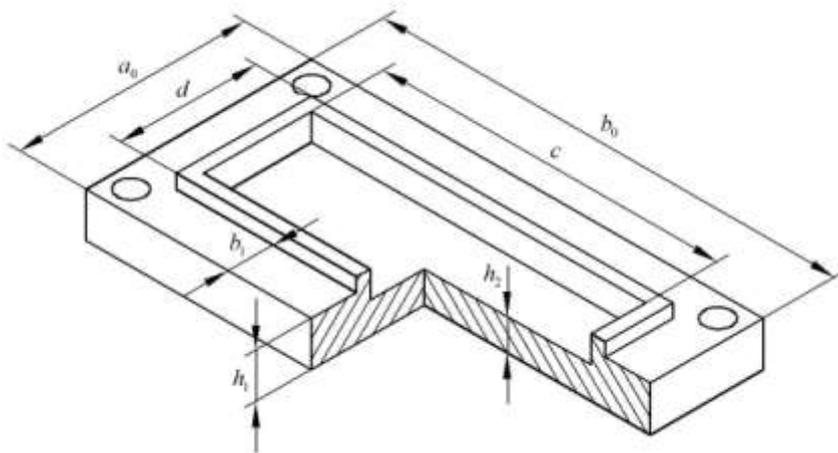


Рис.5.1. Общий вид крышки

Задача оптимизации крышки электробаромембранного аппарата формулируется следующим образом: требуется найти вектор управляемых параметров $\bar{h} = (h_1, h_2, \dots, h_n)$, который минимизирует целевую функцию, характеризующую расход материала на конструкцию (массу, объем) [96-98]:

$$M(h) = \sum_i^N M_i(h), \quad (5.5)$$

где N - число элементов подконструкции,

M - масса конструкции.

При этом должны выполняться ограничения по прочности:

$$\sigma_{\max}^{(i)} \leq [\sigma]' (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.6)$$

ограничения по жесткости:

$$f_{\max}^{(i)} \leq [f]' (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.7)$$

и ограничения на геометрические параметры:

$$h_{i\min} \leq h_i \leq h_{i\max} (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.8)$$

где $\sigma_{\max}^{(i)}$ - максимальное напряжение в i -ом элементе крышки,

$[\sigma]'$ - допускаемое напряжение,

$f_{\max}^{(i)}$ - максимальный прогиб крышки,

$[f]'$ - допустимый прогиб крышки.

В качестве параметров h_i принимаются толщины плиты и балок крышки.

Таким образом, для конструкции крышки имеем вектор управляемых параметров $\bar{h} = (h, h_1, h_2)$, который минимизирует целевую функцию массы фланца:

$$M = [2a_0b_1h_1 + 2(b_0 - 2b_1)h_2 + cdh - 4\frac{\pi d^2}{4}h_1]\rho, \quad (5.9)$$

где a_0, b_0 - размеры плиты в плане,

c, d - размеры выемки,

h - толщина плиты,

h_1, h_2 - толщины балок,

b_1 - ширина балок,

d - диаметр отверстий,

ρ - плотность материала.

Ограничения по прочности будут иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\max} &= \frac{6M_x}{h^2} \leq [\sigma]' \\ \sigma_{\max \delta_1} &= \frac{6M_{\delta_1}}{h_1^2} \leq [\sigma]' \\ \sigma_{\max \delta_2} &= \frac{6M_{\delta_2}}{h_2^2} \leq [\sigma]' \end{aligned} \right\}, \quad (5.10)$$

где $M_x = D \left[\frac{\pi}{a^2} (\delta_1 + \delta_2) \right] + \mu \frac{\pi^2}{b^2} (\delta_1 + \delta_3)$ - изгибающий момент пластины,

$M_{\delta_1} = EJ_1 \delta_2 \frac{\pi^2}{a^2}$ - изгибающий момент в первой балке,

$M_{\delta_2} = EJ_2 \delta_3 \frac{\pi^2}{b^2}$ - изгибающий момент во второй балке,

D - цилиндрическая жесткость,

E - модуль упругости материала,

J_i - момент инерции балок ($i=1, \dots, 2$),

$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ - произвольные параметры, которые находятся из условия минимума полной потенциальной энергии системы и нагрузки $\Pi = -[\iint p w dx dy - V]$, где p - давление на пластину, w - прогиб пластины, V - упругая энергия пластины и энергия изгиба балок, ограничения по жесткости:

$$\left. \begin{aligned} f_{\max} &\leq [f]' \\ f_{\max \delta_1} &\leq [f_{\delta}]' \\ f_{\max \delta_2} &\leq [f_{\delta}]' \end{aligned} \right\}. \quad (5.11)$$

Решение поставленной задачи реализуется на ПЭВМ с использованием метода барьерных функций (МБФ) [95].

Пример расчета:

Исходные данные для расчета имеют следующий вид: $a_0=130\text{мм}$; $b_0=120\text{мм}$; $a=100\text{мм}$; $b=90\text{мм}$; $[f]'=[f_{\delta}]'=0,6\text{мм}$; $[f]=[f_{\delta}]=1,35\text{мм}$; $[\sigma]'=20\text{МПа}$; $[\sigma]=45\text{МПа}$; $\mu=0,34$; $\rho=1,1 \cdot 10^{-6} \text{кг/м}^3$; материал крышки - капролон.

В качестве проектных параметров крышки принимаем: h - толщина плиты, h_1 - толщина первой балки, h_2 - толщина второй балки.

Ограничения на проектные параметры:

$$\begin{aligned} 25\text{мм} &\leq h \leq 28\text{мм}, \\ 25\text{мм} &\leq h_1 \leq 35\text{мм}, \\ 25\text{мм} &\leq h_2 \leq 35\text{мм}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Система уравнений (4.66) с учетом исходных данных и ограничений (4.68) примет вид [94]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{0.3907 \cdot 10^5}{h^3} - \frac{0.3096 \cdot 10^5}{h^3} \cdot \left[3.055 + 3.05 \cdot \left(\frac{h_2}{h} \right)^3 \right] \cdot \frac{0.223 + 0.185 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3}{0.537 + 0.727 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + 0.395 \cdot \left(\frac{h_2}{h} \right)^3 + 0.387 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + \left(\frac{h_2}{h} \right)^3} &\leq 20 \\ - \frac{0.101 \cdot 10^5}{h^3} + \frac{0.3096 \cdot 10^5}{h^3} \cdot \left[8.535 + 8.436 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 \right] \cdot \frac{0.223 + 0.185 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3}{0.537 + 0.727 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + 0.395 \cdot \left(\frac{h_2}{h} \right)^3 + 0.387 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + \left(\frac{h_2}{h} \right)^3} &\leq 20 \\ \frac{0.3096 \cdot 10^5}{h^3} \cdot \frac{0.223 + 0.185 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3}{0.537 + 0.727 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + 0.395 \cdot \left(\frac{h_2}{h} \right)^3 + 0.387 \cdot \left(\frac{h_1}{h} \right)^3 + \left(\frac{h_2}{h} \right)^3} &\leq 20 \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

В результате решения данной задачи с использованием МБФ на ПЭВМ при начальных значениях $h = 30\text{мм}$, $h_1 = 26\text{мм}$, $h_2 = 31\text{мм}$ и точности поиска $\varepsilon = 10^{-3}$ получим оптимальные проектные параметры крышки: $h_{\min} = 25\text{мм}$, $h_{1\min} = 25\text{мм}$, $h_{2\min} = 34,96\text{мм}$. При этом масса фланца $M_{\min} = 0,942\text{кг}$.

Для подтверждения инженерной методики расчета крышки было произведено исследование НДС методом конечных элементов (МКЭ). Результаты расчета по определению проектных параметров по МКЭ подтвердили достаточно точное совпадение значений геометрических параметров крышки, полученных при оптимизации по МБФ. Расхождения по геометрическим параметрам и массе не превысили 5%.

5.3 Разработка технологической схемы очистки промышленных растворов от АПАВ

Одна из причин современного экологического кризиса состоит в том, что практически вся хозяйственная и производственная деятельность человека ведут к нарушению важнейших функций почвы. Утрата почвой ее функций, деградация почвы, деградация экосистемы – события взаимосвязанные. Аналогичная ситуация наблюдается и в отношении водоемов. Загрязнение водоемов, эвтрофикация так же ведут к нарушению природного равновесия в водных экосистемах [5, 99-103].

Для уменьшения вреда, причиняемого природе и живым организмам, обитающим в воде, требуется уменьшить объем сброса сточных вод промышленных производств с увеличенным ПАВ [4].

Стоит отметить, что в промышленности имеются традиционные технологии и методы очистки сточных вод различного состава, а одним из перспективных методов очистки стоков и промышленных растворов являются мембранные методы [104-108].

Была модифицирована технологическая схема очистки сточных вод от АПАВ (рис. 5.2).

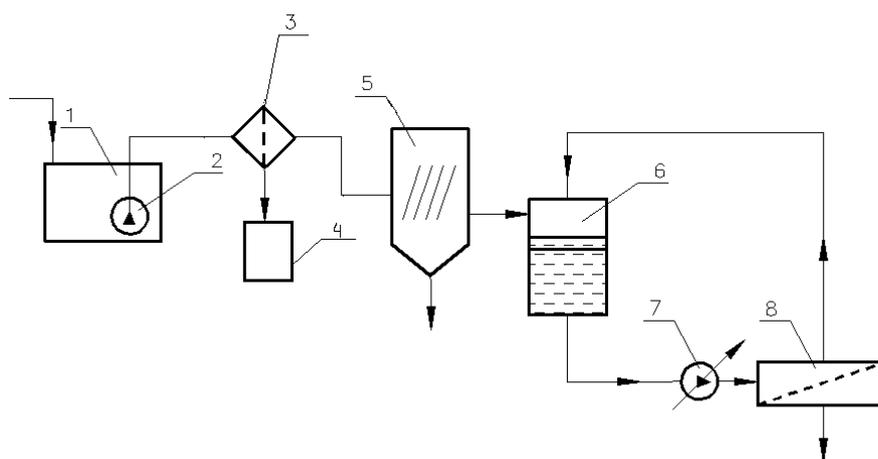


Рис. 5.2. Технологическая схема очистки сточных вод, содержащих АПАВ: 1 – исходная емкость; 2 – погружной насос; 3 – фильтр грубой очистки; 4 – шламособорник; 5 – тонкослойный отстойник; 6 – емкость с осветленной водой; 7 – насос-дозатор; 8 – электроультрафильтрационный аппарат

На рис. 5.2 показана технологическая схема очистки сточных вод, содержащих АПАВ. Данная схема включает в себя исходную емкость 1, погружной насос 2, фильтр грубой очистки 3, насос 4, тонкослойный отстойник 5, емкость с осветленной водой 6, насос 7, электроультрафильтрационный аппарат 8.

Технологическая схема очистки сточных вод, содержащих АПАВ, работает следующим образом. Из емкости 1 погружным насосом 2 сточная вода подается на фильтр грубой очистки 3. В фильтре грубой очистки основная масса осадка оседает в шламособорник (нижняя часть отстойника) 4. После фильтра грубой очистки сточная вода поступает на тонкослойный отстойник 5. Осветленная вода поступает в емкость 6 и далее насосом-дозатором 7 подается на электроультрафильтрационный аппарат, где раствор разделяется на очищенный (пермеат) и сконцентрированный (ретентант).

