

ДЕМОНСТРАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

по теме

**НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА
В БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ**

для семинара

**«НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,
ПРОЦЕССОВ И РЕАКТОРОВ»**

ПОЛЯКОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

Московский государственный университет инженерной экологии

USPolyResearch

Москва 2007

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

- Современный подход к проектированию баромембранных аппаратов направлен на уменьшение осаждения частиц и концентрационной поляризации.
- Данный подход сопряжен с дополнительными капитальными затратами и эксплуатационными расходами в связи с «борьбой» с явлениями, которые являются неотъемлемыми частями ультра- и микрофльтрации.
- Это не позволяет добиться существенного повышения эффективности ультра- и микрофльтрации.

- Математические модели для описания осаждения частиц в полуволоконных модулях и внутри пор мембран не могут адекватно описать экспериментальные данные.
- Они не учитывают неравномерность осаждения частиц на внешней и внутренней поверхности мембран.
- Учет неравномерности приводит к сложным моделям массопереноса, для которых нет эффективных методов решения.

Необходимо разработать математические модели, учитывающие неравномерное осаждение частиц на поверхности полупроницаемых мембран, для

- адекватного описания экспериментальных данных, моделирования и формулировки рекомендаций для существующих баромембранных процессов;
- более глубокого понимания физики осаждения частиц на полупроницаемых мембранах;
- разработки новых подходов к проектированию, построенных на идее использования и управления процессом осаждения частиц на поверхности мембран.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Теоретическое исследование неравномерного осаждения частиц на разных пространственных масштабах мембранных фильтров на основе математических моделей, построенных с помощью уравнений объемной фильтрации и традиционных уравнений мембранного разделения.

Основное внимание уделено разработке:

- нелинейных математических моделей
- эффективных методов их решения
- новых принципов проектирования ультра – микрофильтрационных аппаратов
- рекомендаций для улучшения рабочих характеристик существующих мембранных аппаратов

ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Сформулировать математическую модель.
2. Получить численное решение соответствующей задачи.
3. Сравнить численное решение с экспериментальными данными (если они есть).
4. Получить приближенное решение на основе оригинального метода.
5. Повысить точность приближенного решения.
6. Вывести простые аналитические выражения.
7. Исследовать влияние параметров с помощью счета и теоретического анализа.
8. Сформулировать рекомендации для технологов.

НЕРАВНОМЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МОДУЛЯХ

Закон сохранения массы:

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

Уравнение неразрывности:

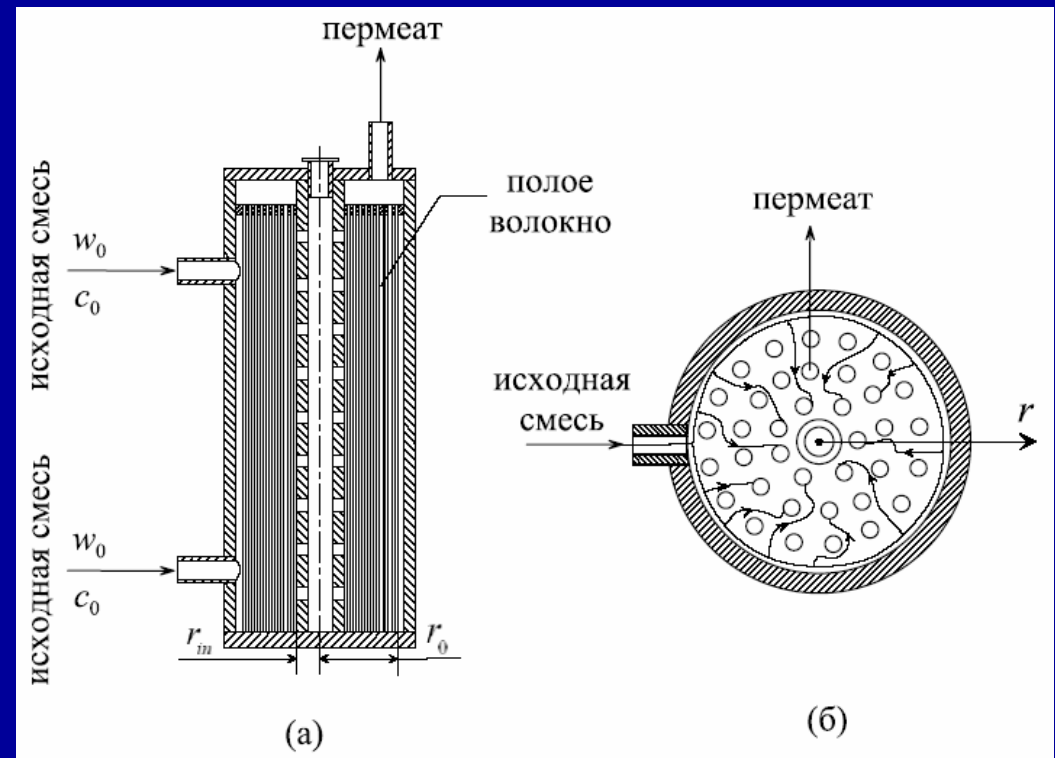
$$w = \frac{1}{r} \int_{r_{in}}^r s V_p r dr$$

