

УДК 66.081.6

С.В. Ковалев

КОЭФФИЦИЕНТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГРАДИЕНТА ДАВЛЕНИЯ

Государственный технический университет,
г. Тамбов, Россия

Проведены исследования коэффициентов гидродинамической проницаемости мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1 в зависимости от градиента рабочего давления по дистиллированной воде на разделительной ячейке с плоскими каналами. Обобщена методика оценки погрешности экспериментальных данных для коэффициентов гидродинамической проницаемости этих мембран.

Ключевые слова: градиент давления по дистиллированной воде, коэффициент гидродинамической проницаемости, пористые мембранны.

Введение. Мембранные технологии по сравнению с традиционными методами (ректификация, выпарка, фильтрование, коагуляция, флотация и др.) является достаточно перспективной и может применяться для очистки промышленных сточных вод, содержащих растворенные вещества, на завершающем этапе.

Цель данной работы – экспериментальные исследования коэффициентов гидродинамической проницаемости мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1 в зависимости от градиента давления по дистиллированной воде.

Мембрана ОПМН-П представляет собой пористую полимерную пленку на полиамидной основе [1]. Зарубежная мембрана ESPA1 на основе композитного полиамида является высокопроизводительным аналогом отечественных пористых полиамидных мембран. Мембранные серии МГА (МГА-95, МГА-80П) – это пористые полимерные (полупрозрачные или белого цвета) пленки на основе ацетатов целлюлозы на подложках: нетканый лавсан и полипропилен [1].

Основные рабочие характеристики указанных мембран представлены в табл. 1 [1].

© С.В. Ковалев, 2014

Таблица 1. Рабочие характеристики исследуемых мембран

Показатель	Мембрана			
	ОПМН-П	ESPA1	МГА-95	МГА-80П
Рабочее давление, МПа	1,6	3,0	5,0	5,0
Минимальная производительность по фильтрату, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$9,16 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Рабочий диапазон, рН	2 – 12	2 – 12	3 – 8	3 – 8
Максимальная температура, К	318	318	323	323

Методика эксперимента. Перед проведением опытов образцы мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П визуально проверяли с целью выявления внешних дефектов (уплотнений, утончений, смятий, порывов, трещин и неоднородности активного слоя).

Исследования коэффициентов гидродинамической проницаемости (КГП) указанных мембран проводили на установке (рис. 1), принцип работы которой следующий: исходный раствор (дистиллированная вода) из емкости I последовательно нагнетался в ресивер 5, затем в разделительный модуль 9 насосом 3. Пройдя модуль 9, дроссель 10 и ротаметры II, раствор возвращался в исходную емкость I. Для сглаживания пульсаций давления в системе установлен ресивер 5 с манометром 6, заполненный сжатым воздухом на 30 – 40% от рабочего давления при помощи компрессора 4. Давление в установке контролировали образцовым манометром 7, а для регулировки использовали электроконтактный манометр 8, который выключал насос 3 с помощью реле при повышении давления выше рабочего. Жидкость (дистиллированная вода), прошедшая через мембранны, поступала в емкость 2.

Элементами разделительной ячейки с плоскими каналами (рис. 2) являются: фланцы 2 и их средняя часть I, пластины 3, штуцера 4–6 для ввода и вывода дистиллированной воды, шайбы, болты, гайки 7–9, мембранны 10, ватман II, пористые подложки 12, сетки 13, прокладки 14.

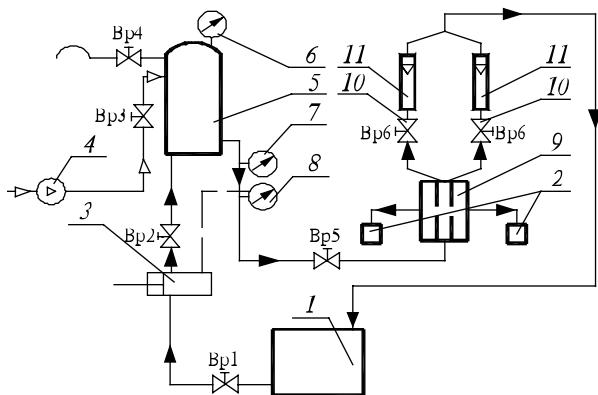


Рис. 1. Схема баромембранной установки.