5.3 ВЫВОДЫ ПО ПЯТОЙ ГЛАВЕ

1. Предложена методика инженерного расчета аппарата, которая позволяет определять рабочую площадь мембран и количество элементов в электроультрафильтрационном аппарате.

2. Предложена методика по определению конструктивных параметров мембранных аппаратов, которая позволяет производить расчет электробаромембранных аппаратов и его элементов на прочность и жесткость, работающих под высоким избыточным давлением.

3. Предложена методика и программа расчета для ЭВМ (св-во о рег. № 2012616716), которая позволяют определять геометрические параметры и рабочую площадь трубчатого мембранного аппарата (Приложение Г).

4. Предложена технологическая схема для очистки промышленных растворов Кирсановского завода текстильного машиностроения, позволяющая очищать промышленные стоки и растворы. Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения составит 200 тыс. руб. в год в ценах 2014 года.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Обобщены литературные данные по существующим методам разделения растворов и определена область применения, преимущества и недостатки известных методов. Выполненный литературный обзор позволил сформулировать цель и задачи исследуемой работы.

2. Разработана конструкция ячейки и методики проведения экспериментальных исследований по определению значений радиуса пор мембран и мембранного потенциала. Предложены уравнения для расчета численных значений радиусов пор, мембранного потенциала и диффузионной проницаемости мембран.

3. Получены экспериментальные данные по радиусу пор мембран, мембранному потенциалу, коэффициенту задержания, удельному потоку растворителя и коэффициенту распределения в зависимости от концентрации раствора, давления, силы тока и типа мембраны. Получены численные значения эмпирических коэффициентов для теоретического расчета кинетических коэффициентов массопереноса в полупроницаемых мембранах для водного раствора АПАВ.

4. На основе проведенных экспериментальных исследований уточнена математическая модель массопереноса в электроультрафильтрационных аппаратах посредством учета радиуса пор мембраны и мембранного потенциала, что позволяет получать уточненные значения по концентрации веществ в пермеате и коэффициенту задержания. Проверена адекватность математической модели сравнением экспериментальных и расчетных данных по коэффициенту задержания.

5. Предложена инженерная методика и программа для ЭВМ (св-во о рег. № 2012616716), которая позволяет определять геометрические параметры и рабочую площадь трубчатого электробаромембранного аппарата.

6. Предложена методика расчета корпуса электробаромембранного аппарата на прочность и жесткость, позволяющая определить оптимальные конструктивные параметры элементов, работающих под высоким избыточным давлением. После оптимизации масса аппарата снижается на 25 %.

7. Разработана технологическая схема и предложена к внедрению на ОАО «Кирсановский завод текстильного машиностроения» с ожидаемым эколого-экономическим эффектом в 200 тыс. руб. Схема модифицирована включением в нее электроультрафильтрационного аппарата, позволяющего очищать стоки до ПДК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Ю.И.Турского, И.В.Филиппова. -Л. : Химия, 1967.- 331 с.
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа:уч. пособие. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 592 с.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев : Наукова думка, 1978. - 176 с.
4. Грищенко А.С., Гущина Л.И. Методы очистки сточных вод от ПАВ. - М. : ЦНИИЭНЕФТЕХИМ, 1984. - 48 с.
5. Горелов И.С. Новый способ очистки хромсодержащих сточных вод с использованием методов электрокоагуляции и ультрафильтрации / И.С.Горелов, Г.Н.Данилова, В.В.Котов, О.В. Галуско, Д.Б.Кустов // Сб. тр. ин-та ГИПРОНИИАВИАПРОМ. – 1988. – Вып. 30. – С.51-58.
6. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ - М : Химия,1975. - 144 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.:Химия, 2001. 624 с.
8. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007, 280 с.
9. Norman N Li. Advanced Membrane Technology and Applications. Wiley-Interscience: 2008. P. 994.
10. М. Т. Брик. Энциклопедия мембран в двух томах. "Киево-Могилёвская академия" 2005 год - 660 стр.
11. Духин С.С. Обратный осмос и диэлектрические свойства мембран. / Духин С.С., Чураев Н.В., Ярошук А.Э. / Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, № 4. – С. 291 – 301.

12. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.
13. Десятов А. В, Баранов А. Е, Баранов Е. А, Какуркин Н. Н, Асеев А. В., под редакцией Коротеев А. С. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды.- М.:Химия, 2008 - 240с.
14. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. / Дытнерский Ю.И. – М.: Химия, 1986.- 272 с. (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии).
15. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. / Дытнерский Ю.И. – М.: Химия, 1978.- 352 с.
16. Заболоцкий В.И., Березина Н.П, Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // РЖ Мембраны. – М., 1999, с.4-27.
17. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
18. Брык, М.Т. Ультрафильтрация /М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев.: Наукова думка, 1989. – 288 с.
19. Ostra J.R., Wejenberg D.S. Aufbereitung von abwässern mittels umkerosmose und ultrafiltration / Technische mitteilungen. – 1985. – V. 78. – № 12. – P. 608-615.
20. Электрофорез лекарственных веществ. Улащик В.С Учебное пособие. Издательство: Белорусская наука.Минск-2010. 404 с. ISBN: 978-985-08-1123-3
21. Reactivity of Organic Molecules at Single-Crystal Surfaces of Pt. Electrosorption and Surface Reactivity, Molecules, Investigations. В. Pierozynski. ISBN 978-3-6391-9465-4. Изд.:Книга по требованию. 2010. 192 с.
22. Т. Брок. Мембранная фильтрация. М.:Мир, 1987. 646 с.
23. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 336 с.
24. Л.Г.Колзунова. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы. Вестник ДВО РАН. Владивосток – 2006. №5.С.72-74.

25. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // РЖ Мембраны. – М., 1999, с.4-27.
26. Духин С.С. Обратный осмос и диэлектрические свойства мембран. / Духин С.С., Чураев Н.В., Ярощук А.Э. / Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6, № 4. – С. 291 – 301.
27. Enrico Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Volume 11 (Membrane Science and Technology). Elsevier Science: 2005. P. 316.
28. В.И. Федоренко Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации. Химико-фармацевтический журнал, том 37, №3, 2003, с. 49-52.
29. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С. Исследование процесса отделения пива от суспензии избыточных дрожжей на установке с тангенциально-поточной микрофльтрацией // Вестник Воронежской государственной технологической академии. Научно-теоретический журнал - 2010. - № 1. - С. 38-41.
30. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Торопцев В.В., Попов Д.С. Разработка ультразвукового мембранного аппарата для разделения жидких пищевых сред // Хранение и переработка сельхозсырья – 2012. - № 3 – С. 23-24.
31. Полянский К.К., Титов С.В. Ультрафльтрация флотированной сыворотки// Молочная промышленность, 2011. – № 5 – 37-38 с.
32. Пилат Б.В. Основы электродиализа. – М.: Авалон, 2004. – 456 с.
33. Н.П. Березина. Синтетические ионообменные мембраны. Соросовский образовательный журнал, том 6, №9, 2000, с. 37-42. С.-Т. Хванг, К. Каммермейер Мембранные процессы разделения. М., Химия, 1981. – 464 с.
34. С.-Т. Хванг, К. Каммермейер Мембранные процессы разделения. М., Химия, 1981. – 464 с.

35. Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны // Крит. технологии. Мембраны. 2005. № 3. С. 11–16.
36. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Попов Д.С. Ультразвуковой мембранный элемент для отделения жидкой фракции от пивных дрожжей // Техника и оборудование для села.- 2009.- №3.- С. 30-31.
37. Кестинг, Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р.Е. Кестинг.– М.: Химия, 1991. – 336 с
38. Колзунова Л.Г., Бабкин В.А., Медведева Е.Н., Золотарь Р.Н., Сергиенко В.И., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. Ультрафильтрация экстрактов арабиногалактана, выделенных из древесины лиственницы сибирской // Материалы Всерос. конф. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». Барнаул, 21–22 апреля 2005. 2005. Т. 2. С. 610–615.
39. J.J. Krol Monopolar and bipolar ion exchange membranes. Mass Transport Limitations. Enschede, The Netherlands, 1997.
40. Enrico Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Volume 11 (Membrane Science and Technology). Elsevier Science: 2005. P. 316.
41. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Попов Д.С. Разработка мембранного аппарата с пониженным уровнем концентрационной поляризации для регенерации пива из дрожжевого осадка в пивоваренной промышленности Ж.: Техника машиностроения.- 2009.- №3.- С. 42-44.
42. Колзунова Л.Г., Гребень В.П., Супонина А.П. Определение радиуса пор электросинтезированных ультра-фильтрационных мембран по их электросопротивлению // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 12. С. 1452–1461.
43. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Попов Д.С. Разработка ультразвукового мембранного модуля для разделения жидких пищевых сред // Хранение и переработка сельхозсырья – 2012. - № 4. – С. 62.
44. Колзунова Л.Г., Супонина А.П. Свойства ультрафильтрационных мембран, синтезированных методом электрохимического инициирования

полимеризации мономеров // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, вып. 9. С. 1466–1472.

45. Полянский К.К., Ключников А.И., Пономарев А.Н. Пилотные установки мембраной фильтрации в процессах переработки молочного сырья// Сыроделие и маслоделие, 2014. – №4 – С. 32 -33

46. Поликарпов В.М., Лазарев С.И., Вязовов С.А., Головин Ю.М., Быстрицкий В.С. Экспериментальное исследование пористой структуры обратноосмотических композиционных мембран методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж – 2010. Т. 12, № 4. С. 382-385.

47. Накагаки, М. Физическая химия мембран /М. Накагаки; пер. с япон. – М.: Мир, 1988. – 255 с.

48. Электрофорез лекарственных веществ. Улащик В.С. Учебное пособие. Издательство: Белорусская наука. Минск-2010. 404 с. ISBN: 978-985-08-1123-3

49. Березина Н.П. Электрохимия мембранных систем // Учебное пособие, Краснодар. Кубан. гос. ун-т, 2009. 137 с.

50. Методы электробаромембранного разделения растворов: учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с. – 100 экз. – ISBN 5-8265-0579-6 (978-5-8265-0579-3).

51. Мартынов, Г.А. К теории мембранного разделения растворов. I. Постановка задачи и решение уравнений переноса /Г.А. Мартынов, В.М. Старов, Н.В. Чураев.- Коллоидный журнал, 1980. – Т. 42, № 3. – С. 489-499.

52. Гринчик, Н.Н. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах /Н.Н. Гринчук. – Минск: Изд-во АНК «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова», 1991. – 252 с.

53. Коновалов, В.И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессах электродиализа /В.И. Коновалов, В.Б. Коробов.- ЖПХ, 1989. – № 9. – С. 1975-1982.

54. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
55. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
56. Чалых, А.Е. Современные представления о диффузии в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.Б. Злобин. – М. : Успехи химии, 1988. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 903 – 928.
57. Перис, Агилар, Х. Явление переноса через мембрану / Х. Перис Агилар ; пер. с англ. – 1985. – 34 с.
58. Н. Strathmann Ion-Exchange Membrane Separation Processes (Membrane Science and Technology, Volume 9). Elsevier Science: 2003. P. 360.
59. Вендельштейн Б.Ю. Исследование разрезов нефтяных и газовых скважин методом собственных потенциалов. М. 1966. 206 с.
60. Васильева В.И. Концентрационные поля и явление переноса в электромембранных процессах: Дис. ... док. Хим. наук. – Воронеж, 2008. 475 с.
61. Оценка продолжительности работы ультрафильтрационной мембраны при концентрировании подсырной сыворотки /Богомоллов В.Ю., Кочетов В.И., Лазарев С.И., Вязовов С.А., Полянский К.К. // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2014. № 4. С. 69-71.
62. Баромембранная очистка сточных вод от продуктов сыроделия /Богомоллов В.Ю., Лазарев С.И., Головин Ю.М., Полянский К.К.// Сыроделие и маслоделие. 2013. № 6. С. 24-26.
63. Слесаренко, В.Н. Опреснение морской воды/В.Н. Слесаренко. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 278 с.
64. Пат. РФ 1560280. Способ получения полупроницаемых мембран / Коварский Н.Я., Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю. 1990. Бюл. № 16.
65. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 650 с.

66. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2: Учебник для ун-тов. М:МГУ, 1960. 532 с.
67. Рейтлинг, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлинг. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
68. Лазарев С.И. Исследование сорбционных и электрохимических характеристик обратноосмотических полупроницаемых мембран./ Головин Ю.М., Мицул И.П., Никитенков Д.О., Поликарпов В.М., Хорохорина И.В., Холодилин В.Н.// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. Вып. 3.
69. Влияние концентрации раствора электролитов и температуры на проницаемость и селективность обратноосмотических мембран / Н.И. Прохоренко [и др]. // Химия и технология воды. – 1989. – № 4. – С. 315 – 318.
70. Лазарев С.И. Научные основы электрохимических и баромембранных методов очистки, выделения и получения органических веществ из промышленных стоков: Дис. ... док. техн. наук. – Тамбов, 2001. 543 с.
71. Данилова Г.Н. Сорбционно-мембранное извлечение ионов тяжелых металлов из сточных вод / Г.Н. Данилова, В.В. Котов, И.С. Горелов// Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2004. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 226-232.
72. Мембранный метод концентрирования отходов на Бондарском сыродельном заводе /Лазарев С.И., Богомолов В.Ю., Полянский К.К.// Сыроделие и маслоделие. 2014. № 4. С. 34-36.
73. Чураев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в капиллярно-пористых телах -М.: Химия- 1990.
74. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. / М. Мулдер // М.: Мир, 1999. – 513 с.
75. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. 2: Учебник для ун-тов. М:МГУ, 1960. 532 с.

76. Свергун Д. И. Рентгеновское и нейтронно-малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
77. Лазарев К.С. Электробаромембранная очистка водно-органических растворов производства каптакса. / К.С. Лазарев, С.В. Ковалев, В.Л. Головашин, Е.Ю. Кондракова, Е.С. Бакунин // Вестник ТГУ. – 2010. – Т. 17. Вып. 2. – С. 691 – 693.
78. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Попов Д.С. Экспериментальная установка для концентрирования пивных избыточных дрожжей // Вестник Воронежской государственной технологической академии. Научно-теоретический журнал - 2009. - № 1. - С. 53-56.
79. Чепеняк П.А. Кинетика электрохимической мембранной очистки фосфатсодержащих сточных вод: Дис. ..канд. тех. Наук. – Тамбов 2011. – 168 с.
80. Лазарев К.С. Электрохимическая гиперфильтрационная очистка сточных вод от реагентов производства химикатов-добавок: Дис. ..канд. тех. Наук. – Тамбов 2012. – 223 с.
81. Полянский К.К., Ключников А.И., Пономарев А.Н. Анализ концентрационной поляризации в процессе микрофильтрации пива // Вестник ТГУ, 2012. – Т.17, вып. 2 – С. 1-4.
82. Дьяконов Г.С. Описание фазовых переходов на основе интегральных уравнений для частных функций распределения. (однокомпонентные системы) [Текст] / Г.С. Дьяконов, А.В. Клинов, С.Г. Дьяконов // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. - №3. – С. 432-438.
83. Березина, Н.П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н.П. Березина, Н.П. Гнусин, О.А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 9. – С. 1098 – 1104.
84. Krack, R. Chemical aspects of membrane cleaning. / R. Krack // Dan. Dairy and Food Ind.-Worldwide. 2002. – № 13, – С. 70–71.
85. Горбачев С.А. Кинетика электромембранного разделения сульфатсодержащих растворов: Дис. ..канд. тех. наук. – Тамбов 2006. – 198с.

86. Ion-exchange membranes: Fundamentals and Applications / Y. Tanaka. – Amsterdam : Elsevier, 2007. – 531 p.

87. Computer simulation of membrane separation processes. R.E. Lebrun, C.R. Bouchard, A.L. Rollin, T. Matsuura, Sourirajan // Chem. Eng. Sci. - 1989. - 44, №2. С. 366-375

88. Evangelista T. Improved graphical-analytical method for the design of reverse-osmosis plants // Ind. and Eng. Chem. Process Pess. and Dev. - 1986. №2. С. 366-375.

89. Котельникова В.И. (Хорохорина И.В.) Экспериментальные и теоретические исследования структуры поверхности полупроницаемых обратноосмотических мембран методом рентгеновского рассеивания. / Быстрицкий В.С., Головин Ю.М., Холодилин В.Н., Лазарев С.И., Поликарпов В.М. // Вестник ТГУ. - 2012, Вып. 4. – С.

90. Патент № 2261753 РФ. В01D61/44. Способ электрохимического получения из растворов солей твердых малорастворимых кислот, оснований и карбоната кальция, выпадающих в осадок при сдвиге значений рН растворов. Бюл. № 28. 2005. Жак Б., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Шельдешов Н.В., Литвинов С.Л., Шадрина М.В.

91. Ключников А.И., Полянский К.К. Математическое описание процесса микрофльтрации в проточном мембранном модуле //Физико-химические основы ионнообменных и хроматографических процессов, 2014. – С.140-143.

92. Анашкин И.П. Молекулярно-статистическое моделирование процесса первапорации [Текст] / И. П. Анашкин, А.В. Клинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. Т. 16. - №19. – С. 7-13.

93. Анашкин И.П. Влияние межмолекулярного взаимодействия компонентов разделяемой смеси с мембраной на процесс первапорации [Текст] / И. П. Анашкин, А.В. Клинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. Т. 16. - №22. – С. 10-12.

94. Тимошенко С.П., Войновский-Кригер С. Пластинки и оболочки. Изд-во физико-математической литературы. М. 1963, -636с.
95. Степанов Р.Д. Шленский О.Ф. Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. М.: Машиностроение, 1981. – 136с.
96. Кочетов В.И. Сравнительный анализ исследования напряженно-деформированного состояния в элементах конструкции электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа / Попов В.Ю., Котельникова И.В., Лазарев С.И.// Вестник ТГУ, Тамбов: 2011. С.255-257
97. Чепеняк П.А. Кинетика электрохимической мембранной очистки фосфатсодержащих сточных вод: Дис. канд. тех. наук. –Тамбов, 2011. –162с.
98. Лазарев, С.И. Значение селективности в процессе обратноосмотического разделения/ С.И. Лазарев, В.Б. Коробов// III науч. конф. ТГТУ: тез. докл. – Тамбов, 1996.- С.98.
99. Поляков С.В., Волгин В.Д., Максимов Е.Д., Синяк Ю.Е. Расчет концентрационной поляризации в аппаратах обратного осмоса с плоскокамерным фильтрующим элементом // Химия и технология воды. –1982. – Т.4, № 4. с. 299-304.
100. Лазарев К.С. Методика расчета электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа для очистки сточных вод/ С.В. Ковалев, К.С.Лазарев// Техногенная и природная безопасность: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции – Саратов: Издательство “ КУБиК”, 2013 – С.143--145.
101. Технологические процессы с применением мембран / Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян ; пер. с англ.; под ред. Р.Е.Лейси и С. Леба. – М. : Мир, 1979. – 372 с.
102. Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование: в 5 т. Т. 2: Механические и гидромеханические процессы / Д.А. Баранов, В.Н. Блиничев, А.В. Вязьмин и др.; под ред. А.М. Кутепова. – М.: Логос, 2002. – 600 с.

103. Влияние молекулярно-кинетических свойств водных растворов неэлектролитов на селективность обратноосмотических мембран / Н.Н. Кулов и [др.] // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, № 6. – С. 1430 – 1432.

104. Лазарев К.С. Проектирование и расчет электробаромембранных аппаратов плоскокамерного типа для очистки промышленных стоков. /Лазарев К.С., Ковалев С.В., Лазарев С.И., Кочетов В.И. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2013. - № 5. – С. 5 – 9.

105. Стрельцова О.О. Фізико-хімічні основи процесу флотаційного виділення іоногенних поверхнево-активних речовин із водних розчинів та стічних вод. - Одеса: Астропринт, 1997. -140 с.

106. Данилова Г.Н. Лабораторная ультрафильтрационная установка для разделения дисперсных систем / Г.Н. Данилова, В.В. Котов, И.С. Горелов// Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2006. – Т.6. – Вып. 4. – С. 619-624.

107. Кретов И.Т., Шахов С.В., Потапов А.И., Попов Е.С., Попов Д.С. Оценка целостности технологической системы комплексной переработки отходов пивоваренного производства // Безопасность жизнедеятельности. Научно-теоретический журнал - 2010. - № 4. - С. 7-9.

108. Полянский К.К., Ключников В.И., Пономарев А.Н. Мембранные системы и инжиниринг при переработке молочного сырья// Молочная промышленность, 2012. – №4 – С. 71-72.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (ПНД Ф 14.1:2:4.15-95)

Фотометрический метод определения массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ основан на образовании окрашенного соединения, экстрагируемого хлороформом, при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим. Оптическую плотность измеряют при длине волны 650 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 30 мм.

При подготовке к выполнению измерений были проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

1. Подготовка прибора к работе

Подготовку спектрофотометра или фотоэлектродиметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

2. Приготовление вспомогательных растворов

2.1. Приготовление нейтрального раствора метиленового синего

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 куб. дм, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранят в таре из темного стекла не более 6 месяцев.

2.2. Приготовление кислого раствора метиленового синего

На аналитических весах взвешивают 0,35 г метиленового синего, навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1 куб. дм, растворяют в дистиллированной воде (примерно 0,5 куб. дм), добавляют 6,5 куб. см концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки

дистиллированной водой. Хранят в таре из темного стекла не более 6 месяцев.

2.3. Приготовление фосфатного буферного раствора

На аналитических весах взвешивают 16,3308 г калия фосфорнокислого однозамещенного и растворяют в 1200 куб. см дистиллированной воды.