Закон Дарси:

$$V_p = \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)}$$

Уравнение скорости осаждения

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_1(\Psi_1, \Gamma) c - k_2(\Psi_2, \Gamma) \Gamma + k_3 V_p c$$



Здесь c - концентрация взвешенных частиц, Γ - удельная масса осадка на 1 м^2 наружной поверхности мембран; V_p - проницаемость; k_1 - коэффициент осаждения, k_2 - коэффициент возврата частиц из осадка, k_3 - константа, Ψ_1, Ψ_2 - векторы феноменологических параметров.

Начальные и граничные условия:

$$c = c_0, \quad \text{при } t \geq 0, r = r_0;$$

$$c = 0, \Gamma = 0, \quad \text{при } t = 0, r < r_0.$$

Искомая функция - производительность со всего фильтра:

$$V = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)} dz$$

Линеаризированное уравнение для скорости осаждения:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta c - \alpha \Gamma,$$

где β и α - феноменологические (усредненные) константы.

В размерном виде задача сводится к

$$\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial t^2} + \alpha \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + sV_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \alpha \Gamma \right) \times \frac{1}{r} \int_r^{r_{in}} \frac{r dr}{1 + \chi_1 \Gamma} \right) = -s\beta \frac{\partial \Gamma}{\partial t}$$

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

$$\Gamma = 0, \partial \Gamma / \partial t = 0 \quad \text{при } t = 0, z > 0$$

В безразмерном виде получаем нелинейное интегро-дифференциальное уравнение

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

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

$$\gamma = 0, \partial \gamma / \partial \tau = 0 \quad \text{при } \tau = 0, Z > 0,$$

где $\gamma = \Gamma s / c_0$, $N_\beta = \beta / V_0$, $\tau = s\beta t$, $Z = z / d$, $N_\chi = \chi_1 c_0 / s$, $N_\alpha = \alpha / (s\beta)$, $z = \frac{r_0^2 - r^2}{2r_0}$.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

С помощью введения новой функции $v = \int_Z^1 \frac{dZ}{1 + N_\chi \gamma}$, получаем:

$$\begin{aligned}
 & -2v \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + v \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z^2 \partial \tau} + N_\beta \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^3 v}{\partial Z \partial \tau^2} + N_\alpha v \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z^2} + \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^2 \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} + \\
 & + N_\beta (1 + N_\alpha) \frac{\partial v}{\partial Z} \frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} - 2N_\beta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial Z \partial \tau} \right)^2 - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^3 - N_\alpha \left(\frac{\partial v}{\partial Z} \right)^4 = 0
 \end{aligned}$$

с начальными и граничными условиями

$$v(0, Z) = 1 - Z, \quad \frac{\partial v(0, Z)}{\partial \tau} = 0, \quad \frac{\partial v(\tau, 0)}{\partial Z} = -\frac{1}{1 + N_\chi (1 - \exp[-N_\alpha \tau]) / N_\alpha}, \quad v(\tau, 1) = 0.$$

Решено обобщенным неявным конечно-разностным методом Кранка-Николсона.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Решение с помощью метода Лапласа и перехода к рядам для случая, когда

$$V_p = \langle V_p \rangle = const$$

При $\tau < N_\beta^* X$: $\gamma = 0$.

