

КОЗЛОВ ВОЛОДИМИР ОЛЕКСІЙОВИЧ

**РОЗРОБКА ПРОЦЕСІВ РОЗДІЛЕННЯ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ПІДСТАВІ
МЕТОДУ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ**

05.17.08 — Процеси і апарати хімічної технології

**Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук**



AB 27, 833



00815237 (Q) на кафедрі загальної та неорганічної хімії
Харківського політехнічного інституту.

Наукові керівники:

- доктор технічних наук, академік АН України Товачнянський Леонід Леонідович;
- доктор технічних наук, професор Кутовий Вячеслав Васильович.

Провідна установа: — Український науково-дослідний та конструкторський інститут хімічного машинобудування, м. Харків.

Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук, професор Безуглий Василь Данилович;
- кандидат технічних наук, зав. лабораторією Коробанов Володимир Миколайович.

Захист дисертації відбудеться „ 2 “ 07 1993 р.
о 11 г. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 068.39.03 в
Харківському політехнічному інституті (310002, м. Харків,
ГСП, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Харківського політехнічного інституту.

Автореферат розіслано „ 31 “ 05 1993 року.

Вчений секретар

Г. Я. ЯКИМЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Досягнення у галузі мембранології та суміжних фундаментальних дисциплін, зокрема, розроблення за останні десять років промислових технологій ряду нових гідрофобних мікропористих мембран поклали початок інтенсивним дослідженням в області відносно нового процесу мембранної технології - мембранної дистиляції (МД). Ефективність та практична значущість цього процесу зумовлюється його високою розділяючою можливістю, що значно перевищує таку у зворотньоосмотичному розділенні. Особливим фактором, що звертає увагу дослідників на МД, є можливість реалізації процесу при відносно невисоких температурах та тиску, що дозволяє використовувати дешеві джерела низькопотенційної енергії та застосовувати компактне обладнання з недорогих полімерних матеріалів. Все це обумовлює перспективність застосування даного методу для вирішення таких проблем, як отримання питної, надчистої та апірогенної води, води для парових котлів, знесолювання і концентрування розчинів та деяких інших.

Не дивлячись на число публікацій, яке збільшується з даного предмету, цілий ряд питань, пов'язаних з кількісним описом механізму трансмембранного масопереносу, а також з необхідністю обліку та оцінки ступеня значущості різних факторів, які визначають продукційність і селективність процесу, залишається маловивченим або недостатньо розробленим. Практично ж рекомендації з виробу варіанту процесу або апаратурно-технологічного оформлення поки мають протирічний і часто відкритий характер. Все це вказує на те, що нові дослідження особливостей процесу мембранної дистиляції є актуальними і будуть сприяти його подальшій оптимізації, інтенсифікації та практичній реалізації.

Мета та задачі роботи. Мета роботи - дослідження явищ переносу при МД-розділенні водних розчинів різних електролітів, визначення факторів, впливаючих на ефективність процесу та створення методики його розрахунку.

Відповідно до мети роботи визначаються задачі дослідження:

1. Теоретичне дослідження механізму трансмембранного масо- і

теплопереносу в умовах випаровування через гідрофобні мембрани.

2. Створення бази даних і програмно-алгоритмічного забезпечення блоку розрахунку фізико-хімічних властивостей електролітичних систем.

3. Теоретичне вивчення впливу поперечного потоку пермеату на параметри тепло- і масообміну.

4. Розробка математичної моделі та аналітичне дослідження процесу.

5. Експериментальне дослідження мембранної дистиляції в умовах апарату з мішалкою і модуля проточного типу.

6. Оцінка параметрів моделі і факторів, що впливають на ефективність процесу.

7. Вивчення впливу типу і геометричних параметрів мембран на характеристики процесу.

8. Вивчення ефектів, пов'язаних з концентраційно- і температурно-поляризацією.

9. Дослідження особливостей мембранно-дистиляційного розділення розчинів, обидва компоненти яких є леткими речовинами.

10. Проведення випробувань з очистки таліймістких відходів виробництва монокристалів, опріснення морської води і концентрування розчинів тіаміну методом мембранної дистиляції для визначення можливості реалізації процесу в промисловому масштабі.

Наукова новизна. Запропонований новий напівемпіричний метод розрахунку однієї з найважливіших характеристик процесу МД - коефіцієнту трансмембранного масопереносу, який не розглядався раніше. Даний метод покладений в основу математичної моделі, використаної для прогнозування процесу МД в різних умовах. Адекватність математичної моделі підтверджена задовільним збігом масивів розрахункових і експериментальних даних. Встановлена можливість значної інтенсифікації процесу МД шляхом оптимального вибору гідродинамічного та теплового режимів. Вперше обґрунтовано та експериментально підтверджено вплив поперечного потоку пермеату на характеристики переносу.

Практична цінність. Практична значущість роботи полягає

Г. Я. ЯКИМЧЕНКО

в підтвердженні доцільності промислової реалізації процесу і розробці вихідних даних та рекомендацій по його проектуванню. Результати прикладних досліджень показують, що даний метод дозволяє робити очистку рідких таліймістких відходів виробництва монокристалів до санітарно-допустимих норм, при мінімальній попередній підготовці отримувати із морської зоди деіонізовану воду марки В, а також виробляти глибоке концентрування термолабільних розчинів тіаміну при відносно низьких температурах, виключаючи тим самим термічний розклад продукту. Робочий інтервал температур процесу складає $50 \pm 70^\circ$, що підвищує ефективність його використання при наявності джерел дешевої низькопотенціальної енергії.