На аналитических весах взвешивают 5,04 г гидроксида натрия, растворяют в 630 куб. см дистиллированной воды. Оба раствора смешивают.

Срок хранения 3 месяца.

3. Приготовление градуировочных растворов АПАВ

3.1. Приготовление из ГСО основного градуировочного раствора с массовой концентрацией АПАВ 0,1 мг/куб. см.

4. Приготовление градуировочных растворов АПАВ из додецилсульфата натрия

4.1. Приготовление основного градуировочного раствора АПАВ (анионоактивных) с массовой концентрацией 0,1 мг/куб. см

На аналитических весах взвешивают 0,100 г лаурилсульфата натрия. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 1000 куб. см, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 1 куб. см хлороформа. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 куб. см.

1 куб. см раствора содержит 0,5 мг лаурилсульфата натрия.

Раствор хранят при температуре 3 - 5 °С в течение месяца в склянке с притертой пробкой.

4.2. Приготовление рабочего градуировочного раствора АПАВ с массовой концентрацией 0,001 мг/куб. см

Пипеткой отбирают 5 куб. см основного градуировочного раствора АПАВ, помещают в мерную колбу вместимостью 500 куб. см и доводят дистиллированной водой до метки.

1 куб. см раствора содержит 0,001 мг лаурилсульфата натрия.

Раствор готовят непосредственно перед проведением измерений.

5. Приготовление рабочего раствора АПАВ с массовой концентрацией 0,001 мг/куб. см

Пипеткой отбирают 5 куб. см основного раствора АПАВ, помещают в мерную колбу вместимостью 500 куб. см и доводят дистиллированной водой до метки.

1 куб. см раствора содержит 0,001 мг лаурилсульфата натрия.

Раствор готовят непосредственно перед проведением анализа.

6. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией АПАВ 0,01 - 0,25 мг/куб. см.

7. Ход анализа

100 куб. см пробы или меньший ее объем, содержащий 0,01 - 0,25 мг/куб. см АПАВ, доведенный до 100 куб. см дистиллированной водой, помещают в делительную воронку вместимостью 250 куб. см, прибавляют 10 куб. см фосфатного буферного (рН = 10) раствора, 5 куб. см раствора метиленового синего (нейтрального). Содержимое воронки перемешивают и оставляют на 15 мин. Затем добавляют 8 куб. см хлороформа, смесь энергично встряхивают в течение 1 мин. и дают постоять 1 мин. до полного разделения слоев. Затем сливают хлороформный экстракт в такую же делительную воронку, в которую предварительно наливают 110 куб. см дистиллированной воды и 5 куб. см кислого раствора метиленового синего. В первую воронку добавляют 5 куб. см хлороформа, взбалтывают в течение 1 мин. и хлороформный экстракт также сливают во вторую делительную воронку. Третью экстракцию проводят аналогичным способом с 4 куб. см хлороформа. Затем содержимое второй воронки встряхивают в течение 1 мин. и оставляют до разделения слоев. Экстракт сливают в пробирку через воронку с кусочком ваты для отделения мути и измеряют оптическую плотность при длине волны $\lambda = 650$ нм (красный светофильтр) в кюветах с толщиной оптического слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

Массовую концентрацию АПАВ, X (мг/куб. дм) в пробах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 100}{V}$$

где:

a - массовая концентрация анионных поверхностно-активных веществ, найденная по градуировочному графику, мг/куб. дм;

100 - объем, до которого доводится проба, куб. см;

V - объем пробы, взятый для анализа, куб. см.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 1 – Величины радиусов инерции R_{gk} и радиусов пор r_k

| Мембрана | t, с | imp/s | s (вектор рассеяния) | $\varepsilon \cdot 10^{-2}$, рад | ln(imp/s) |
|----------|------|---------|-------------------------|-----------------------------------|-----------|
| ЕСРА | 6 | 8923,1 | 1,47 | 0,16732 | 9,0964 |
| | 7 | 6054,53 | 1,715 | 0,23426 | 8,70856 |
| | 8 | 4844,53 | 1,96 | 0,29226 | 8,48561 |
| | 9 | 4129,9 | 2,205 | 0,34341 | 8,32601 |
| | 10 | 3651,5 | 2,45 | 0,38917 | 8,20289 |
| | 11 | 3283,63 | 2,695 | 0,43056 | 8,0967 |
| | 12 | 2963,03 | 2,94 | 0,46835 | 7,99397 |
| | 13 | 2640,33 | 3,185 | 0,50311 | 7,87866 |
| | 14 | 2361,27 | 3,43 | 0,53529 | 7,76695 |
| | 15 | 2154,77 | 3,675 | 0,56526 | 7,67544 |
| | 16 | 1914,5 | 3,92 | 0,59329 | 7,55721 |
| | 17 | 1688,7 | 4,165 | 0,61962 | 7,43171 |
| | 18 | 1503,9 | 4,41 | 0,64444 | 7,31582 |
| | 19 | 1330,53 | 4,655 | 0,66792 | 7,19333 |
| | 20 | 1171,93 | 4,9 | 0,6902 | 7,06641 |
| | 22 | 883,1 | 5,39 | 0,73159 | 6,78344 |
| | 24 | 697,27 | 5,88 | 0,76938 | 6,54717 |
| | 26 | 553,43 | 6,37 | 0,80414 | 6,31614 |
| | 28 | 442,97 | 6,86 | 0,83632 | 6,0935 |
| | 30 | 349,43 | 7,35 | 0,86629 | 5,8563 |
| | 32 | 289,73 | 7,84 | 0,89432 | 5,66895 |
| | 34 | 234,4 | 8,33 | 0,92065 | 5,45703 |
| | 36 | 191,17 | 8,82 | 0,94547 | 5,25316 |
| | 38 | 153,97 | 9,31 | 0,96895 | 5,03676 |
| | 40 | 124,73 | 9,8 | 0,99123 | 4,82615 |
| | 45 | 77,2 | 11,025 | 1,04238 | 4,3464 |
| | 50 | 47,87 | 12,25 | 1,08814 | 3,86849 |
| | 55 | 30,7 | 13,475 | 1,12953 | 3,42426 |
| | 60 | 19,03 | 14,7 | 1,16732 | 2,94602 |
| | 65 | 13,7 | 15,925 | 1,20208 | 2,6174 |
| | 70 | 9,5 | 17,15 | 1,23426 | 2,25129 |
| | 75 | 8,7 | 18,375 | 1,26423 | 2,16332 |
| | 80 | 5,5 | 19,6 | 1,29226 | 1,70475 |
| | 85 | 4,3 | 20,825 | 1,31859 | 1,45862 |
| 90 | 4,17 | 22,05 | 1,34341 | 1,42792 | |
| 95 | 3,6 | 23,275 | 1,36689 | 1,28093 | |
| 100 | 3,33 | 24,5 | 1,38917 | 1,20297 | |
| 105 | 2,7 | 25,725 | 1,41036 | 0,99325 | |
| 110 | 2,6 | 26,95 | 1,43056 | 0,95551 | |
| 115 | 2,53 | 28,175 | 1,44986 | 0,92822 | |
| 120 | 2,77 | 29,4 | 1,46835 | 1,01885 | |
| 130 | 2 | 31,85 | 1,50311 | 0,69315 | |
| 140 | 2,33 | 34,3 | 1,53529 | 0,84587 | |

Продолжение табл. 1

| | | | | | |
|---------|----------|----------|---------|---------|---------|
| | 160 | 2,27 | 39,2 | 1,59329 | 0,81978 |
| | 170 | 2,27 | 41,65 | 1,61962 | 0,81978 |
| | 180 | 2,1 | 44,1 | 1,64444 | 0,74194 |
| | 190 | 1,8 | 46,55 | 1,66792 | 0,58779 |
| | 200 | 2,07 | 49 | 1,6902 | 0,72755 |
| | 210 | 1,87 | 51,45 | 1,71139 | 0,62594 |
| | 220 | 1,63 | 53,9 | 1,73159 | 0,48858 |
| | 230 | 1,53 | 56,35 | 1,75089 | 0,42527 |
| | 240 | 1,83 | 58,8 | 1,76938 | 0,60432 |
| | 250 | 1,83 | 61,25 | 1,78711 | 0,60432 |
| | 260 | 1,73 | 63,7 | 1,80414 | 0,54812 |
| | 270 | 1,8 | 66,15 | 1,82053 | 0,58779 |
| | 280 | 1,5 | 68,6 | 1,83632 | 0,40547 |
| | 290 | 1,83 | 71,05 | 1,85156 | 0,60432 |
| | 300 | 1,6 | 73,5 | 1,86629 | 0,47 |
| | 310 | 1,9 | 75,95 | 1,88053 | 0,64185 |
| | 320 | 1,93 | 78,4 | 1,89432 | 0,65752 |
| | 330 | 2,07 | 80,85 | 1,90768 | 0,72755 |
| | 340 | 1,97 | 83,3 | 1,92065 | 0,67803 |
| | 350 | 1,77 | 85,75 | 1,93323 | 0,57098 |
| | 360 | 2,3 | 88,2 | 1,94547 | 0,83291 |
| МГА-95К | 6 | 7779,24 | 1,423 | 0,14326 | 8,0932 |
| | 7 | 7353,063 | 1,624 | 0,21424 | 7,99821 |
| | 8 | 6938,89 | 1,713 | 0,27554 | 7,84984 |
| | 9 | 6536,723 | 2,163 | 0,31765 | 7,82601 |
| | 10 | 5768,403 | 2,301 | 0,3634 | 7,70289 |
| | 11 | 5402,25 | 2,432 | 0,43056 | 7,7967 |
| | 12 | 5048,103 | 2,752 | 0,4573 | 7,6867 |
| | 13 | 4705,96 | 3,02 | 0,50311 | 7,69266 |
| | 14 | 4375,823 | 3,265 | 0,53529 | 7,5295 |
| | 15 | 4057,69 | 3,652 | 0,5326 | 7,57224 |
| | 16 | 3751,323 | 3,713 | 0,5742 | 7,4421 |
| | 17 | 3457,44 | 4,062 | 0,61962 | 7,3245 |
| | 18 | 3275,323 | 4,276 | 0,64765 | 7,30432 |
| | 19 | 2905,21 | 4,426 | 0,66792 | 7,2446 |
| | 20 | 2647,103 | 4,731 | 0,6436 | 7,06641 |
| | 22 | 2401 | 5,174 | 0,71751 | 6,78344 |
| | 24 | 2166,903 | 5,631 | 0,74238 | 6,5233 |
| | 26 | 1944,81 | 6,284 | 0,80814 | 6,2313 |
| | 28 | 1734,723 | 6,693 | 0,82132 | 6,13421 |
| | 30 | 1536,64 | 7,35 | 0,86629 | 5,8563 |
| | 32 | 1350,563 | 7,84 | 0,89432 | 5,7369 |
| | 34 | 1176,49 | 8,182 | 0,92645 | 5,45703 |
| | 36 | 1014,423 | 8,627 | 0,94547 | 5,18764 |
| 38 | 864,36 | 9,172 | 0,94695 | 5,03665 | |
| 40 | 793,83 | 9,462 | 0,99123 | 4,82615 | |
| 45 | 726,3025 | 10,862 | 1,07538 | 4,2864 | |