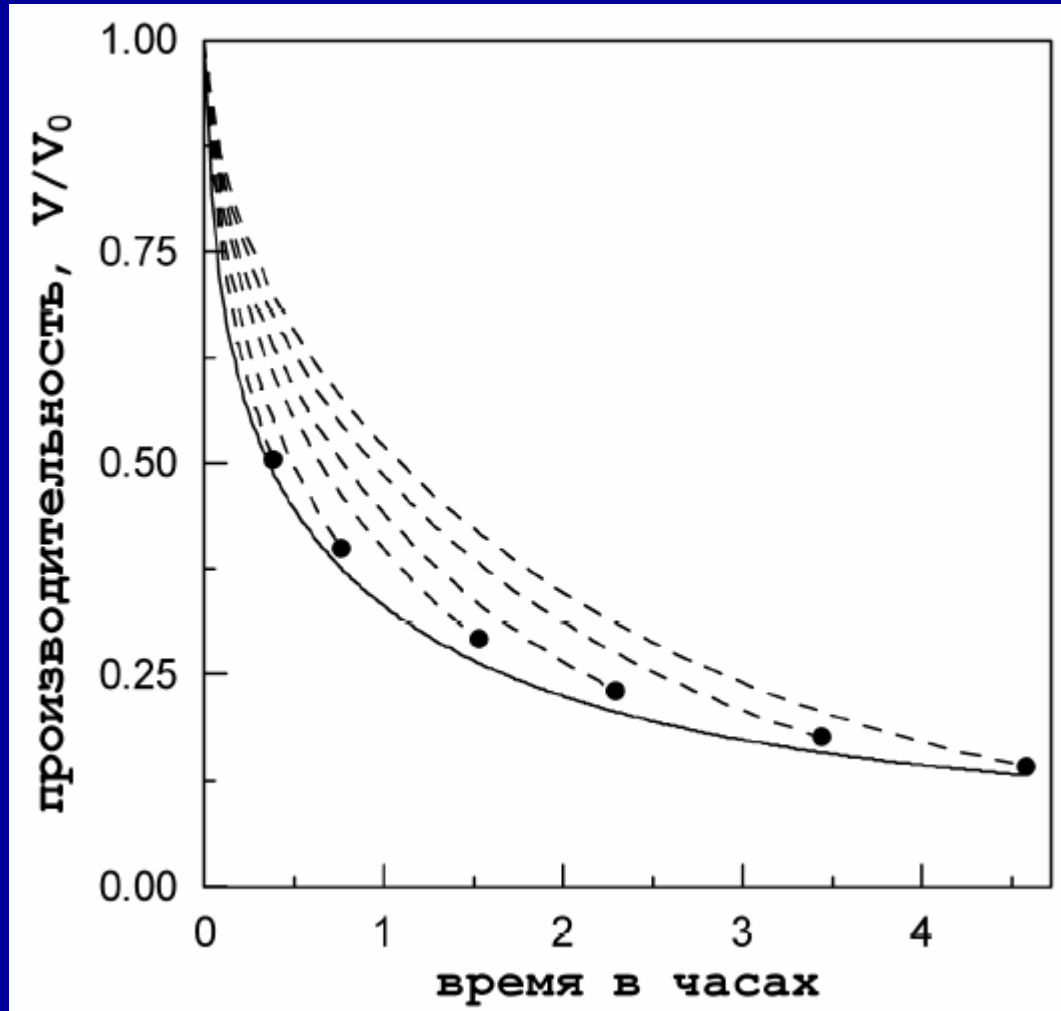
При $\tau > N_\beta^* X$:

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

Здесь $N_\beta^* = \frac{N_\beta V_0}{\langle V_p \rangle}$, $X = -\ln(1 - Z)$.

Определим усредненное значение $\langle V_p \rangle$ как

$$\frac{\langle V_p \rangle}{V_0} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \int_0^1 \frac{1}{1 + N_\alpha \gamma(Z, \tau_1)} dZ d\tau_1.$$



Падение производительности со временем: пунктирные линии – итеративный алгоритм с усреднением проницаемости; сплошная линия – численное решение

Метод дает наилучшие результаты при решении нелинейных задач, в которых:

1. переменный параметр умножен на линейный член, как в случае коэффициентов переноса;
2. существует монотонная зависимость переменного параметра от искомой функции;
3. исследуемый процесс нестационарен или стационарен с развивающимися профилями;
4. исследуемый процесс происходит в ограниченном объеме (фильтре, реакторе, и т.д.);
5. задача с постоянным значением осредняемого параметра имеет точное или приближенное аналитическое решение либо быстрое численное решение.

Примерами таких задач являются баромембранные процессы и массоперенос с переменным коэффициентом диффузии, являющимся функцией концентрации раствора.

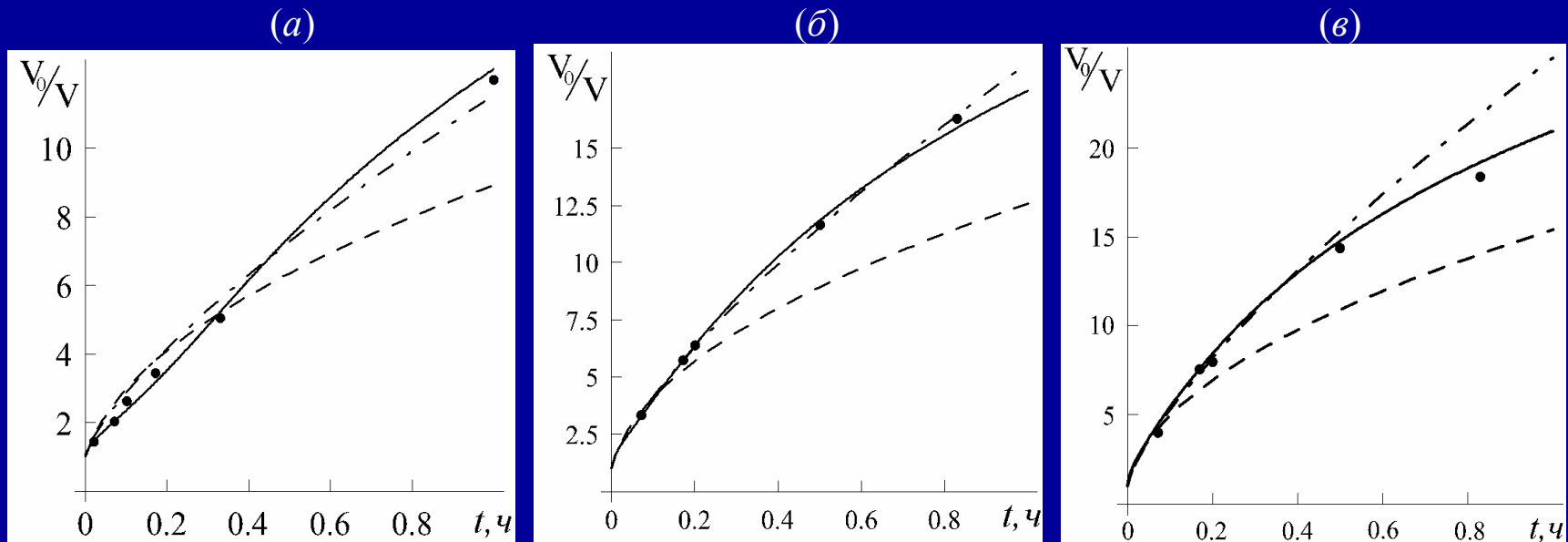
СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