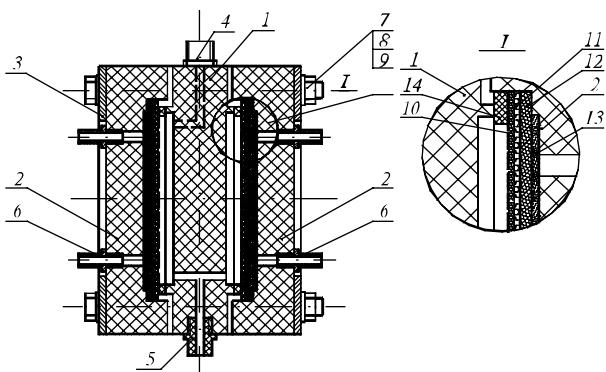


Рис. 2. Разделительная ячейка с плоскими каналами.

Собранный объем раствора измеряли мерным цилиндром с одной стороны одной из разделительных камер для мембран ОПМН-П и ESPA1, а для мембран МГА-95 и МГА-80П – с обеих сторон этих камер. Полученные данные заносили в рабочий журнал.

Экспериментальные значения КГП мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1 рассчитывали по формуле [2]

$$\alpha = \frac{V}{P \cdot F_m \cdot \tau} \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м³; τ – продолжительность эксперимента, с; F_m – рабочая площадь мембраны, м; P – рабочее давление, МПа.

Результаты и их обсуждение. В табл. 2 представлены полученные данные для исследуемых мембран.

Таблица 2. Результаты измерений объема пермеата для мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1

Мембрана	Параметры		Мембрана	Параметры	
	P , МПа	$V \cdot 10^5$, м ³		P , МПа	$V \cdot 10^5$, м ³
ОПМН-П	0,8	8,2	ESPA1	1,5	7,2
	0,8	8,0		1,5	7,0
	0,8	7,9		1,5	7,4
	0,8	7,8		1,5	7,4
	0,8	8,1		1,5	7,3
	1,0	9,5		2,0	9,3
	1,0	9,8		2,0	9,2
	1,0	9,7		2,0	9,0
	1,0	9,8		2,0	8,9
	1,0	9,6		2,0	9,3
	1,2	10,9		2,5	10,6
	1,2	11,0		2,5	10,4
	1,2	10,8		2,5	10,2
	1,2	10,8		2,5	10,5
	1,2	10,9		2,5	10,7
	1,5	13,2		3,0	11,8
	1,5	13,1		3,0	11,7
	1,5	13,0		3,0	11,5
	1,5	12,9		3,0	11,6
	1,5	13,1		3,0	11,4
МГА-95	1,0	1,5	МГА-80П	1,0	3,9
	1,0	1,5		1,0	3,9
	1,0	1,6		1,0	4,0
	1,0	1,4		1,0	3,8
	1,0	1,5		1,0	3,9
	1,5	2,2		1,5	5,4
	1,5	2,2		1,5	5,4
	1,5	2,3		1,5	5,3
	1,5	2,1		1,5	5,5