| | | | | |
|-----|----------|--------|---------|----------|
| 55 | 600,25 | 13,263 | 1,1113 | 3,42435 |
| 60 | 541,726 | 14,321 | 1,12232 | 2,85302 |
| 65 | 486,324 | 15,734 | 1,2036 | 2,6174 |
| 70 | 433,9821 | 17,017 | 1,21181 | 2,25729 |
| 75 | 384,9872 | 18,123 | 1,1769 | 2,14732 |
| 80 | 337,2837 | 19,421 | 1,2531 | 1,554375 |
| 85 | 294,8264 | 20,642 | 1,29651 | 1,42132 |
| 90 | 253,928 | 22,052 | 1,30433 | 1,42792 |
| 95 | 216,8373 | 23,275 | 1,31552 | 1,23243 |
| 100 | 181,827 | 24,542 | 1,3256 | 1,20297 |
| 105 | 150,238 | 25,725 | 1,4002 | 0,99325 |
| 110 | 121,243 | 26,951 | 1,41767 | 0,98487 |
| 115 | 96,6253 | 28,175 | 1,43545 | 0,92234 |
| 120 | 86,8 | 29,402 | 1,45021 | 1,01885 |
| 130 | 77,82364 | 31,851 | 1,48567 | 0,54215 |
| 140 | 69,4532 | 34,305 | 1,51340 | 0,88701 |
| 150 | 61,7 | 36,751 | 1,54632 | 0,62594 |
| 160 | 54,5342 | 39,032 | 1,5794 | 0,65343 |
| 170 | 47,837 | 41,463 | 1,6004 | 0,81758 |
| 180 | 40,125 | 44,143 | 1,64043 | 0,72194 |
| 190 | 34,635 | 46,213 | 1,64562 | 0,58779 |
| 200 | 29,632 | 49,065 | 1,67453 | 0,64560 |
| 210 | 24,72 | 51,451 | 1,71139 | 0,61794 |
| 220 | 21,627 | 53,942 | 1,73159 | 0,48858 |
| 230 | 19,023 | 56,332 | 1,75123 | 0,42527 |
| 240 | 17,0293 | 58,801 | 1,76938 | 0,58643 |
| 250 | 15,22 | 61,252 | 1,76429 | 0,60432 |
| 260 | 13,594 | 63,765 | 1,80432 | 0,54812 |
| 270 | 11,734 | 66,075 | 1,82053 | 0,58779 |
| 280 | 10,823 | 68,621 | 1,8246 | 0,48647 |
| 290 | 8,9283 | 71,053 | 1,8356 | 0,60432 |
| 300 | 7,0546 | 73,321 | 1,8425 | 0,47432 |
| 310 | 6,3865 | 75,543 | 1,8642 | 0,53285 |
| 320 | 4,9823 | 78,053 | 1,8742 | 0,66452 |
| 330 | 3,863 | 80,543 | 1,90021 | 0,632155 |
| 340 | 2,9743 | 83,321 | 1,90864 | 0,65303 |
| 350 | 2,0524 | 85,347 | 1,9164 | 0,57098 |
| 360 | 1,3298 | 88,763 | 1,9763 | 0,54291 |

Таблица 2 – Экспериментальные значения мембранного потенциала в зависимости от времени

| № точки | t, с | φ , В | № точки | t, с | φ , В |
|---------|------|---------------|---------|------|---------------|
| 1 | 0,5 | 0,14382 | 44 | 22 | 0,14371 |
| 2 | 1 | 0,14352 | 45 | 22,5 | 0,14386 |
| 3 | 1,5 | 0,14328 | 46 | 23 | 0,14395 |
| 4 | 2 | 0,14320 | 47 | 23,5 | 0,14396 |
| 5 | 2,5 | 0,14299 | 48 | 24 | 0,14398 |
| 6 | 3 | 0,14295 | 49 | 24,5 | 0,14389 |
| 7 | 3,5 | 0,14273 | 50 | 25 | 0,14403 |
| 8 | 4 | 0,14269 | 51 | 25,5 | 0,14407 |
| 9 | 4,5 | 0,14276 | 52 | 26 | 0,14415 |
| 10 | 5 | 0,14272 | 53 | 26,5 | 0,14415 |
| 11 | 5,5 | 0,14259 | 54 | 27 | 0,14434 |
| 12 | 6 | 0,14263 | 55 | 27,5 | 0,14439 |
| 13 | 6,5 | 0,14301 | 56 | 28 | 0,14442 |
| 14 | 7 | 0,14296 | 57 | 28,5 | 0,14455 |
| 15 | 7,5 | 0,14308 | 58 | 29 | 0,14446 |
| 16 | 8 | 0,14307 | 59 | 29,5 | 0,14469 |
| 17 | 8,5 | 0,14320 | 60 | 30 | 0,14478 |
| 18 | 9 | 0,14320 | 61 | 30,5 | 0,14486 |
| 19 | 9,5 | 0,14318 | 62 | 31 | 0,14486 |
| 20 | 10 | 0,14322 | 63 | 31,5 | 0,14488 |
| 21 | 10,5 | 0,14318 | 64 | 32 | 0,14501 |
| 22 | 11 | 0,14319 | 65 | 32,5 | 0,14504 |
| 23 | 11,5 | 0,14317 | 66 | 33 | 0,14512 |
| 24 | 12 | 0,14314 | 67 | 33,5 | 0,14520 |
| 25 | 12,5 | 0,14309 | 68 | 34 | 0,14520 |
| 26 | 13 | 0,14311 | 69 | 34,5 | 0,14535 |
| 27 | 13,5 | 0,14313 | 70 | 35 | 0,14543 |
| 28 | 14 | 0,14314 | 71 | 35,5 | 0,14546 |
| 29 | 14,5 | 0,14313 | 72 | 36 | 0,14559 |
| 30 | 15 | 0,14313 | 73 | 36,5 | 0,14565 |
| 31 | 15,5 | 0,14313 | 74 | 37 | 0,14574 |
| 32 | 16 | 0,14314 | 75 | 37,5 | 0,14574 |
| 33 | 16,5 | 0,14314 | 76 | 38 | 0,14589 |
| 34 | 17 | 0,14314 | 77 | 38,5 | 0,14591 |
| 35 | 17,5 | 0,14314 | 78 | 39 | 0,14604 |
| 36 | 18 | 0,14314 | 79 | 39,5 | 0,14661 |
| 37 | 18,5 | 0,14314 | 80 | 40 | 0,14619 |
| 38 | 19 | 0,14323 | 81 | 40,5 | 0,14619 |
| 39 | 19,5 | 0,14333 | 82 | 41 | 0,14638 |
| 40 | 20 | 0,14331 | 83 | 41,5 | 0,14639 |
| 41 | 20,5 | 0,14333 | 84 | 42 | 0,14641 |
| 42 | 21 | 0,14342 | 85 | 42,5 | 0,14640 |
| 43 | 21,5 | 0,14346 | 86 | 43 | 0,14641 |
| 44 | 22 | 0,14354 | 87 | 43,5 | 0,14642 |

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту распределения

| Вид раствора | Вид мембраны | Т, К | Сисх, мг/л | Коэффициент распределения | | Погрешность, % |
|--------------------------------------|--------------|------|---------------|---------------------------|--------|----------------|
| | | | | экспер | расчет | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 0,277998 |
| Водный раствор лаурилсульфата натрия | УПМ-К | 293 | 1 | 3,13 | 3,165 | -0,52612 |
| | | 293 | 1,9 | 4,21 | 4,122 | 0,192616 |
| | | 293 | 3,2 | 5,07 | 5,109 | -2,72358 |
| | | 293 | 4,1 | 6,31 | 5,658 | 0,11714 |
| | | 298 | 1 | 2,5 | 2,512 | 2,24766 |
| | | 298 | 1,9 | 2,99 | 3,271 | -1,29334 |
| | | 298 | 3,2 | 4,27 | 4,055 | -2,68566 |
| | | 298 | 4,1 | 5 | 4,490 | 0,234629 |
| | | 305 | 1 | 2,06 | 2,079 | 3,648612 |
| | | 305 | 1,9 | 2,34 | 2,708 | 0,050583 |
| | | 305 | 3,2 | 3,35 | 3,357 | -1,83097 |
| | | 305 | 4,1 | 4 | 3,717 | 1,488747 |
| | | 308 | 1 | 1,67 | 1,773 | 7,880297 |
| | | 308 | 1,9 | 1,68 | 2,309 | 5,011432 |
| | | 308 | 3,2 | 2,34 | 2,861 | 1,367418 |
| | | 308 | 4,1 | 3 | 3,169 | 0,277998 |
| | УАМ-150 | 293 | 1 | 1,78 | 1,84 | -0,52612 |
| | | 293 | 1,9 | 1,27 | 1,36 | 0,192616 |
| | | 293 | 3,2 | 1,10 | 1,19 | -2,72358 |
| | | 293 | 4,1 | 1,09 | 1,06 | 0,11714 |
| | | 298 | 1 | 1,73 | 1,89 | 2,24766 |
| | | 298 | 1,9 | 1,45 | 1,40 | -1,29334 |
| | | 298 | 3,2 | 1,20 | 1,22 | -2,68566 |
| | | 298 | 4,1 | 1,11 | 1,09 | 0,234629 |
| | | 305 | 1 | 1,80 | 1,95 | 3,648612 |
| | | 305 | 1,9 | 1,55 | 1,44 | 0,050583 |
| | | 305 | 3,2 | 1,28 | 1,27 | -1,83097 |
| | | 305 | 4,1 | 1,12 | 1,12 | 1,488747 |
| | | 308 | 1 | 2,00 | 2,08 | 7,880297 |
| | | 308 | 1,9 | 1,64 | 1,53 | 5,011432 |
| | | 308 | 3,2 | 1,42 | 1,37 | 1,367418 |
| | | 308 | 4,1 | 1,22 | 1,21 | 0,277998 |