Автор роботи вносить до захисту:

- фізичну та математичну моделі тепло- і масопереносу при мембранній дистилації;
- результати теоретичних та експериментальних досліджень впливу режимних та фізико-хімічних параметрів на ефективність процесу;
- результати промислового впровадження методу щодо очистки рідких таліймістких відходів виробництва монокристалів, отримування питної води із морської в екстремальних умовах та концентрування термолабільних розчинів тіаміну;
- методику розрахунку процесу та коефіцієнту проникності мембрани;
- конструкцію мембранного модуля.

Апробація роботи. Питання, що розглянуті в дисертації, доповідалися на наукових конференціях ХІІІ протягом 1991-1993 років.

Публікації. За темою дисертації опубліковані 5 праць.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох глав, закінчення та додатку. Викладена на 168 стор. машинописного тексту, який містить 43 малюнки, 7 таблиць. Бібліографія містить 141 працю вітчизняних та зарубіжних авторів.

Літературний огляд.

В огляді поданий зіставний аналіз різних експериментальних методик дослідження та алгоритмів розрахунків процесу МД, типів і властивостей застосованих мембран, а також кола задач, для вирішення яких пропонується даний метод розділення.

Докладно розглянуто пропонувані механізми трансмембранного масо- і теплопереносу, вплив морфологічних характеристик мембран на процес випаровування. Обговорені практичні рекомендації з реалізації та інтенсифікації МД, вибору варіанту процесу й конкретного типу апарата. Відзначений їх несистематичний і протирічний характер.

Показано, що наявність розрізаних і значно розбіжних експериментальних даних не дозволяє створити модель, придатну для опису процесу МД в широкому інтервалі зміни параметрів, що стримує розробку методу в промислових масштабах.

На основі аналізу експериментальних даних визначене коло невирішених питань процесу і сформульована мета роботи.

Математичне моделювання процесу
контактної мембранної дистиляції.

В основі процесу МД покладена здатність мікропористих мембран бути нероникними для незмочувчих їх рідких систем і одночасно пропускати пари леткого компоненту. В загальному випадку проникний пар (пермеат) випаровується з поверхні менісків гарячого розчину, дифундує через поровий простір мембрани і конденсується на поверхні менісків холодного розчину (мал.1). При цьому рухавча сила процесу обумовлена наявністю градієнту тиску парів леткого компоненту, що приводить до наступного виразу для опису величини потоку пермеату:

$$J = C \Delta P, \quad (1)$$

де C - коефіцієнт трансмембранного масопереносу (проникність), $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$.

Переходячи до об'ємних температур потоків вихідного розчину і пермеату

$$J = C \frac{dP}{dT} \text{TPC} (T_f - T_p), \quad (2)$$

Коефіцієнт температурної поляризації

$$\text{TPC} = 1 / (1 + K_m / K) \quad (3)$$

визначає долю загальної рухавчої сили процесу $(T_f - T_p)$, що приходить на забезпечення істинної рухавчої сили масопереносу $(T_{fm} - T_{prm})$. Ефективний коефіцієнт теплопередачі мембрани K характеризує сумісний теплообмін в мембрані

$$K_m = k_v + k_c. \quad (4)$$

Коефіцієнти теплопередачі парогазової суміші і полімерної матриці мембрани визначаються як

$$k_v = J \Delta H_v / \Delta T_m; \quad (5)$$

$$k_c = \lambda_m / \delta_m. \quad (6)$$

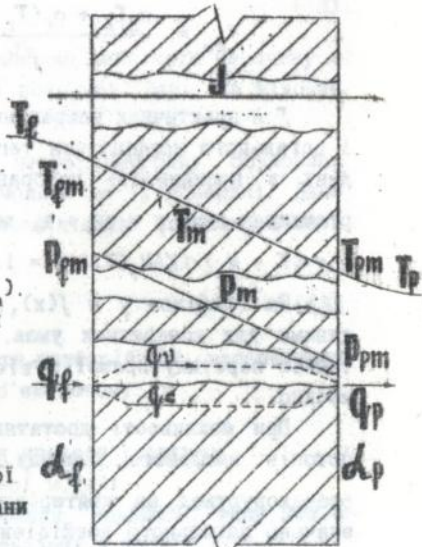
Загальний коефіцієнт теплопередачі системи зв'язаний з коефіцієнтами теплопередачі до і від поверхні мембрани

$$1/K = 1/\alpha_f + 1/\alpha_p. \quad (7)$$

Внаслідок температурної поляризації величини T_{fm} і T_{prm} можуть значно відрізнятись від відповідних об'ємних температур T_f і T_p . Експериментальне визначення безпосередніх значень T_{fm} і T_{prm} достатньо важке, а в деяких випадках (наприклад, порожнистоволоконні мембрани) практично неможливе.

Нами показано, що температури на поверхні мембрани можуть бути розраховані в залежності від режимних параметрів, а також коефіцієнта температурної поляризації:

$$T_{fm} = \frac{\alpha_f T_f + \alpha_p (T_p + \text{TPC}(T_f - T_p))}{\alpha_f + \alpha_p}; \quad (8)$$



Мал. 1. Профілі температури та тиску в мембрані.

$$T_{pm} = \frac{\alpha_p T_p + \alpha_f (T_f - \text{TPC}(T_f - T_p))}{\alpha_f + \alpha_p}, \quad (9)$$

Для практичних розрахунків коефіцієнта проникності мембрани і загального коефіцієнта теплопередачі системи експериментальні дані з проникності мембрани при $\Delta T_p \leq 10\text{K}$ апроксимувалися рівнянням виду $y = ax + b$, де $y = (T_f - T_p) / JAH_v$, $x = 1 / (dP/dT)$, $a = (K + k_c) / (KAH_v C)$ і $b = 1 / K$.