Продолжение табл. 2

МГА-95	1,5	2,2	МГА-80П	1,5	5,3
	2,0	2,9		2,0	7,1
	2,0	2,9		2,0	6,9
	2,0	2,9		2,0	7,0
	2,0	2,7		2,0	7,1
	2,0	2,8		2,0	7,0
	2,5	3,6		2,5	8,0
	2,5	3,6		2,5	7,9
	2,5	3,5		2,5	8,0
	2,5	3,4		2,5	8,1
	2,5	3,6		2,5	8,0
	3,0	4,1		3,0	9,4
	3,0	4,1		3,0	9,4
	3,0	4,1		3,0	9,4
	3,0	4,0		3,0	9,5
	3,0	4,2		3,0	9,3
	3,5	4,8		3,5	10,9
	3,5	4,9		3,5	10,9
	3,5	4,9		3,5	10,8
	3,5	4,9		3,5	10,9
	3,5	5,0		3,5	11,0
	4,0	5,4		4,0	11,9
	4,0	5,3		4,0	11,8
	4,0	5,4		4,0	11,7
	4,0	5,5		4,0	11,9
	4,0	5,3		4,0	11,8

Длина мембранны a составляет 0,13, ширина b – 0,06 м; pH раствора пермеата – 7; температура раствора – 295 К°, продолжительность эксперимента для мембран ОПМН-П и ESPA1 – 600 с. Для мембран МГА-95 и МГА-80П продолжительность эксперимента составила 900 с, так как ацетатцеллюзные мембранны являлись менее производительными.

Обобщим методику оценки погрешностей экспериментальных данных для КГП мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1, учитывая многофакторность измеряемых величин.

Промежуточные параметры (объем пермеата (\bar{V}), среднее квадратичное отклонение (σ) и другие величины) для исследуемых мембран рассчитывали по методикам, представленным в [3 – 5]:

$$\bar{V} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i; \quad (2)$$

$$\bar{\sigma}_V = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{V} - V_i)^2}. \quad (3)$$

При $n = 5$ и $\alpha = 0,95$ коэффициент Стьюдента $t_{\alpha/2} = 2,8$, следовательно, случайную погрешность многократных измерений можно выразить в виде

$$\Delta \bar{V}_{\text{сл}} = t_{\alpha/2} \cdot \bar{\sigma}_V. \quad (4)$$

Измерения выполняли мерным цилиндром с ценой деления $2 \cdot 10^{-6}$, м³. Параметр равномерного распределения для однократных измерений равен половине цены деления шкалы мерного цилиндра, т. е. $d = 1 \cdot 10^{-6}$ м³.

Для однократных измерений

$$\Delta \bar{V}_{\text{од}} = \alpha \cdot d \quad (5)$$

Полную погрешность величины V [4] можно выразить следующим образом:

$$\Delta \bar{V} = \sqrt{\Delta \bar{V}_{\text{сл}}^2 + \Delta \bar{V}_{\text{од}}^2}. \quad (6)$$

Значение величины V с учетом погрешности [4]:

$$V = \bar{V} \pm \Delta \bar{V}; \quad (7)$$

$$\delta = \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}} \cdot 100. \quad (8)$$

Величины, рассчитанные по (7), (8), представлены в табл. 3.

Значение площади мембраны находили по формуле

$$F_m = a \cdot b. \quad (9)$$

Величины a и b измеряли при помощи линейки с ценой деления $1 \cdot 10^{-3}$ м, а величины τ – секундомером с ценой деления 0,01 с.

Аналогично формулам (2) – (7) рассчитывали величины a , b , τ , приведенные в табл. 3, пренебрегая малыми значениями доверительных интервалов $\Delta\bar{a}$, $\Delta\bar{b}$, $\Delta\bar{\tau}$.

Давление измеряли манометром ОБМ1-160. С учетом класса точности прибора [4] и расчетов по формулам, аналогичным (2) – (8), получили значения величин P и δ_p , представленных в табл. 3, для исследуемых мембран.

Величина α связана с измеренными в эксперименте величинами V , P , a , b , τ функциональной зависимостью $\alpha = f(V, P, a, b, \tau)$, где $f(V, P, a, b, \tau) = V/(P \cdot a \cdot b \cdot \tau)$ (см. табл. 3).