Таблица 4 – Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту задержания

| Раствор | Тип мембраны | $C_{исх}$, мг/л | P , МПа | $K_{эксп}$ | $K_{расч}$ | Погрешность, % |
|---------------------|--------------|------------------|-----------|------------|------------|----------------|
| Водный раствор АПАВ | УПМ-К | 4,1 | 0,6 | 0,85 | 0,853 | -0,962 |
| | | | 0,8 | 0,84 | 0,837 | 1,414 |
| | | | 1,0 | 0,83 | 0,832 | -2,423 |
| | | | 1,2 | 0,82 | 0,821 | -0,561 |
| | | 3,2 | 0,6 | 0,89 | 0,895 | -0,120 |
| | | | 0,8 | 0,88 | 0,878 | 1,267 |
| | | | 1,0 | 0,86 | 0,857 | 2,319 |
| | | | 1,2 | 0,85 | 0,846 | 0,543 |
| | | 1,9 | 0,6 | 0,92 | 0,918 | 0,174 |
| | | | 0,8 | 0,89 | 0,891 | -0,883 |
| | | | 1,0 | 0,88 | 0,882 | -1,387 |
| | | | 1,2 | 0,87 | 0,869 | 1,223 |
| | | 1 | 0,6 | 0,93 | 0,931 | -0,025 |
| | | | 0,8 | 0,92 | 0,915 | 1,364 |
| | | | 1,0 | 0,91 | 0,911 | -0,914 |
| | | | 1,2 | 0,90 | 0,907 | -0,861 |
| | УАМ-150 | 4,1 | 0,6 | 0,78 | 0,784 | -0,241 |
| | | | 0,8 | 0,76 | 0,758 | 2,058 |
| | | | 1,0 | 0,75 | 0,745 | 0,333 |
| | | | 1,2 | 0,73 | 0,732 | -0,383 |
| | | 3,2 | 0,6 | 0,820 | 0,824 | 0,773 |
| | | | 0,8 | 0,805 | 0,800 | 0,880 |
| | | | 1,0 | 0,770 | 0,773 | 0,588 |
| | | | 1,2 | 0,750 | 0,740 | 0,438 |
| | | 1,9 | 0,6 | 0,852 | 0,856 | -0,077 |
| | | | 0,8 | 0,836 | 0,845 | -0,201 |
| | | | 1,0 | 0,818 | 0,815 | 0,914 |
| | | | 1,2 | 0,800 | 0,805 | -0,749 |
| | | 1 | 0,6 | 0,900 | 0,880 | 0,092 |
| | | | 0,8 | 0,862 | 0,861 | 0,496 |
| | | | 1,0 | 0,839 | 0,840 | -0,627 |
| | | | 1,2 | 0,822 | 0,817 | 1,056 |

Таблица 5 – Экспериментальные и расчетные данные по удельному потоку растворителя

| Раствор | Тип мембраны | $C_{исх}$, мг/л | P , МПа | $J_{эксп}$, $м^3/(м^2 \cdot с)$ | $J_{расч}$, $м^3/(м^2 \cdot с)$ | Погрешность, % |
|---------------------|--------------|------------------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| Водный раствор АПАВ | УПМ-К | 1 | 0,6 | 15,87 | 15,94 | -0,11 |
| | | | 0,8 | 17,73 | 17,93 | -0,28 |
| | | | 1,0 | 19,98 | 19,92 | 0,07 |
| | | | 1,2 | 21,87 | 21,91 | -0,05 |
| | | 1,9 | 0,6 | 16,64 | 16,27 | 0,57 |
| | | | 0,8 | 17,18 | 17,57 | -0,56 |
| | | | 1,0 | 18,42 | 18,87 | -0,60 |
| | | | 1,2 | 20,73 | 20,17 | 0,69 |
| | | 3,2 | 0,6 | 17,74 | 17,49 | 0,36 |
| | | | 0,8 | 18,40 | 18,41 | -0,01 |
| | | | 1,0 | 19,85 | 19,33 | 0,67 |
| | | | 1,2 | 20,41 | 20,25 | 0,20 |
| | | 4,1 | 0,6 | 18,83 | 18,34 | 0,66 |
| | | | 0,8 | 19,39 | 19,12 | 0,35 |
| | | | 1,0 | 20,52 | 19,90 | 0,77 |
| | | | 1,2 | 21,64 | 20,68 | 1,13 |
| | УАМ-150 | 1 | 0,6 | 23,12 | 23,10 | 0,02 |
| | | | 0,8 | 25,17 | 25,71 | -0,53 |
| | | | 1,0 | 28,32 | 28,33 | -0,01 |
| | | | 1,2 | 31,02 | 30,95 | 0,06 |
| | | 1,9 | 0,6 | 16,64 | 23,11 | -8,13 |
| | | | 0,8 | 17,18 | 24,75 | -9,02 |
| | | | 1,0 | 18,42 | 26,39 | -8,89 |
| | | | 1,2 | 20,73 | 28,03 | -7,48 |
| | | 3,2 | 0,6 | 17,74 | 24,33 | -7,83 |
| | | | 0,8 | 18,40 | 25,46 | -8,04 |
| | | | 1,0 | 19,85 | 26,58 | -7,25 |
| | | | 1,2 | 20,41 | 27,70 | -7,58 |
| | | 4,1 | 0,6 | 18,83 | 25,24 | -7,27 |
| | | | 0,8 | 19,39 | 26,18 | -7,45 |
| | | | 1,0 | 20,52 | 27,12 | -6,92 |
| | | | 1,2 | 21,64 | 28,06 | -6,45 |

Таблица 6 – Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту задержания с наложением тока

| Раствор | Тип мембраны | C _{исх} , мг/л | i, А/м ² | K _{эксп} | | K _{расч} | |
|---------------------|--------------|-------------------------|---------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| | | | | + | - | + | - |
| Водный раствор АПАВ | УПМ-К | 4,1 | 7,3 | 0,672 | 0,861 | 0,680 | 0,854 |
| | | | 14,8 | 0,691 | 0,812 | 0,695 | 0,800 |
| | | | 23,9 | 0,713 | 0,760 | 0,715 | 0,761 |
| | | | 32,6 | 0,751 | 0,723 | 0,761 | 0,730 |
| | | 3,2 | 7,3 | 0,691 | 0,881 | 0,685 | 0,885 |
| | | | 14,8 | 0,712 | 0,830 | 0,720 | 0,840 |
| | | | 23,9 | 0,740 | 0,792 | 0,740 | 0,784 |
| | | | 32,6 | 0,791 | 0,750 | 0,802 | 0,740 |
| | | 1,9 | 7,3 | 0,713 | 0,912 | 0,715 | 0,905 |
| | | | 14,8 | 0,741 | 0,872 | 0,735 | 0,870 |
| | | | 23,9 | 0,782 | 0,830 | 0,771 | 0,824 |
| | | | 32,6 | 0,863 | 0,785 | 0,850 | 0,781 |
| | | 1 | 7,3 | 0,740 | 0,931 | 0,748 | 0,939 |
| | | | 14,8 | 0,765 | 0,902 | 0,772 | 0,910 |
| | | | 23,9 | 0,820 | 0,880 | 0,820 | 0,881 |
| | | | 32,6 | 0,891 | 0,841 | 0,881 | 0,830 |
| | УАМ-150 | 4,1 | 7,3 | 0,772 | 0,938 | 0,780 | 0,885 |
| | | | 14,8 | 0,791 | 0,932 | 0,795 | 0,843 |
| | | | 23,9 | 0,813 | 0,926 | 0,815 | 0,807 |
| | | | 32,6 | 0,851 | 0,912 | 0,861 | 0,759 |
| | | 3,2 | 7,3 | 0,791 | 0,926 | 0,785 | 0,933 |
| | | | 14,8 | 0,812 | 0,833 | 0,820 | 0,926 |
| | | | 23,9 | 0,840 | 0,762 | 0,840 | 0,914 |
| | | | 32,6 | 0,891 | 0,741 | 0,902 | 0,898 |
| | | 1,9 | 7,3 | 0,813 | 0,923 | 0,815 | 0,872 |
| | | | 14,8 | 0,841 | 0,867 | 0,835 | 0,828 |
| | | | 23,9 | 0,882 | 0,815 | 0,871 | 0,774 |
| | | | 32,6 | 0,963 | 0,788 | 0,950 | 0,718 |
| | | 1 | 7,3 | 0,840 | 0,928 | 0,848 | 0,865 |
| | | | 14,8 | 0,865 | 0,866 | 0,872 | 0,829 |
| | | | 23,9 | 0,920 | 0,815 | 0,920 | 0,774 |
| | | | 32,6 | 0,991 | 0,783 | 0,981 | 0,717 |

Таблица 7 – Экспериментальные и расчетные данные по удельному потоку растворителя с наложением тока

| Раствор | Тип мембраны | С _{исх} , мг/л | i, А/м ² | J _{эксп} , М ³ /(м ² ·с) | | J _{расч} , М ³ /(м ² ·с) | |
|---------------------|--------------|-------------------------|---------------------|---|-------|---|-------|
| | | | | + | - | + | - |
| Водный раствор АПАВ | УПМ-К | 1 | 7,3 | 15,53 | 32,62 | 15,92 | 31,84 |
| | | | 14,8 | 21,87 | 26,03 | 21,22 | 26,32 |
| | | | 23,9 | 25,68 | 22,73 | 26,53 | 21,89 |
| | | | 32,6 | 30,54 | 17,89 | 31,84 | 18,42 |
| | | 1,9 | 7,3 | 17,36 | 29,34 | 15,92 | 29,38 |
| | | | 14,8 | 23,86 | 25,64 | 21,22 | 25,43 |
| | | | 23,9 | 27,64 | 21,45 | 26,53 | 21,64 |
| | | | 32,6 | 33,63 | 17,93 | 31,84 | 17,81 |
| | | 3,2 | 7,3 | 20,36 | 27,32 | 15,92 | 27,69 |
| | | | 14,8 | 25,64 | 23,32 | 21,22 | 23,17 |
| | | | 23,9 | 29,72 | 20,72 | 26,53 | 20,29 |
| | | | 32,6 | 35,01 | 16,38 | 31,84 | 16,31 |
| | | 4,1 | 7,3 | 22,89 | 24,37 | 15,92 | 24,91 |
| | | | 14,8 | 27,73 | 21,52 | 21,22 | 21,38 |
| | | | 23,9 | 32,03 | 18,50 | 26,53 | 18,61 |
| | | | 32,6 | 37,62 | 15,05 | 31,84 | 15,38 |
| | УАМ-150 | 1 | 7,3 | 17,9 | 22,32 | 17,54 | 22,39 |
| | | | 14,8 | 18,87 | 16,23 | 18,98 | 16,27 |
| | | | 23,9 | 19,60 | 12,53 | 20,41 | 12,59 |
| | | | 32,6 | 20,2 | 10,39 | 21,85 | 10,35 |
| | | 1,9 | 7,3 | 17,82 | 19,14 | 17,47 | 19,18 |
| | | | 14,8 | 18,77 | 15,44 | 18,79 | 15,47 |
| | | | 23,9 | 19,51 | 11,25 | 20,10 | 11,29 |
| | | | 32,6 | 20,14 | 7,93 | 21,42 | 7,93 |
| | | 3,2 | 7,3 | 17,7 | 17,12 | 17,45 | 17,15 |
| | | | 14,8 | 18,56 | 13,62 | 18,74 | 13,63 |
| | | | 23,9 | 19,43 | 10,32 | 20,02 | 10,38 |
| | | | 32,6 | 20,08 | 6,38 | 21,306 | 6,33 |
| | | 4,1 | 7,3 | 17,68 | 14,67 | 17,37 | 14,65 |
| | | | 14,8 | 18,42 | 11,12 | 18,50 | 11,13 |
| | | | 23,9 | 19,33 | 8,53 | 19,64 | 8,58 |
| | | | 32,6 | 20 | 5,05 | 20,77 | 5,09 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Текст программы