За графіком $y = f(x)$, побудованим за експериментальними даними для конкретних умов, K і C визначаються відповідно за точкою перетину прямої з віссю ординат і кута нахилу її до осі абсцис.

При можливості достатньо точного визначення режимів руху потоків вихідного розчину і пермеату коефіцієнти α_f і α_p розраховуються за критеріальними рівняннями. Задовільний збіг значень загального коефіцієнта теплопередачі, обчисленого в (7) і визначеного графічно, є доказом адекватності моделі і надійності експериментальних даних.

Аналіз наших і літературних експериментальних результатів показує очевидність впливу поперечного потоку пермеату на параметри тепло- і масообміну. Вплив поперечних потоків помірної інтенсивності оцінюємо за допомогою параметра проникності поверхні

$$b = J / (0.5 c_{fo} \cdot \rho \cdot w), \quad (10)$$

де $0.5 c_{fo} = 1.328 / \text{Re}^{0.5}$ - безрозмірний коефіцієнт тертя.

У випадку високої інтенсивності масопереносу ступінь впливу потоку пермеату характеризуємо співвідношенням

$$\psi = St_n / St_{no} = St_d / St_{do}, \quad (11)$$

де St_o - теплове і дифузійне числа Стантона, обчислені в допущенні відсутності поперечного потоку. Параметр проникності в даному випадку визначається як

$$b = J / (\rho \omega_f St_0). \quad (12)$$

Графічна залежність $\psi = f(b)$ дозволяє визначити величину ψ з розрахованого параметру проникності поверхні. Далі, за відомим значенням, St_0 розраховуємо Nu і α_f .

Перважний перенос розчинника через мембрану обумовлює зростання концентрації розчиненої речовини на її поверхні. Дане явище характеризується величиною коефіцієнта концентраційної поляризації:

$$CPC = c_{fm} / c_f = \exp(J / \beta), \quad (13)$$

де $\beta = D / \delta$ - коефіцієнт зворотн-одифузійного масопереносу розчиненої речовини від мембрани в об'єм потоку.

Експериментальне дослідження процесу і оцінка параметрів математичної моделі.

Дослідження проводились на мембранах "ВЛАДИПОР" типу МФФ і МФФК, основні властивості яких представлені в табл.1.

Таблиця 1.

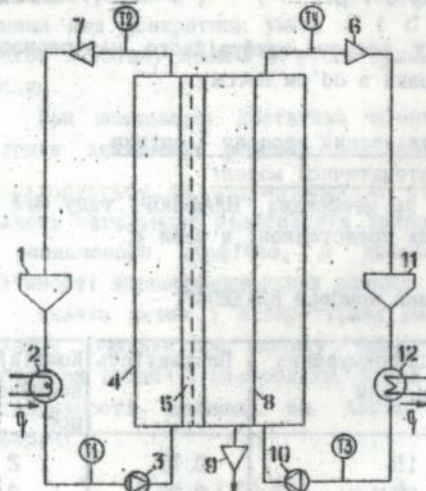
Геометричні характеристики мембран ВЛАДИПОР.

Марка мембрани	Розмір затримуваних частинок, мкм	Поруватість	Коефіцієнт покрученості пор
МФФ1, МФФК1	0.15	0.71	2
МФФ2, МФФК2	0.25	0.72	2
МФФ3, МФФК3	0.45	0.75	2
МФФ4, МФФК4	0.60	0.80	2

Для оцінки впливу режимних параметрів потоку, на характеристики масо- і теплопереносу експерименти проводились на установках, що забезпечують різний рівень температурної поляризації, в умовах апарату з мішалкою і модуля проточного типу.

Конструкція апарату з мішалкою передбачала можливість його різних орієнтацій для вивчення впливу конвекції на процеси переносу. Швидкість змішування в напівячейках змінювалася від 1

до 10 с^{-1} . Притім, що вплив швидкості змішування на продуктивність мембрани залишається істотним тільки до $n = 6 \div 7 \text{ с}^{-1}$, подальше збільшення числа обертів практично не впливало на J . Дані мал. 5 являють порівняння теоретичної продуктивності без врахування температурної поляризації (А) і з врахуванням ТРС (Б) в залежності від різниці парціальних тисків в системі. Достатньо добрий збіг розрахункових (Б) і експериментальних (В) даних показує необхідність врахування температурної поляризації в розрахунках. Разом з тим, мала величина ТРС ($0.08 \div 0.2$) показує, що процес в даному випадку лімітований теплопереносом, що не дозволяє досягати значних тангс-мембранних потоків в умовах апарату з мішалков.



Мал. 2. Схема циркуляційної установки.

кондуктометрично на проточних ячейках 6,7 для виміру І.П.

Температура і витрата потоків визначались хромель-копелевими термопарами і ротаметрами типу РЖ. Кількість пермеату фіксувалась по градуьованій бюретці. Умови термостатування дозволяли отримувати фіксовані значення ΔT_b , при яких спостерігалась постійність потоків пермеату.