1. Традиционная модель:
$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{\sqrt{1+4kt}}$$

2. Полуэмпирическая формула, полученная на основании приближенного решения:

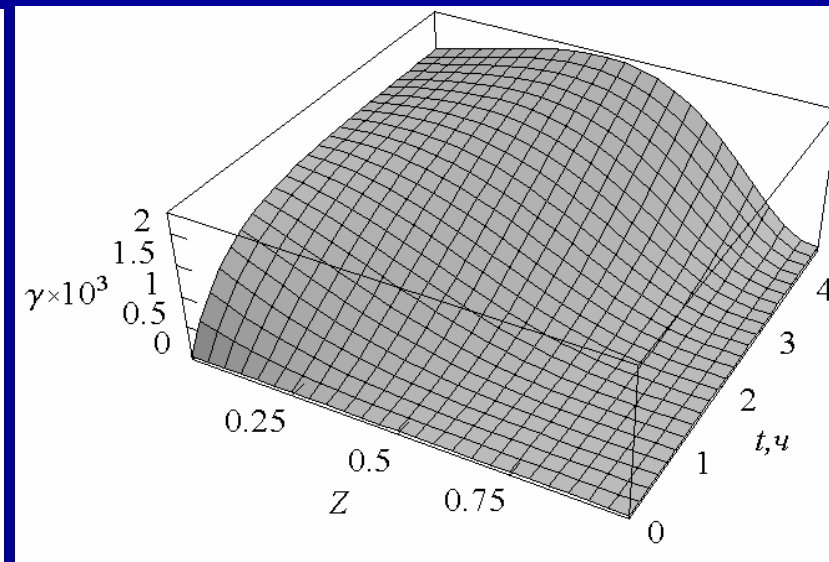
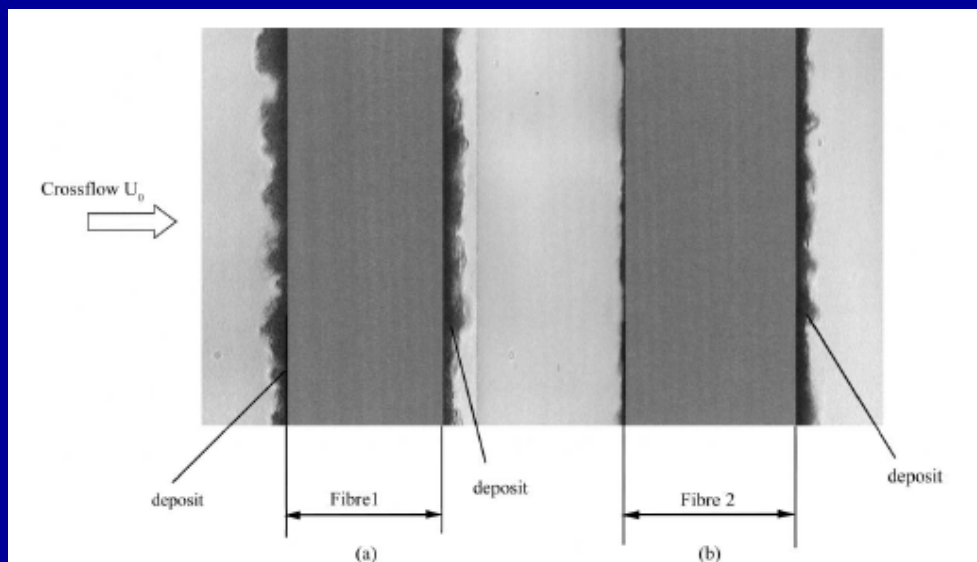
$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{1 + a_1 N_{\chi}^{1/2} (sV_0 t)^{3/4}}$$

Падение производительности фильтра со временем: точки – экспериментальные данные при (а) 20, (б) 40, (в) 60 кПа; сплошная кривая – численное решение; штриховая – традиционная формула; штрихпунктирная – полуэмпирическая формула.