При известных значениях погрешностей измеренных величин запишем выражение [4, 5]

$$\Delta\bar{a} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \Delta\bar{x}_i^2}. \quad (10)$$

Обобщим формулу (10) для расчета КГП изучаемых мембран, предварительно продифференцировав функцию $f(\bar{V}, \bar{P}, \bar{a}, \bar{b}, \bar{\tau}) = \frac{\bar{V}}{\bar{P} \cdot \bar{a} \cdot \bar{b} \cdot \bar{\tau}}$.

Получим

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{V}} = \frac{1}{\bar{P} \cdot \bar{a} \cdot \bar{b} \cdot \bar{\tau}}; \quad (11) \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{P}} = \frac{\bar{V}}{\bar{P}^2 \cdot \bar{a} \cdot \bar{b} \cdot \bar{\tau}}; \quad (12)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{a}} = \frac{\bar{V}}{\bar{P} \cdot \bar{a}^2 \cdot \bar{b} \cdot \bar{\tau}}; \quad (13) \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{b}} = \frac{\bar{V}}{\bar{P} \cdot \bar{a} \cdot \bar{b}^2 \cdot \bar{\tau}}; \quad (14)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{\tau}} = \frac{\bar{V}}{\bar{P} \cdot \bar{a} \cdot \bar{b} \cdot \bar{\tau}^2}. \quad (15)$$

Таблица 3. Результаты расчета величин V, P, a, b, τ, α для мембранных ОПМН-II, МТА-95, МТА-80II и ESPAI

Но- мер опы- та	Мембра- на	$(V \pm \Delta V) \times 10^5, \text{м}^3$	$\delta_v, \%$	$(a \pm \Delta a), \text{м}$	$(b \pm \Delta b), \text{м}$	$(\tau \pm \Delta \tau), \text{с}$	$(P \pm \Delta P), \text{МПа}$	$\delta_p, \%$	$(\alpha \pm \Delta \alpha) \cdot 10^5, \text{м}^3 / (\text{МПа} \times \text{м}^2 \text{с})$	$\delta_\alpha, \%$	$(A_i \pm \Delta A_i) \cdot 10^5, \text{м}^2$	δ_{A_i}
1	ОПМН-II	8,00±0,80	10,0	0,06	0,13	600	0,80±0,15	18,8	2,140±0,460	21,40	6,40±1,37	21,50
2		9,70±0,70	7,20	0,06	0,13	600	1,00±0,15	15,0	2,070±0,350	16,70	9,70±1,61	16,70
3		10,9±0,40	3,60	0,06	0,13	600	1,20±0,15	12,5	1,940±0,260	13,30	13,1±1,73	13,30
4	ESPAI	13,0±0,60	4,60	0,06	0,13	600	1,50±0,15	10,0	1,860±0,210	11,10	19,6±2,16	11,10
1		7,30±0,80	11,0	0,06	0,13	600	1,50±0,15	10,0	1,030±0,159	15,40	10,9±1,68	15,40
2		9,10±0,90	9,90	0,06	0,13	600	2,00±0,15	7,50	0,976±0,123	12,60	18,3±2,30	12,60
3	MTA-95	10,5±0,90	8,60	0,06	0,13	600	2,50±0,15	6,00	0,896±0,099	11,10	26,2±2,90	11,10
4		11,6±0,80	6,90	0,06	0,13	600	3,00±0,15	5,00	0,826±0,071	8,60	34,8±2,97	8,50
1		1,50±0,40	26,7	0,06	0,13	900	1,00±0,15	15,0	0,214±0,061	28,80	1,50±0,43	28,79
2	MTA-80II	2,20±0,40	18,2	0,06	0,13	900	1,50±0,15	10,0	0,209±0,041	19,50	3,30±0,64	19,50
3		2,80±0,50	17,8	0,06	0,13	900	2,00±0,15	7,50	0,202±0,036	17,85	5,70±1,00	17,83
4		3,50±0,50	14,3	0,06	0,13	900	2,50±0,15	6,00	0,202±0,029	14,30	8,90±1,26	14,29
5	3	4,10±0,40	9,80	0,06	0,13	900	3,00±0,15	5,00	0,195±0,020	10,30	12,30±1,26	10,27
6		4,90±0,40	8,20	0,06	0,13	900	3,50±0,15	4,30	0,199±0,017	8,70	17,15±1,48	8,65
7		5,40±0,40	7,40	0,06	0,13	900	4,00±0,15	3,75	0,193±0,017	8,83	21,70±1,91	8,79
1	ESPAI	3,90±0,40	10,25	0,06	0,13	900	1,00±0,15	15,0	0,556±0,099	17,9	3,90±0,70	17,90
2		5,40±0,40	7,40	0,06	0,13	900	1,50±0,15	10,0	0,511±0,066	12,9	8,10±1,04	12,90
3		7,00±0,40	5,70	0,06	0,13	900	2,00±0,15	7,50	0,500±0,049	9,80	14,0±1,37	9,76