Для визначення константи проникності C і загального коефіцієнту теплопередачі за експериментальними даними (при $\Delta T_b \leq 10 \text{ K}$) будувались залежності $\Delta T / J \Delta H_v$ від $1 / (dP / dT)$ для кожної мембрани в конкретних умовах. Так, для мембрани МФ4

Для мінімізації температурної поляризації був розроблений модуль проточного типу 4, в якому мембрана 5 вміщала на охолоджену поверхню 8, дозволяючи, таким чином, отримувати пермеат не змішаний з холодним потоком (мал. 2). Перекачка вихідного і охолоджуючого розчинів здійснювалась циркуляційними насосами 3,10, зміна концентрації пермеату і ретентату фіксувалась

при швидкостях вихідного потоку 0.2 і 0.4 м/с тангенс кутів нахилу прямої і точки перетину з віссю ординат відповідно склали 0.623; 0.47; 0.81 і 0.341 (мал. За, б), що відповідає значенням загального коефіцієнта теплопередачі системи 1600 і 2930 Вт/м²К. Коефіцієнт проникності C , визначений графічно, склав відповідно $5.45 \cdot 10^{-3}$ і $5.29 \cdot 10^{-1}$ кг/м² · с · Па.

Дані про проникність МФФ1 свідчать про лінійність залежності J від ΔP_b і ΔP_c , відповідно, про переважно кнудсенівський характер механізму дифузії (мал. 4). Нелінійність подібної залежності з'являється у мембрани МФФ3 і МФФ4, що вказує на змішаний характер дифузії в таких системах. Дане передбачення підтверджується розрахунковими даними про величини коефіцієнтів кнудсенівської, молекулярної і змішаної дифузії C_k , C_D , C_C для мембран з різним розміром пор (крива А, Б, і В мал. 5). Очевидно, що найбільш близькі значення мають коефіцієнти змішаної дифузії і експериментально визначені величини C .

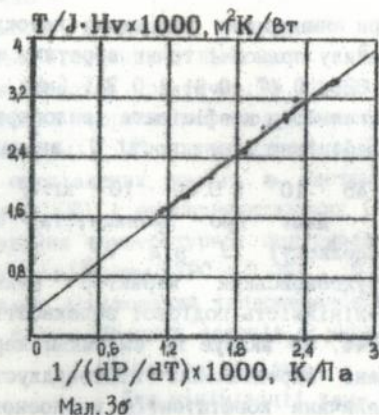
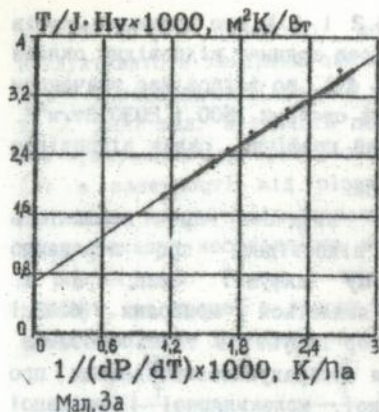
Методом статистичної обробки експериментальних даних було отримано рівняння залежності коефіцієнту проникності мембрани C від середньої температури мембрани T_m та загального коефіцієнту теплопередачі K при $T_m = 40 - 70^\circ\text{C}$ і $K = 500 - 4000 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$:

$$C = A (K - T_m)^a / (K + T_m)^b, \quad (14)$$

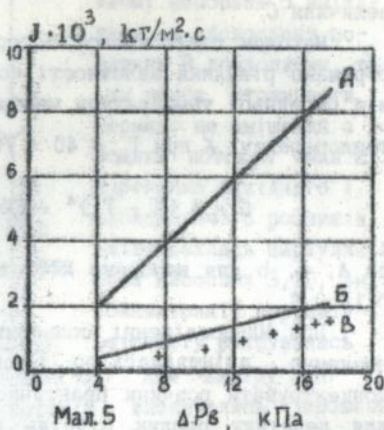
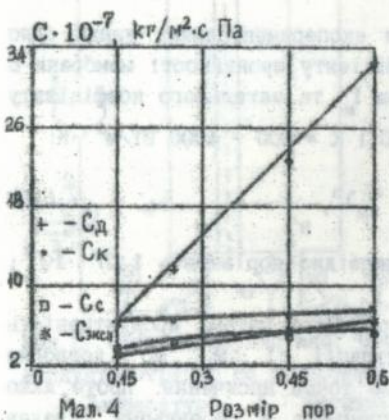
де A , a , b для мембрани МФФ3 відповідно дорівнюють $1.07 \cdot 10^{-6}$; 0.1; 0.2.

При МД-розділенні сольових розчинів питома продуктивність незначно змінювалась до концентрації i М, що дозволяє концентрувати розчини практично до точки насичення. Проте, якщо для нелетких сполук ступінь затримання в середньому складав 99.92 - 99.98%, то для систем з легким електролітом селективність помітно зменшується вже при i М (мал. 6), що свідчить про відсутність впливу мікропоруватих мембран на парорідинну рівновагу в системі.

В цілому МД можна характеризувати як достатньо ефективний тепловий процес (теплові втрати в середньому складають 20-50 %). Ефективність випарування ЕЕ збільшується з ростом робочих



Мал. 3а, б. Екстраполяція експериментальних даних для визначення коефіцієнту проникності та загального коефіцієнту теплопередачі.



Мал. 4. Вплив морфологічних характеристик МФ1 - МФ4 на механізм трансмембранної дифузії.

Мал. 5. Залежність питомої продуктивності від об'ємної різниці температур без і з обліком температурної поляризації.

температур, але це збільшення відносне (при дійсно зростаючому k_v величина k_c лишається незмінною).