Программа имитационного моделирования

```

unit UnitMM6;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, ExtCtrls, UltraGraph, CalcModel;
type
  TMainForm = class(TForm)
    MainPB: TPaintBox;
    ButtonKF: TButton;
    ListBoxZ: TListBox;
    ButtonX: TButton;
    ButtonZ: TButton;
    ButtonExit: TButton;
    LabelZ: TLabel;
    LabelParam: TLabel;
    ListBoxParam: TListBox;
    PBEExt: TPaintBox;
    procedure MainPBPaint(Sender: TObject);
    procedure ButtonKFClick(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure FormDestroy(Sender: TObject);
    procedure ButtonXClick(Sender: TObject);
    procedure ButtonZClick(Sender: TObject);
    procedure ButtonExitClick(Sender: TObject);
    procedure PBEExtPaint(Sender: TObject);
  end;

const
  M0=10.0;
  Sigma0=3.0;
  Alpha0=0.058;

  N=200;
  e=0.00000001;
var
  MainForm: TMainForm;
  lambda1:real;
  lambda2:real;
  Z:array[1..N] of extended;
  x:array[0..N] of extended;
  i,j:integer;
  Mx,Mz:extended;
  SigmaX,SigmaZ:extended;
  Alpha:extended;
  A1,A2:extended;
  s:string;
  GF,GF2:TGraphFunc;

implementation
{$R *.dfm}
  procedure MatWait;
  var
    i:integer;
  begin
    Cm:=0;
    for i:=0 to N do Cm:=Cm+x[i];
    Cm:=(1/(N+1))*Cm;
  end;

  procedure MatWaitZ;
  var
    Temp:real;
    i:integer;
  begin

```

```

Temp:=0;
for i:=6 to N do Temp:=Temp+Z[i];
Mz:=1/(N-5)*Temp;
end;

procedure Center;
var
  i:integer;
begin
  for i:=0 to N do x[i]:=x[i]-Mx;
end;

procedure Dispers;
var
  i:integer;
begin
  v:=0;
  for i:=0 to N do v:=v+sqr(x[i]);
  v:=1/(N+1)*v;
end;

procedure DispersZ;
var
  Temp:real;
  i:integer;
begin
  Temp:=0;
  for i:=6 to N do Temp:=Temp+sqr(Z[i]-Mz);
  SigmaZ:=1/(N-5)*Temp;
end;

procedure RandomX;
var
  i:integer;
begin
  x[0]:=frac(lambda1)-0.5;
  for i:=0 to N-1 do
  begin
    x[i+1]:=frac(lambda2*x[i])-0.5;
  end;
end;

procedure RandomZ;
var
  i,j:integer;
begin
  for i:=1 to N do
  begin
    Z[i]:=0;
    for j:=1 to i do Z[i]:=Z[i]+x[i-j]*A1*exp(-A2*Alpha0*j);
    Z[i]:=1/N*Z[i]*sqrt(Sigma0/(SigmaX*Alpha0*A2))+M0;
  end;
end;

function Kz(s:integer):extended;
var
  Sum:real;
  j:integer;
begin
  Sum:=0;
  for j:=6 to N-S do Sum:=Sum+(Mz-Z[j])*(Mz-Z[j+S]);
  Kz:=Sum/(N-5-S);
end;

function KorFunc(s:extended):extended;
begin
  Result:=SigmaZ*exp(-Alpha*s);
end;

function CriterionAlpha:real;

```

```

var
  Temp:real;
  i:integer;
begin
  Temp:=0;
  for i:=6 to 25 do
    Temp:=Temp+abs(Kz(i)-KorFunc(i));
    CriterionAlpha:=Temp;
  end;

  procedure FindAlpha;
  var dAlpha:real;
      CriterionAlpha1:real;
      CriterionAlpha2:real;
  begin
    Alpha:=0;
    dAlpha:=0.001;
    repeat
      CriterionAlpha1:=CriterionAlpha;
      Alpha:=Alpha+dAlpha;
      CriterionAlpha2:=CriterionAlpha;
      if CriterionAlpha2>CriterionAlpha1 then dAlpha:=-dAlpha/2;
    until abs(CriterionAlpha1-CriterionAlpha2)<=e;
  end;

  function Criterion:boolean;
  begin
    if (abs(M0-Mz)/M0<0.1) and
       (abs(Sigma0-SigmaZ)/Sigma0<0.1) and
       (abs(Alpha0-Alpha)/Alpha0<0.1) then
      Criterion:=true else Criterion:=false;
  end;

  function Summa:real;
  begin
    Summa:=abs(M0-Mz)/M0+
           abs(Sigma0-SigmaZ)/Sigma0+
           abs(Alpha0-Alpha)/Alpha0;
  end;

  procedure Process;
  begin
    RandomZ;
    MatWaitZ;
    DispersZ;
    FindAlpha;
  end;

  procedure OptimizeA1A2;
  var
    Sum1:real;
    dA1,dA2:real;
  begin
    A1:=10;
    A2:=0.5;

    dA1:=0.5;
    dA2:=0.02;
    repeat
      Process;
      Sum1:=Summa;
      dA1:=abs(dA1);
      A1:=A1+dA1;
      Process;
      if Sum1<Summa then
        begin
          dA1:=-dA1;
          A1:=A1+dA1/2;
          Process;
        end;
    end;
  end;

```

```

repeat
  Sum1:=Summa;
  A1:=A1+dA1;
  Process;
until Sum1<=Summa;
Process;
Sum1:=Summa;
dA2:=abs(dA2);
A2:=A2+dA2;
Process;
if Sum1<Summa then
begin
  dA2:=-dA2;
  A2:=A2+dA2/2;
  Process;
end;
repeat
  Sum1:=Summa;
  A2:=A2+dA2;
  Process;
until Sum1<=Summa;
until Criterion;
end;
{-----}
procedure TMainForm.MainPBPaint(Sender: TObject);
var
  R:TRect;
begin
  with MainPB,Canvas do
  begin
    R.Left:=0;
    R.Right:=Width;
    R.Top:=0;
    R.Bottom:=Height;
    Brush.Color:=clWhite;
    Pen.Color:=clRed;
    FillRect(R);
  end;
end;

procedure TMainForm.PBExtPaint(Sender: TObject);
var
  R:TRect;
begin
  with PBExt,Canvas do
  begin
    R.Left:=0;
    R.Right:=Width;
    R.Top:=0;
    R.Bottom:=Height;
    Brush.Color:=clWhite;
    Pen.Color:=clRed;
    FillRect(R);
  end;
end;

procedure TMainForm.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  GF:=TGraphFunc.Create;
  GF2:=TGraphFunc.Create;

  lambda1:=sqrt(7);
  lambda2:=sqrt(11);

  RandomX;
  MatWait;
  Center;
  MatWait;
  Dispers;
  OptimizeA1A2;

```

```

ListBoxParam.Items.Add(' Lambda1 = '+floatToStrF(Lambda1,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add(' Lambda2 = '+floatToStrF(Lambda2,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add('');
ListBoxParam.Items.Add(' M0          = '+FloatToStr(M0));
ListBoxParam.Items.Add(' Sigma0 = '+FloatToStr(Sigma0));
ListBoxParam.Items.Add(' Alpha0   = '+FloatToStr(Alpha0));
ListBoxParam.Items.Add('-----');
ListBoxParam.Items.Add(' MZ          = '+FloatToStrF(Mz,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add(' SigmaZ = '+FloatToStrF(SigmaZ,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add(' AlphaZ   = '+FloatToStrF(Alpha,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add('');
ListBoxParam.Items.Add(' A1 = '+FloatToStrF(A1,ffGeneral,7,7));
ListBoxParam.Items.Add(' A2 = '+FloatToStrF(A2,ffGeneral,7,7));
end;

procedure TMainForm.FormDestroy(Sender: TObject);
begin
  GF.Free;
  GF2.Free;
end;

procedure TMainForm.ButtonKFClick(Sender: TObject);
var
  i:integer;
begin
  GF.InitGFCanvas(MainPB,20,10,0,20,0,3.5);
  GF.DrawUnbrokenGraph(MainPB,@KorFunc,c1Blue);
  for i:=0 to 20 do
    GF.DrawBrokenGraph(MainPB,mkCircle,false,i,Kz(i));
  end;
end;

procedure TMainForm.ButtonXClick(Sender: TObject);
var
  i:integer;
begin
  GF.InitGFCanvas(MainPB,10,10,0,N,-1,1);
  for i:=0 to N do
    GF.DrawBrokenGraph(MainPb,mkCircle,true,i,X[i]);
  end;
end;

procedure TMainForm.ButtonZClick(Sender: TObject);
var
  i:integer;
  cArr:array[1..N] of extended;
begin
  GF.InitGFCanvas(MainPB,20,10,0,N,0,20);
  GF2.InitGFCanvas(PBExt,20,10,0,N,0,10);
  //
  for i:=1 to N do
    begin
      cArr[i]:=CFunc(Z[i],i);
      GF2.DrawBrokenGraph(PBExt,mkPoint,true,i,cArr[i])
    end;

    for i:=1 to N do
      begin
        ListBoxZ.Items.Add(IntToStr(i)+' '+FloatToStr(Z[i]));
        GF.DrawBrokenGraph(MainPB,mkPoint,true,i,Z[i]);
      end
    end;
end;

procedure TMainForm.ButtonExitClick(Sender: TObject);
begin
  Close
end;
end.

```

Модуль расчета по мат. модели при имитационном моделировании

```

unit CalcModel;
interface
function CFunc(const vAirIn:extended;const tEdge:integer):extended;
implementation
  var
    mSum:extended;
    Clin,C2in:extended;
    C1,C2,C4,Tout:extended;
    C10,C20,C40,Tout0:extended;
    t:extended;
    tM:extended;
    K1,K2:extended;
    FT,F1,F2,F4:extended;
const
  RoAir = 1.29;
  Mu_O2 = 32E-3;
  Mu_FeS2=120E-3;
  A1 = 4800;
  E1 = 62000;
  A2 = 2E11;
  E2 = 108000;
  Q = 1254E3;

  F = 60;
  V = 20;

  Tin = 300;
  Ro = 570;
  m_FeS2 = 6;
  Kt = 5800;
  Tt = 283;
  Ct = 2300;
  R = 8.31;
  dt = 0.01;
  eps = 0.001;

function CFunc(const vAirIn:extended;const tEdge:integer): extended;
begin
  mSum:=m_FeS2+RoAir*vAirIn;
  Clin:=(Ro*m_FeS2)/(mSum*Mu_FeS2);
  C2in:=(Ro*RoAir*vAirIn*0.22)/(mSum*Mu_O2);
  tM:=mSum/(V*Ro);

  C10:=Clin;
  C20:=C2in;
  C40:=0;
  Tout0:=Tin;
  t:=0;
  repeat
    t:=t+dt;
    K1:=A1*exp(-E1/(R*Tout0));
    K2:=A2*exp(-E2/(R*Tout0));
    FT:=tM*(Tin-Tout0)+(Q*K1*C10*C20)/(Ct*Ro)-Kt*F*(Tout0-Tt)/(V*Ro*Ct);
    Tout:=Tout0+FT*dt; // Tout

    F1:=tM*(Clin-C10)-4*K1*C10*C20;
    C1:=C10+F1*dt; //C1

    F2:=tM*(C2in-C20)-11*K1*C10*C20-K2*C40*C20;
    C2:=C20+F2*dt; //C2

    F4:=8*K1*C10*C20-2*K2*C40*C20-tM*C40;
    C4:=C40+F4*dt; //C4

    C10:=C1;
    C20:=C2;
    C40:=C4;
    Tout0:=Tout;
  //end;

```

```

    until t>tEdge;
    // Result:=C4;
    Result:=C4*100*64E-3/Ro;
end;

end.