Продолжение таблицы 3.

4		8,00±0,40	5,00	0,06	0,13	900	2,50±0,15	6,00	0,456±0,035	7,70	20,0±1,52	7,61
5		9,40±0,40	4,30	0,06	0,13	900	3,00±0,15	5,00	0,446±0,029	6,45	28,2±1,80	6,39
6		10,9±0,40	3,70	0,06	0,13	900	3,50±0,15	4,30	0,444±0,025	5,60	38,1±2,10	5,49
7		10,9±0,40	3,40	0,06	0,13	900	4,00±0,15	3,75	0,421±0,022	5,30	47,3±2,48	5,25

На основании выражений (11) – (15) и среднего значения α , с учетом преобразований, получим обобщенную формулу для расчета КГП пористых мембран

$$\Delta\bar{\alpha} = \bar{\alpha}\sqrt{\left(\frac{1}{\bar{V}}\right)^2\Delta\bar{V}^2 + \left(\frac{1}{\bar{P}}\right)^2\cdot\Delta\bar{P}^2 + \left(\frac{1}{\bar{a}}\right)^2\cdot\Delta\bar{a}^2 + \left(\frac{1}{\bar{b}}\right)^2\cdot\Delta\bar{b}^2 + \left(\frac{1}{\bar{\tau}}\right)^2\cdot\Delta\bar{\tau}^2}. \quad (16)$$

Запишем окончательный результат с учетом формул (7), (8), и получим значения величин α и δ_α , представленных в табл. 3, для исследуемых мембран.

С ростом давления КГП незначительно снижается, что связано с обратной пропорциональностью увеличивающегося рабочего давления и с прямой пропорциональностью количества (объема) полученного пермеата.

При работе баромембранных аппаратов с нанофильтрационными и обратноосмотическими мембранами разделение осуществляется без фазовых превращений, и энергия A_t расходуется в основном на создание давления исходной жидкости A_c и продавливание через мембрану A_{pp} [6]:

$$A_t = A_c + A_{pp}. \quad (17)$$

Работа на сжатие жидкости (практически несжимаемой среды) мала, и этим слагаемым можно пренебречь [6]:

$$A_t = A_{pp} = P \cdot V. \quad (18)$$

Величина A_t связана с измеренными экспериментально величинами V, P функциональной зависимостью вида $A_t = f(V, P)$, где $f(V, P) = P \cdot V$. Затем вычислим средние значения A_t и подставим их в формулу

$\Delta\bar{A}_t = \bar{A}_t \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \right)^2 \Delta\bar{x}_i^2}$ [4, 5]. Прологарифмировав связь работы A_t с измеряемыми величинами $f(\bar{V}, \bar{P}) = \bar{P} \cdot \bar{V}$ и вычислив частные производные, получим

$$\Delta\bar{A}_t = \bar{A}_t \sqrt{\left(\frac{\Delta\bar{P}}{\bar{P}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta\bar{V}}{\bar{V}} \right)^2}. \quad (19)$$

Запишем окончательный результат с учетом формул (7), (8) для величин A_t и δ_{A_t} , представленных в табл. 3, для исследуемых мембран.