Для розбавлених розчинів величина потоку пермеату незначно залежить від товщини мембрани, так як із зменшенням δ_m коефіцієнт проникності C зростає, але разом з ним зростає і коефіцієнт теплопередачі матриці мембрани k_c , що зрівноважує, таким чином, обидва ефекти. Аналогічно ефективність випарування також виявляється незалежною від δ_m .

Параметром мікроструктури мембрани, позитивно впливаючим на зріст J , є поруватість ε : з її збільшенням коефіцієнт проникності C зростає, а коефіцієнт теплопередачі полімерної матриці k_c зменшується.

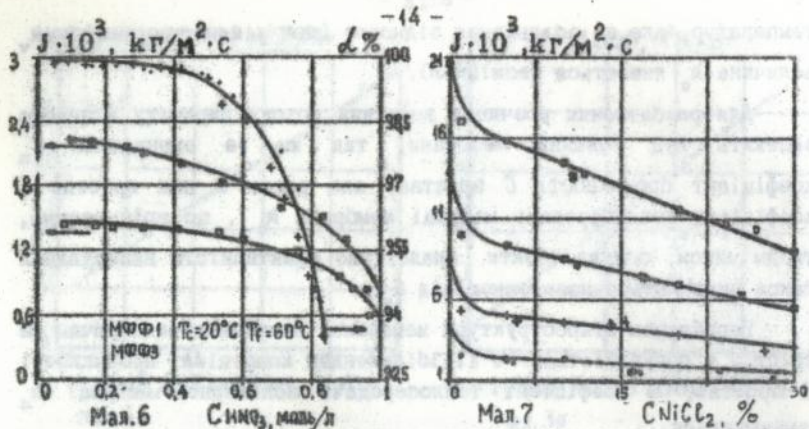
Для оцінки параметрів моделі та визначення ступеня впливу різних факторів на характеристики процесу було порівнено розрахункові та експериментальні дані МД-розділення 30% розчину $NiCl_2$ відносно до води (мал. 7). Результати порівняння показано в табл. 2.

Таблиця 2.

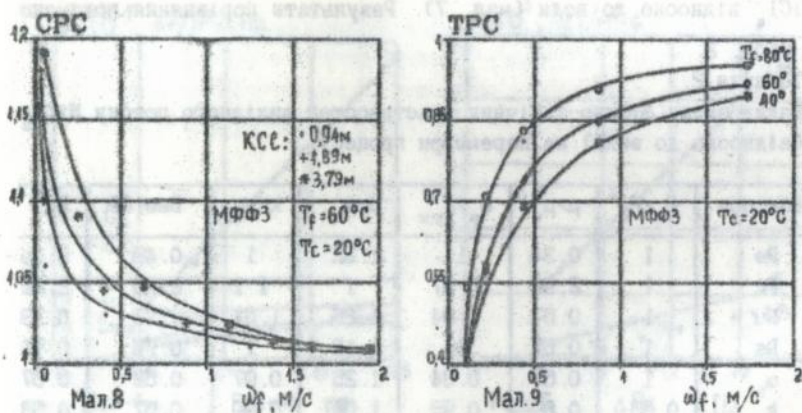
Вплив зміни фізико-хімічних властивостей вихідного потоку $NiCl_2$ (відносно до води) на параметри процесу.

Фактори	P_w/P_w^0	μ/μ_w	C_p/C_{pw}	ρ/ρ_w	λ/λ_w	Без CP	Всі
Re	1	0.34	1	1.32	1	0.45	0.45
Pr	1	2.98	0.67	1	1.1	2.20	2.22
Nu	1	0.67	0.84	1.25	1.04	0.73	0.73
Da	1	0.67	1	1.12	1	0.75	0.76
α_f	1	0.67	0.84	1.25	0.97	0.68	0.67
k_v	0.65	0.89	0.96	1.04	0.99	0.57	0.53
J	0.71	0.76	0.98	1.07	0.99	0.56	0.51

Очевидно, що найбільший вплив на зменшення питомої продуктивності виявляє зниження парціального тиску і підвищення в'язкості розчину при зростанні концентрації електроліту. Незначний рівень концентраційної поляризації ($CP = 1.08 - 1.12$) зумовлює зменшення J на 4 - 6% (мал. 8), а температура



Mal. 6. Вплив концентрації легкого електроліту на продуктивність і селективність МФФ1 та МФФ3.



Mal. 7. Залежність питомої продуктивності МФФ4 від концентрації NiCl_2 при різних температурах вихідного розчину.

Mal. 8. Вплив швидкості і концентрації вихідного потоку на величину концентраційної поляризації.

Mal. 9. Залежність коефіцієнту температурної поляризації від швидкості вихідного потоку.

поляризація ефективно знижується з підвищенням швидкості вихідного потоку (мал. 9).

Промислове застосування мембранної дистиляції.

Експерименти з очистки рідких відходів від талію проводились на модулі проточного типу з вищевказаної методики. Зміна концентрації вихідного розчину і пермеату фіксувалась кондуктометрично. Вміст талію в пермеаті визначався на спеціалізованій полярографічній установці. Реєстрація полярограм проводилась на двохкоординатному потенціометрі типу ПДА-1. Аналіз експериментальних даних з МД-розділення відгонів, отриманих звичайною одноразовою дистиляцією, показує, що при $T_f = 70^\circ\text{C}$ процес характеризується достатньо високою питомою продуктивністю ($18,30 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{г}$, в залежності від номінального розміру пор мембрани) і ступенем розділення $99,92,99,94\%$, при вмісті талію в пермеаті $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ мг/л}$.