Аппроксимация других экспериментальных данных, полученных на тупиковых фильтрах с наружной фильтрующей поверхностью, показывает аналогичную картину.

ЭФФЕКТ БОЛЕЕ ИНТЕНСИВНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА ВХОДНЫХ СЛОЯХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН



Images of fibres after 4 h filtration of 0.1 g/l yeast suspension with a 2.7mm transverse fibre bundle without bubbling (eight fibres, spacing = 5mm): (a) the first fibre, (b) the second fibre.

S. Chang, A.G. Fane, S. Vigneswaran,
Experimental assessment of filtration of biomass
with transverse and axial fibres, Chem. Eng. J. 87
(2002) 121–127.

Расчетный профиль удельной массовой
концентрации осадка в тупиковом
половолоконном фильтре.

РЕЗУЛЬТАТЫ

- Объем очищенного продукта заметно растет с увеличением коэффициента осаждения и падает с увеличением трансмембранного давления, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка.
- Значения коэффициента осаждения частиц, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка можно менять путем варьирования ионной силы раствора, трансмембранного давления и pH или за счет использования материала мембран, который способствует благоприятным (притягивающим) поверхностным взаимодействиям мембраны и частиц.

ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ ВНУТРИ ПОР ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

Закон сохранения массы:

$$\frac{\partial(\varepsilon_p c)}{\partial t} + \frac{\partial(cu)}{\partial z} = -s_p \frac{\partial \Gamma}{\partial t}$$

Уравнение скорости осаждения с учетом уменьшения поверхности для осаждения:

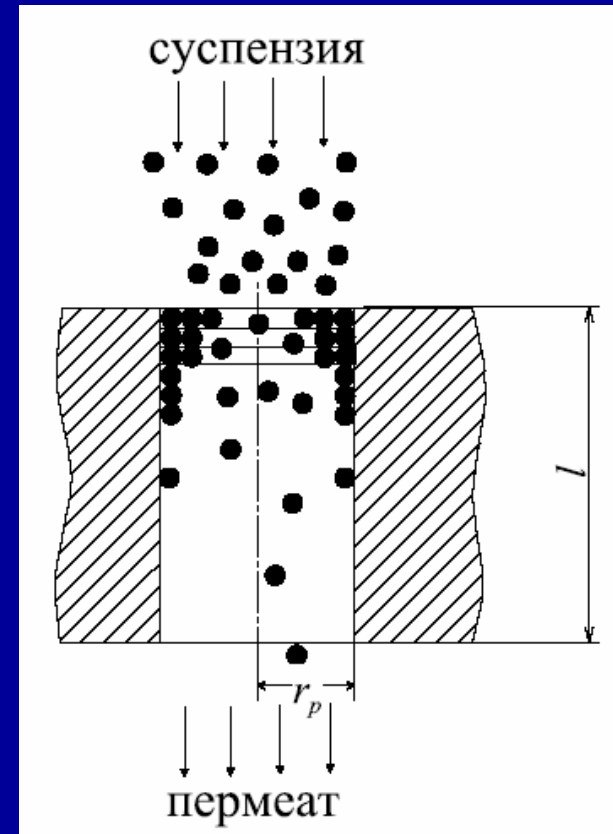
$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta F(\Gamma) c$$

Эффект уменьшения пористости:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_{p0} F^2(\Gamma)$$

Закон Дарси для большого количества слоев:

$$u = \frac{u_0}{z \int_0^z \frac{dz_1}{F^4(\Gamma)}}$$



Здесь $F(\Gamma) = \sqrt{1 - 2 \frac{\Gamma}{\theta_m \rho_p r_p}}$, ε_p – пористость мембраны, c – концентрация коллоидных частиц, u – линейная скорость, s_p – удельная поверхность пор на единицу объема мембраны, Γ – удельная массовая концентрация осажденных частиц, β – коэффициент осаждения частиц, r_p – начальный радиус поры, ε_{p0} – исходная пористость мембраны.

Начальные и граничные условия:

$$c = c_0, \quad \text{при } t \geq 0, z = 0;$$

$$c = 0, \Gamma = 0, \quad \text{при } t = 0, z > 0.$$

Задача была решена для случая, когда переменная скорость u заменена постоянным усредненным значением $\langle u \rangle$

$$\frac{\partial(\varepsilon_{p0} F^2[\Gamma] c)}{\partial t} + \langle u \rangle \frac{\partial c}{\partial z} = -s_p \frac{\partial \Gamma}{\partial t},$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \beta F[\Gamma] c.$$

На основании приближенного решения получено аналитическое выражение в виде

$$v = 3N_\beta \times \left\{ 3N_\beta + \frac{2(1-a_1\tau)(4-6N_\gamma\tau+3(N_\gamma\tau)^2)}{(1-N_\gamma\tau)^3} - 2(1-a_1\tau) \operatorname{cth} \left[\frac{N_\beta}{2(1-a_1\tau)} + \operatorname{Arth} [1-N_\gamma\tau] \right] \times \right. \\ \left. \times \left(4 + \operatorname{csch}^2 \left[\frac{N_\beta}{2(1-a_1\tau)} + \operatorname{Arth} [1-N_\gamma\tau] \right] \right) \right\}^{-1},$$