```

Модуль построения графиков

```

unit UltraGraph;

interface
uses ExtCtrls, Graphics, Types, SysUtils;

type
TMainFunc = function(x : extended) : extended;
TMarker=(mkPoint,mkCircle,mkCross);

TGraphFunc = class
public
    procedure InitGFCanvas(Pb:TPaintBox ; nPartsX,nPartsY:integer ;
        argMin,argMax,funcMin,funcMax:extended);
    procedure DrawUnbrokenGraph(Pb:TPaintBox ; MainFunc:TMainFunc; cl:TColor);
    procedure DrawBrokenGraph(Pb:TPaintBox ; Marker:TMarker ; fCon:boolean ;
mX,mY:extended);
private
    gLeftX,gRightX,
    gTopY, gBottomY,
    centerX,centerY : integer;
    pixelsOnX,pixelsOnY : extended;
    xMin,xMax,yMin,yMax : extended;
    predX,predY:integer;

    procedure RestorePen(cPen:TPen);
    procedure SetPen(cPen:TPen);
end;

implementation
procedure TGraphFunc.DrawUnbrokenGraph(Pb:TPaintBox ; MainFunc: TMainFunc ;
cl:TColor);
var
    i,y : integer;
    k : extended;
    oldColor:TColor;
begin
    k:=xMin;
    with Pb,Canvas do
    begin
        oldColor:=Pen.Color;
        Pen.Color:=cl;
        MoveTo(gLeftX,gBottomY-Round(pixelsOnY*(MainFunc(k)-yMin)));
        for i:=gLeftX+1 to gRightX-1 do
        begin
            k:=k+(xMax-xMin)/(gRightX-gLeftX);
            y:=gBottomY-Round(pixelsOnY*(MainFunc(k)-yMin));
            if y<=gBottomY then LineTo(i,y)
            else MoveTo(i,gBottomY-1);
        end;
        RestorePen(Pen);
        Pen.Color:=oldColor;
    end;
end;

procedure TGraphFunc.DrawBrokenGraph(Pb: TPaintBox; Marker:TMarker ; fCon:boolean
;mX,mY:extended);
var
    xE,yE:integer;
begin
    xE:=gLeftX+Round(mX*PixelsOnX);
    yE:=gBottomY-Round(pixelsOnY*(mY-yMin));

```

```

if not fCon then
begin
  if gLeftX+Round(mX)<=gRightX then
  case Marker of
    mkPoint: Pb.Canvas.Pixels[xE,yE]:=clRed;
    mkCircle: Pb.Canvas.Ellipse(xE-4,yE-4,xE+4,yE+4);
  end
end
else
begin
  Pb.Canvas.MoveTo(predX,predY);
  Pb.Canvas.LineTo(xE,yE);
  predX:=xE;
  predY:=yE;
end;
end;

procedure TGraphFunc.InitGFCanvas(Pb:TPaintBox ; nPartsX,nPartsY:integer ;
  argMin,argMax,funcMin,funcMax:extended);
var
  R,fR:TRect;
  i:integer;
  argMinS,argMaxS,argS:string;
begin

  xMin:=argMin;
  xMax:=argMax;
  yMin:=funcMin;
  yMax:=funcMax;

  gLeftX :=Round(Pb.Width*0.1);
  gRightX :=Round(Pb.Width*0.925);
  gTopY :=Round(Pb.Height*0.075);
  gBottomY:=Round(Pb.Height*0.925);

  pixelsOnX:=(gRightX-gLeftX)/(argMax-argMin);
  pixelsOnY:=(gBottomY-gTopY)/(funcMax-funcMin);

  centerX:=-1;
  centerY:=-1;
  if argMin<=0 then centerX :=gLeftX+Round(abs(argMin)*pixelsOnX);
  if funcMin<=0 then centerY :=gBottomY-Round(abs(funcMin)*pixelsOnY);

  predX:=gLeftX;
  predY:=centerY;

  fR.Left:=gLeftX;
  fR.Right:=gRightX;
  fR.Top:=gTopY;
  fR.Bottom:=gBottomY;

  R.Left:=0;
  R.Right:=Pb.Width;
  R.Top:=0;
  R.Bottom:=Pb.Height;

  with Pb,Canvas do
  begin
    Brush.Color:=clWhite;
    FillRect(R);
    DrawFocusRect(fR);
    Font.Name:='Arial';
    Font.Size:=7;

    argMinS:=FloatToStrF(argMin,ffGeneral,7,9);
    argMaxS:=FloatToStrF(argMax,ffGeneral,7,9);

```

```

TextOut (gLeftX-Length (argMinS) *2, Round (Height*0.96), argMinS);
TextOut (gRightX-Length (argMaxS) *2, Round (Height*0.96), argMaxS);

TextOut (Round (Width*0.01), gTopY-5, FloatToStrF (funcMax, ffGeneral, 7, 9));
TextOut (Round (Width*0.01), gBottomY-5, FloatToStrF (funcMin, ffGeneral, 7, 9));

for i:=1 to nPartsX-1 do
begin
  RestorePen (Pen);
  MoveTo (gLeftX+Round (i* (gRightX-gLeftX) /nPartsX), gBottomY+4);
  LineTo (gLeftX+Round (i* (gRightX-gLeftX) /nPartsX), gBottomY-4);

  SetPen (Pen);
  LineTo (gLeftX+Round (i* (gRightX-gLeftX) /nPartsX), gTopY);
  argS:=FloatToStrF (argMin+i* (argMax-argMin) /nPartsX, ffGeneral, 7, 9);
  TextOut (gLeftX+Round (i* (gRightX-gLeftX) /nPartsX) -Length (argS) *2,
    Round (Height*0.96), argS);
end;

for i:=1 to nPartsY-1 do
begin
  RestorePen (Pen);
  MoveTo (gLeftX-4, gBottomY-Round (i* (gBottomY-gTopY) /nPartsY));
  LineTo (gLeftX+4, gBottomY-Round (i* (gBottomY-gTopY) /nPartsY));

  SetPen (Pen);
  LineTo (gRightX, gBottomY-Round (i* (gBottomY-gTopY) /nPartsY));
  TextOut (Round (Width*0.01), gBottomY-Round (i* (gBottomY-gTopY) /nPartsY) -5,
    FloatToStrF (funcMin+i* (funcMax-funcMin) /nPartsY, ffGeneral, 7, 9));
end;

RestorePen (Pen);
if centerY<>-1 then
begin
  MoveTo (gLeftX, centerY);
  LineTo (gRightX, centerY);
end;
if centerX<>-1 then
begin
  MoveTo (centerX, gTopY);
  LineTo (centerX, gBottomY);
end;
end;
end;

procedure TGraphFunc.RestorePen (cPen: TPen);
begin
  cPen.Color:=clRed;
  cPen.Style:=psSolid;
end;

procedure TGraphFunc.SetPen (cPen: TPen);
begin
  cPen.Color:=clGray;
  cPen.Style:=psDot;
end;

end.

```

Таблица 1 – Выходные данные по программе. $\tau=1200\text{с}$, $F_m = 0,0078\text{м}^2$, $P=0,6\text{МПа}$, $i=10\text{А/м}^2$

| С _{исх} , мг/л | УПМ-К прикатодная | | УАМ-150 прикатодная | |
|-------------------------|-------------------|----------|---------------------|----------|
| | К (расч) | К (эксп) | К (расч) | К (эксп) |
| 1,00 | 0,925 | 0,928 | 0,911 | 0,908 |
| 1,90 | 0,878 | 0,881 | 0,852 | 0,852 |
| 3,20 | 0,864 | 0,863 | 0,809 | 0,811 |
| 4,10 | 0,853 | 0,851 | 0,783 | 0,785 |

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2012616716

Расчет конструктивных параметров трубчатого
электробаромембранного аппарата

Правообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (RU)*

Автор(ы): *Головашин Владислав Львович, Лазарев Сергей Иванович, Котельникова Ирина Владимировна, Вязовов Сергей Александрович (RU)*

Заявка № 2012614350

Дата поступления 29 мая 2012 г.

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
26 июля 2012 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.И. Симонов



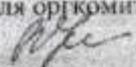
ГРАМОТЦА

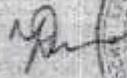
Награждается

Котельникова Ирина

лауреат конкурса-олимпиады молодых исследователей *"Russian Young MemBrain"*, проведённого в рамках международной конференции ION TRANSPORT IN ORGANIC AND INORGANIC MEMBRANES («Ионный перенос в органических и неорганических мембранах»).

Председатель оргкомитета,
член-корреспондент РАН  А.Б. Ярославцев

Зам. председателя оргкомитета,
профессор  В.В. Никоненко

Председатель секции,
профессор  И.Д. Письменская

10.06.2011 г.



Российская Федерация
Открытое акционерное общество
**«Кирсановский завод текстильного
машиностроения»**

393360 г. Кирсанов, Тамбовская область, Заводской переулок 1
ИНН 6824000338 КПП 682401001
Р/с 40702810861060100029 К/с 30101810800000000649 БИК 046850649
отделение № 8594 сбербанк России г. Тамбов
ОКПО 08632745, ОКОНХ 14611, 14841

Генеральный директор (8-475-37) 3-21-66
Отдел маркетинга т/ф.3-28-57

Приемная 3-28-68, факс 3-21-00
E-mail: teleme@tamb.ru



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
Редин А.И.

СПРАВКА

Об использовании результатов кандидатской диссертационной работы
Хорохориной Ирины Владимировны.

Диссертационная работа Хорохориной И.В. посвящена исследованию кинетики электрохимической мембранной очистки сточных вод и промышленных растворов от анионоактивных веществ и их производных.

Наличие принципиально нового конструктивного оформления для имеющихся в производстве технологических схем очистки и предочистки растворов, является актуальным этапом исследуемой работы.

Предложенный Хорохориной И.В. в качестве конструктивного оформления мембранный аппарат трубчатого типа и электромембранная установка с рекуперацией электроэнергии обладает рядом преимуществ:

- 1) Конструкция мембранного аппарата увеличивает эффективность разделения за счет увеличения площади рабочей поверхности мембраны (заявка на патент № 2012111234, св-во о рег. программы ЭВМ № 2012616716);
- 2) Особенность электромембранной установки помогают снизить энергозатраты (заявки на патент № 2013118048).

Разработанный аппарат и электромембранную установку предполагается использовать для внедрения на ОАО «Кирсановский завод текстильного машиностроения» для усовершенствования имеющихся технологических решений по очистке сточных вод от поверхностно-активных веществ. Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения электроультрафильтрационного метода очистки промышленных растворов и стоков от анионоактивных веществ составит 200 000 рублей в год в ценах 2014 года.

Главный инженер

_____ / 