Деяка інша картина спостерігається при переробці достатньо концентрованих таліймістких рідких відходів ($\chi = 13 + 14 \text{ См/м}$). Дані мал. 11 показують, що вміст талію в пермеаті не перевищує допустимого значення (10^{-4} мг/л) тільки в випадку застосування МФФ1, тобто при відносно невеликих трансмембранних потоках. Підвищення температури, також як і збільшення номінального розміру пор мембрани, приводить до росту продуктивності і, відповідно, до збільшення дифузійного потоку розчиненої речовини через гідрофільні ділянки порового простору мембрани. Дана обставина примушує критично підходити до вибору оптимального співвідношення: продуктивність - якість пермеату.

Порівняння параметрів мембранної дистиляції з такими у зворотноосмотичному розділенні (мал. 10) підтверджує доцільність використання методу МД для отримання питної води в екстремальних умовах. Експерименти з МД-опріснення морської води також проводились на установці циркуляційного типу. Попередня підготовка вихідної води складалась тільки з однієї операції - очистки її від грубих механічних домішків на паперовому фільтрі N88 типу "Filtrak".

Особливо слід відзначити якість пермеату. Навіть при факторі концентрування $CF = 4,5$, ступінь ватримки ніколи не була менше 99% . В середньому цей показник складав $99,92\%$. Склад

пермеату досліджувався в лабораторіях хімічного та бактеріального аналізу Алуштинської санітарно-епідеміологічної станції, а також в лабораторії фізико-хімічних досліджень Інституту мінеральних ресурсів (м. Сімферополь). Кількісні вияви катіонів виконувались методом атомноабсорбційної спектрофотометрії на спектрофотометрах "Сатурн" С-112 (лужні і лужноземельні метали) і Hitachi Z-7000 (важкі метали). Порівняльна характеристика показників якості пермеату мембранно-дистиляційного і зворотньоосмотичного (літературні дані) опріснення морської води приводяться в таблиці 3. Якість пермеату, отриманого МД-розділенням, відповідає деонізованій воді марки Б.

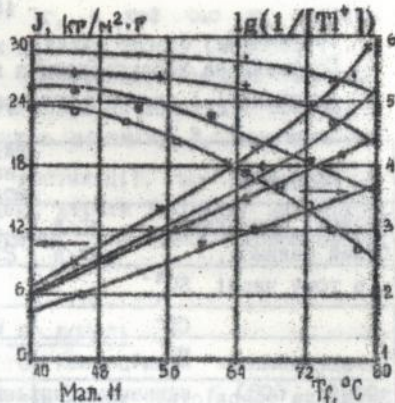
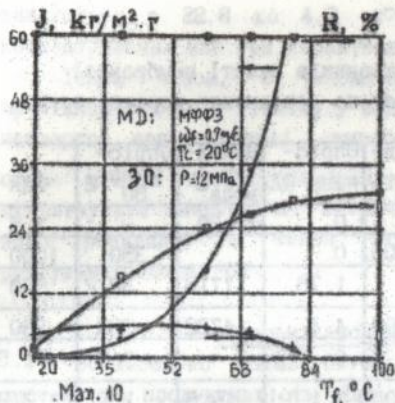
Дослідження можливості переробки лабільних розчинів методом мембранної дистиляції проводились на модельних розчинах тіаміну. Зміна концентрації вихідного розчину, а також якість пермеату фіксувались кондуктометрично.

Результати експериментів показують, що питома продуктивність мембран МФФ незначно знижується з ростом концентрації ретентату до 28±30%. Помітне зменшення продуктивності спостерігається при досягненні концентрації ретентату 40±50%. При цьому селективність залишається достатньо високою (>98.9%) аж до концентрації 25±30%. З подальшим ростом концентрації спостерігається її зниження до 97±98%, що пов'язано, видно, як із збільшенням дифузії розчиненого компоненту через гідрофільні пори мембрани, так із підсиленням гідрофілізуючого впливу молекул тіаміну на мікроструктуру полімерної матриці мембрани при рості концентрації вихідного розчину.

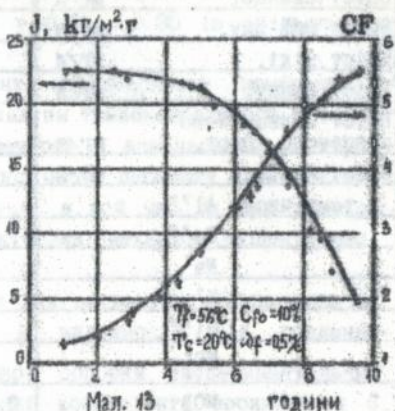
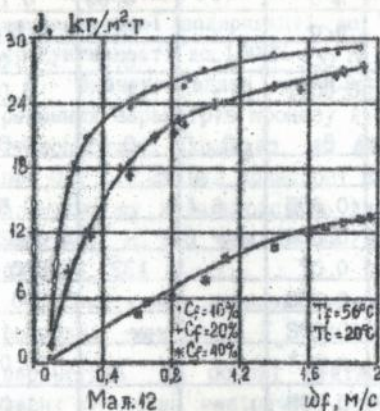
Для областей відносно невеликих концентрацій збільшення швидкості потоку більш 0.5±0.6 м/с надає малоефективний вплив на продуктивність (мал. 12), в той час як для достатньо концентрованих розчинів спостерігається практично лінійна залежність продуктивності від швидкості аж до $u = 2$ м/с, що звичайно пов'язано із зменшенням в'язкісних ефектів при турбулізації потоку.