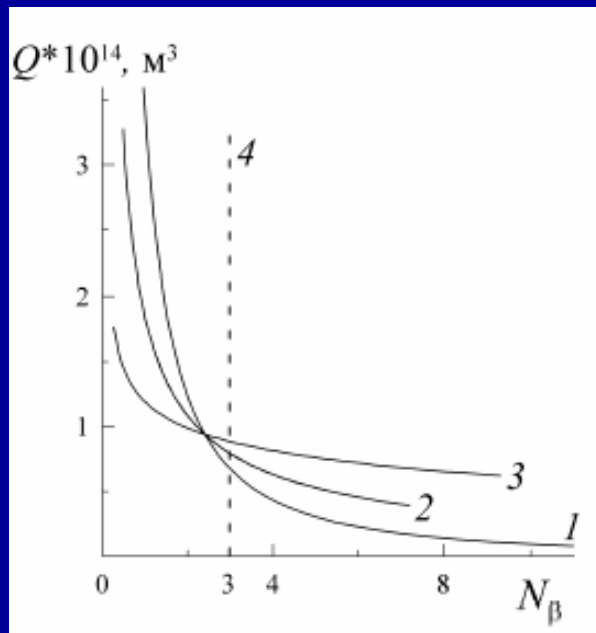
где $a_1 = 2 \frac{N_\gamma}{N_\beta} (1 - \exp[-N_\beta])$, где $\tau = s\beta t$, $N_\beta = \frac{s_p \beta l}{u_0}$, $Z = \frac{z}{l}$, $\langle v \rangle = \frac{\langle u \rangle}{u_0}$, $\gamma = \frac{s}{c_0} \Gamma$, $N_\gamma = \frac{c_0}{2\theta_m \rho_p}$.

Для преимущественно качественных оценок получена линейная аппроксимация для

безразмерной скорости пермеата v : $v \approx 1 - 4 \frac{N_\gamma}{N_\beta} (1 - \exp[-N_\beta]) \tau$.

Минимальная селективность: $R = 1 - \exp[-N_\beta]$.

В качестве параметра, который может быть использован для оптимизации выбора параметров мембраны и процесса, может быть использовано безразмерное число $N_\beta = \frac{s_p \beta l}{u_0} = \frac{16\mu\beta l^2}{r_p^3 P}$. Это безразмерное число включает комбинацию основных параметров процесса: радиус чистой поры, ее длину, трансмембранное давление и коэффициент осаждения.



Зависимость объема пермеата от безразмерного числа N_β : (1) – изменение только радиуса поры r_p , (2) – изменение только коэффициента осаждения β и трансмембранного давления P , (3) – изменение только длины поры l , (4) – селективность 95%.

НОВЫЙ ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

На основе того, что производительность тупикового половоконного аппарата с наружной фильтрующей поверхностью растет с увеличением коэффициента осаждения и аналогии между полыми волокнами и коллекторами в объемной фильтрации, был предложен новый мембранный процесс, запатентованный в США.

В чем основной недостаток ультра- и микрофильтрации? Осаждение частиц на поверхности мембран

Каков основной механизм очистки суспензии в объемной фильтрации? Осаждение частиц на коллекторах

Как взаимовыгодно совместить ультра- и микрофильтрацию с объемной фильтрацией в одном аппарате?

Закон сохранения массы:

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

Уравнение неразрывности:

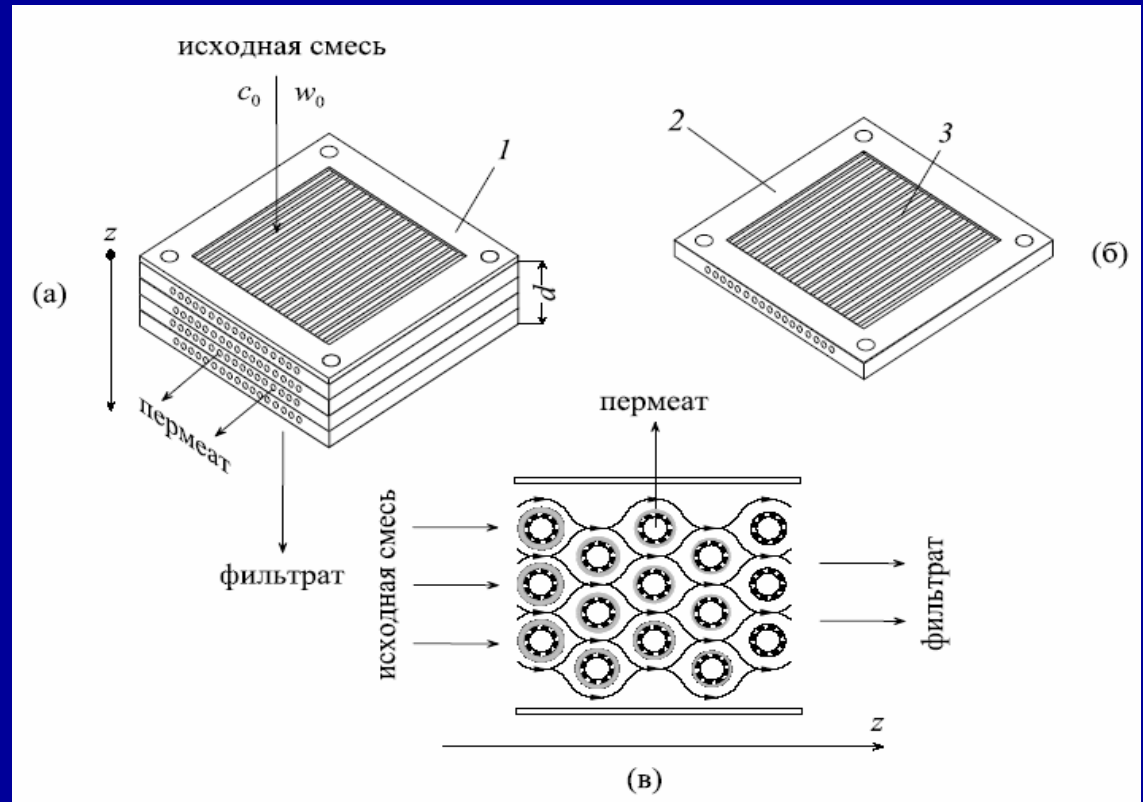
$$w = w_0 - \int_0^z s V_p dz$$

Закон Дарси:

$$V_p = \frac{P}{\mu (R_m + r_c \Gamma)}$$

Уравнение скорости осаждения:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = k_1(\Psi_1, \Gamma) c - k_2(\Psi_2, \Gamma) \Gamma + k_3 V_p c$$

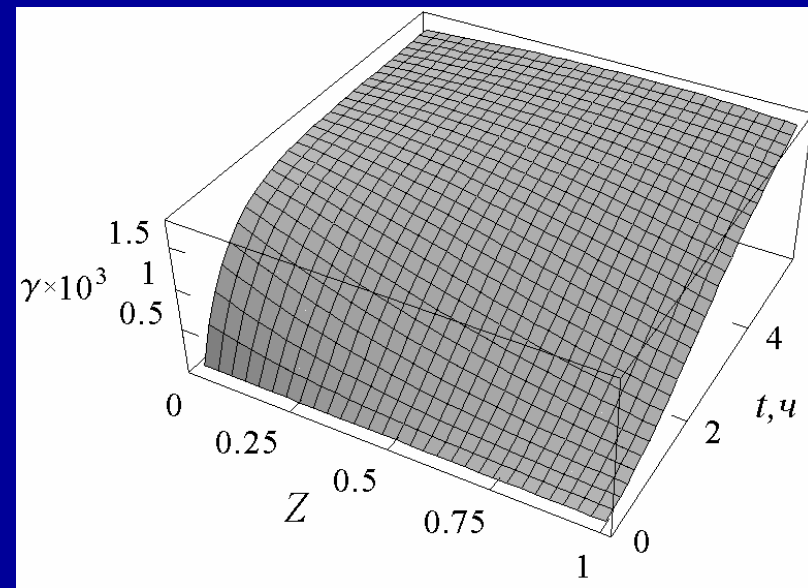
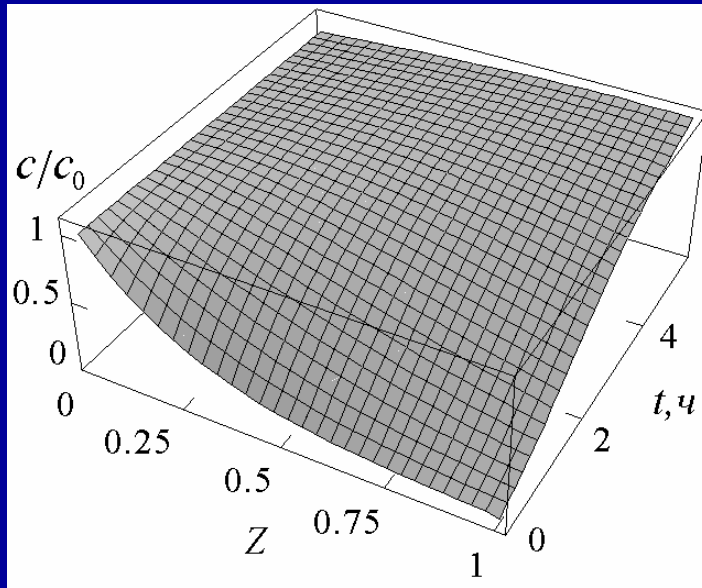


Прямоугольный картриджный фильтр: (а) картридж модулей с полволоконными мембранами (1, верхняя пластина), (б) отдельный модуль (2, перфорированная рама; 3, полволоконная мембрана), и (в) схема потоков (серые сплошные кольца – слои осадка; пористые кольца – полые волокна)

Здесь c - концентрация взвешенных частиц, Γ - удельная масса осадка на 1 м^2 наружной поверхности мембран; V_p - проницаемость; k_1 - коэффициент осаждения, k_2 - коэффициент возврата частиц из осадка, k_3 - константа, Ψ_1, Ψ_2 - векторы феноменологических параметров.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА

1. Исходная смесь постоянно подается на вход фильтра.
2. Падение потока пермеата компенсируется увеличением потока фильтрата – поддерживается постоянный выход очищенного раствора. Это новый режим для мембранного разделения.
3. Чем меньше концентрация частиц в фильтрате (ключевая характеристика объемной фильтрации), тем выше интегральный поток пермеата (ключевая характеристика баромембранных процессов) - синергетический эффект.
4. Увеличение скорости осаждения частиц приводит к повышению эффективности процесса.
5. Многоступенчатая организация процесса приводит к практически полному извлечению очищенной воды из исходного раствора.



Зависимость концентрации взвешенных частиц и удельной массовой концентрации осадка от времени и расстояния вдоль фильтра

Effect of particle retention on adsorber performance characteristics ($\beta = 5.43 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $\alpha = 4.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $s = 3.88 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, $V_0 = 6.94 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $\xi = 1$, $N_\chi = 0.0072$)

R'	c_f/c_0	V_a/V_0	V_d/V_0	Q_{af}/Q_a	Q_{ap}/Q_a	Q_d/Q_a	Q_a/Q_a^0
0.900	0.128	0.04	0.26	0.78	0.22	0.43	1.00
0.950	0.069	0.06	0.31	0.73	0.27	0.48	0.78
0.975	0.037	0.08	0.35	0.67	0.33	0.51	0.63
0.990	0.017	0.13	0.40	0.60	0.40	0.55	0.49
0.999	0.002	0.29	0.49	0.43	0.57	0.62	0.30

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

- Эффективность процесса заметно растет с увеличением коэффициента осаждения и падает с увеличением трансмембранного давления, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка.
- Значения коэффициента осаждения частиц, коэффициента возврата частиц и удельного сопротивления осадка можно менять путем варьирования ионной силы раствора, трансмембранного давления и pH или за счет использования материала мембран, который способствует благоприятным (притягивающим) поверхностным взаимодействиям мембраны и частиц.
- Оптимальный режим работы объемного мембранного фильтра достигается, когда производительность поддерживается на уровне потока пермеата в начальный момент времени
- Использование последовательного соединения нескольких объемных фильтров с потоком фильтрата от одного модуля, подаваемым на вход последующего модуля, может позволить достичь 100% извлечения воды из исходной смеси

ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПРИБЛИЖЕННОГО МЕТОДА

Рассмотрим общее нелинейное дифференциальное или интегро-дифференциальное уравнение

$$Lu = F(t, \mathbf{x}, u, f(t, \mathbf{x}, u, u_b))$$

в котором L , как правило, является произвольным линейным оператором; F - произвольная функция параметров t, \mathbf{x}, u, f ; $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ - обычно нелинейная функция переменной u , которая может включать производные и/или интегралы от u , или некоторая функция ее граничных значений u_b ; $\mathbf{x} = \{x_1, \dots, x_n\}$ - вектор координат. Функция F может включать в себя интегралы от $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ и производные от u по координатам $\{x_1, \dots, x_n\}$ и/или времени t . Интегральные операторы могут присутствовать только в правой части уравнения. $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ также может присутствовать в одном из граничных условий задачи.

Заменим $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ постоянным значением $\langle f \rangle$, вычисляемым путем усреднения $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$ в некоторой области t и \mathbf{x} , и затем решим упрощенную задачу

$$Lu = F(t, \mathbf{x}, u, \langle f \rangle).$$

Если одно из граничных условий зависит от функции $f(t, \mathbf{x}, u, u_b)$, то последнюю также заменяют на $\langle f \rangle$.

Значение $\langle f \rangle$ в момент времени t на границе S определяют путем решения

$$\text{интегрального уравнения } \langle f \rangle = \frac{1}{tS} \int_0^t \int_S f(t_1, \mathbf{x}, u[t_1, \mathbf{x}, \langle f \rangle]) \delta S dt_1$$

с помощью итеративного алгоритма $\langle f \rangle^{(i+1)} = \frac{1}{tS} \int_0^t \int_S f(t_1, \mathbf{x}, u[t_1, \mathbf{x}, \langle f \rangle^{(i)}]) \delta S dt_1$.

Вычисленные значения подставляют в выражения, полученные на основе упрощенной задачи. Функцию $\langle f \rangle$ можно вычислить в нескольких точках, а затем использовать простую интерполяцию по этим точкам.