Більш складний характер має зміна залежності питомої продуктивності і ступеня концентрування від тривалості процесу.

За десять годин роботи продуктивність МФФ3 закономірно



Мал. 10. Порівняльна характеристика МД і зворотного осмосу. Залежність питомої продуктивності і ступеня затримання процесу від температури вихідного розчину 1% NaCl.



Мал. 11. Розділення рідких таліймістких відудів. Вплив температури вихідного потоку на продуктивність і якість пермеату для мембран МФФ1 - МФФ4.

Мал. 12. Вплив швидкості потоку розчину тіаміну на питому продуктивність МФФ3 при різних концентраціях.

Мал. 13. Кінетика МД-зневоднення розчинів тіаміну. Залежність питомої продуктивності і ступеня концентрування від тривалості процесу.

Таблиця 3.
Порівняльна характеристика показників якості мембранної
дистиляції і зворотнього осмосу по опрісненню морської води.

Параметр	Вихід- на вода 1	Опріс- нена МД	Вихід- на вода 2	Опріс- нена 30 2	ГДК
Зважені речовини, мг/л	19	0	16.20	-	1.5
Сухий залишок, мг/л	21900	0	-	350	1000
в тому числі SO_4^{2-}	- ³	1.76	1713	32.2	500
Cl^-	9800	4.4	4722	323	350
F^-	-	0	-	0.2	1.5
Загальна твердість, ммоль/л	100	0.1	19.5	1.9	3.5
в тому числі Ca^{2+}	-	0	8.4	0.1	1.2
Mg^{2+}	-	0.1	16.1	1.8	2.3
Вміст заліза, мг/л	-	<0.02	0.2	0.1	0.3
Вміст свинцю, мг/л	-	н/о	-	0.05	0.1
Вміст міді, мг/л	-	н/о	-	0.04	0.05
Вміст міді, мг/л	-	0.002	-	0.5	3.0
Вміст цинку, мг/л	-	0.0011	-	1.1	5.0
Вміст залишкового активного хлору, мг/л	-	0	2	0	0.5
Вміст йонів, мг/л					
в тому числі Al^{3+}	-	<0.005	0.4	-	0.5
Be^{2+}	-	<0.0001	-	-	0.0002
Na^+	-	0.07	-	133	200
K^+	-	0.058	-	-	300
Ni^{2+}	-	<0.002	-	-	0.1
NO_3^-	-	н/о ⁴	-	-	10.0
NO_2^-	0.013	0.005	-	-	1.0
Окисність, мг/л	2.56	0.46	2.4	0.7	-
Колі-індекс	<50	<3	-	-	<3
Загальна мікробна обсімені- ність, ML/ML	2000	0	-	0	100

- 1 - вода Чорного моря (с. М. Маяк, Кримська обл.), вихідний солесміст 18 г/л
- 2 - за даними обезсолвання води Азовського моря
- 3 - дані відсутні
- 4 - не виявлено.

знижується з 22.8 до 4.2 кг/м² · г, в той час як ступінь концентрування має три характерних ділянки зросту (мал. 13).

Таким чином, є можливим, наприклад, процес випарки проміжних розчинів тіаміну у вакуум-апаратах на стадії третьої і четвертої кристалізації виробництва вітаміну В₁ замінити на більш м'який процес мембранної дистиляції, що дозволило б мінімізувати енергетичні витрачання, втрати продукту внаслідок його розкладу, а також відсунути небезпеку корозійного руйнування апаратури.

Основні висновки по роботі.

1. Встановлено вплив загального коефіцієнта теплопередачі системи на продуктивність. При низьких значеннях K (500 + 1000 Вт/м² · К) процес характеризується значною температурною поляризацією ($TPC = 0.08 + 0.25$) і, відповідно, невеликою продуктивністю.

Підвищення K до 2000 + 3500 Вт/м² · К сприяє зниженню рівня температурної поляризації до $TPC = 0.6 + 0.85$ із збільшенням продуктивності до 1000%.

2. Вивчено вплив морфологічних характеристик мембрани і режимних параметрів процесу на механізм трансмембранного масо- і теплоперносу. Показано, що для мембран з номінальним розміром пор 0.1 + 0.25 мкм транспорт пароподібного пермеату здійснюється в основному кудсеновською дифузією, в той час як при розмірі пор 0.4 + 0.6 мкм більш характерний механізм молекулярно дифузії.

3. Аналітично отримані рівняння для розрахунку температур на поверхні мембрани T_m і T_p в залежності від режимних параметрів. На основі статистичної обробки експериментальних даних отримана емпірична залежність коефіцієнта проникності C від середньої температури мембрани і загального коефіцієнта теплопередачі K .

4. Вивчено вплив концентраційної поляризації на процес. В середньому $CPC = 1.08 + 1.12$, що відповідає зниженню продуктивності на 1 + 4 %. Можливість зниження рівня концентраційної поляризації за рахунок збільшення α_1 і α_p дозволяє концентрувати розчини практично до точки насичення при

втраті продуктивності 35 + 50 % (в порівнянні з чистов водою).

5. Установлено, що мембрани МФФ характеризуються стабільністю робочих показників в інтервалі рН = 1 + 14 при температурах до 80°C. Частково гідрофільізуючий вплив на них виявляє зверхазеотропна азотна кислота і концентровані розчини тіаміну. Усунення відкладення малорозчинних солей обробкою мембран розчинами кислот дозволяє відновити проникність до 85 + 95 %.

6. На прикладі розчинів азотної кислоти вивчено вплив леткого електроліту на продуктивність і селективність процесу. Селективність залишається на рівні 99.5 + 98 % до вмісту кислоти і моль/л. З подальшим ростом концентрації селективність знижується, що свідчить про відсутність впливу мембран, які застосовуються для МД-розділення, на парорідинну рівновагу в системі.

7. На основі створеної бази даних і програмно-алгоритмічного забезпечення блоку визначення фізико-хімічних властивостей електролітичних систем розроблена методика розрахунку процесу КМД в широкому інтервалі режимних параметрів. Адекватність моделі підтверджується задовільним збігом експериментальних і розрахункових даних.

8. Вплив розчиненої речовини на процес в найбільшому ступені визначається зниженням парціального тиску парів води і збільшенням в'язкості розчину.

9. Показано високоефективні результати впровадження методу щодо вирішення одного з найгостріших та складних питань - очищення таліймістких відходів виробництва монокристалів. МД забезпечує концентрування рідких таліймістких відходів після одноразової традиційної дистиляції практично до точки насичення по іодиду талію з одночасним отриманням в якості пермеату дистильованої води з неперевисуєчим санітарно-допустимі концентрації вмістом талію. Економічна ефективність досягається за рахунок позитивного екологічного ефекту і можливості зниження енерговтрат на 90 + 150 % в порівнянні з існуючою технологією.

10. При мінімальній підготовці вихідної морської води МД-опрісненням було отримано дистилят, по якості відповідаючий деіонізованій воді марки Б. Економічна ефективність забезпечується можливістю створення автономних модулів для отримання питної води в екстремальних умовах при використанні

дешевих джерел низькопотенційної енергії і скорочених втрат на передпідготовку води.

11. Було проведено ефективне концентрування лабільних розчинів тіаміну практично до точки насичення при відносно низьких температурах ($T_f \leq 60^\circ \text{C}$). Економічна ефективність обумовлюється уникненням термічного розкладу тіаміну (до 40 % втрат за існуючих технологій). Можливість використання недорогих полімерних конструкційних матеріалів не тільки знижує металомісткість, але також підвищує якість цільового продукту, запобігаючи корозії апаратури.

ОСНОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ.

C - коефіцієнт проникності мембрани	$\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$
c - концентрація	
масова	$\text{кг}/\text{м}^3$
молярна	$\text{моль}/\text{л}$
c_p - теплоємність	$\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
CF - ступінь концентрування	-
CP - концентраційна поляризація	-
D - коефіцієнт дифузії	$\text{м}^2/\text{с}$
EE - ефективність випарування	-
ΔH - теплота фазового переходу	$\text{Дж}/\text{кг}$
J - питома продуктивність	$\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$
K - загальний коефіцієнт теплопередачі	$\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
k - коефіцієнт теплопередачі	$\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
P - тиск	Па
q - питомий тепловий потік	$\text{Дж}/\text{м}^2$
R - коефіцієнт затримування	-
T - температура	К
TRC - коефіцієнт температурної поляризації	-
α - селективність	-
α - коефіцієнт тепловіддачі	$\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$
ε - поруватість мембрани	-
μ - коефіцієнт динамічної в'язкості	$\text{Па} \cdot \text{с}$
λ - коефіцієнт теплопровідності	$\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
χ - питома електропровідність	$\text{См}/\text{м}$
ρ - густина	$\text{кг}/\text{м}^3$

Індекси: b - об'ємний; c - охолоджувачий потік; f - гарячий вихідний потік; p - пермеат; s - розчинена речовина; v - пара; w - вода.

По темі дисертації опубліковані такі роботи:


1. Атрощенко В.И., Кutowой В.В., Козлов В.А. и др. Давление паров над растворами тетроксид азота в азотной кислоте 80 - 98% при повышенных температурах//Сб. тез. докл. Всесоюз. научн. семинара по состоянию разработки агрегатов азотной кислоты. - Харьков, 1984.

2. Козлов В.А., Кutowой В.В. Определение растворимости кислорода в растворах азотной кислоты//Тез. докл. 14 Всесоюз. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. - Львов, 1988.

3. Кutowой В.В., Козлов В.А. К вопросу термодинамического анализа системы азотная кислота - вода с учетом электролитической диссоциации компонентов//Вестник КПИ. Технология неорганических веществ. - Харьков: Выща школа. - вып. 12, №260. - 1988. С. 53-55.

4. Козлов В.А., ТОВАХНЯНСКИЙ Л.Л., Кutowой В.В. К определению механизма течения пара в пористых средах для случая мембранной дистилляции//Харьк. политехн. ин-т. - Харьков, 1993. - 7с. - Деп. в ГНТБ Украины. 22.04.93, №836-Ук93.

5. Козлов В.А., ТОВАХНЯНСКИЙ Л.Л. Влияние поперечного потока вещества на тепло- и массообмен в процессе мембранной дистилляции//Харьк. политехн. ин-т. - Харьков, 1993. - 6с. - Деп. в ГНТБ Украины. 22.04.93, №837-Ук93.



Підписано до друку 1.06.93 р.

Об'єм 1,5 друк.арж.

Обл.-вид.арж. 1,25

Формат паперу 60x84

Тираж 100 прим.

Зам. 790

Друкарня ХВБКІУРВ, Сумська, 77/79

46576A

AB 27.833

AB 27.833