Анализируя полученные расчетные данные (см.табл. 3), отметим, что относительные погрешности определения значений рабочего давления, количества пермеата при $P = 0,8$ МПа для мембранны ОПМН-П, $P = 1,5$ МПа для мембранны ESPA1 и $P = 1,0$ МПа для мембранны МГА-95, МГА-80П имеют максимальные величины, т. е. они определяют вклад в стадию накопления ошибок, которая отражается на теоретическом расходе энергии на продавливание жидкости через мембранны и коэффициенте гидродинамической проницаемости мембранны. Теоретический расход энергии на продавливание дистиллированной воды (см. табл. 3) для мембранны ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1 с ростом рабочего давления увеличивается, что связано с отсутствием осмотического давления и концентрационных явлений без присутствия растворенных веществ в дистиллированной воде. КГП мембранны рассчитывают косвенным путем, предварительно накапливая перед расчетом погрешности измеренных параметров: рабочего давления, количества пермеата с рассчитанными доверительными интервалами.

Обобщенная методика оценки погрешности экспериментальных данных для КГП пористых мембранны может применяться при исследовании удельного потока реальных сточных вод и растворов. Полученные данные по коэффициентам гидродинамической проницаемости пористых мембранны в зависимости от градиента давления по дистиллированной воде могут быть использованы для расчета удельного потока при обратноосмотическом разделении органических и неорганических растворов на изучаемых мембранных, а также при математическом моделировании баромембранных процессов.

Выводы. Получены экспериментальные данные по КГП мембранны ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П и ESPA1 в зависимости от градиента давления по дистиллированной воде. Обобщена методика оценки погрешности экспериментальных данных для КГП исследуемых мембранны, отличие которой заключается в развитии имеющейся теории ошибок при многофакторности измеряемых величин (давления, количества (объема) полученного пермеата, длины и ширины мембранны, продолжительности эксперимента). Показано применение раздельной ячейки с плоскими каналами для исследования КГП мембранны ОПМН-П и ESPA1 по отдельности, а также одновременно мембранны МГА-95 и МГА-80П.

Резюме. Вперше проведено експериментальні дослідження коефіцієнтів гідродинамічної проникності мембран ОПМН-П, МГА-95, МГА-80П і ESPA1 залежно від градієнта робочого тиску по дистильованій воді на розділовому вічку з плоскими каналами. Узагальнена методика оцінки погрішності експериментальних даних для коефіцієнтів гідродинамічної проникності цих мембран.

S.V. Kovalev

EXPERIMENTAL STUDY OF COEFFICIENTS HYDRODYNAMIC PERMEABILITY MEMBRANES ON THE PRESSURE GRADIENT WITH DISTILLED WATER

Summary

This paper presents experimental studies and data obtained for the coefficients of the hydrodynamic permeability membranes OPMN-P, MGA-95, MGA-80P and ESPA1 depending on the gradient of the working pressure of distilled water on a dividing cell with a flat channel. Presented generalized method of estimation error of the experimental data for coefficients hydrodynamic permeability membranes OPMN-P, MCA-95, MCA-80P and ESPA1.

Список использованной литературы

- [1] *Мембранные технологии* /Каталог. – Владимир: ЗАО НТЦ "Владипор", 2004. – 22 с.
- [2] *Лазарев К.С., Арзамасцев А.А., Ковалев С.В. и др.*// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – **14**, № 2. – С.203–207.
- [3] *Аксенова Е.Н.* Элементарные способы оценки погрешностей результатов прямых и косвенных измерений. – М.: МИФИ, 2003. – 16 с.
- [4] *Кравченко Н.С., Ревинская О.Г.* Методы обработки результатов измерений и оценки погрешностей в учебном лабораторном практикуме. – Томск: ТПУ, 2011, – 86 с.
- [5] *Новицкий П.В., Зограф И.А.* Оценка погрешностей результатов измерений. – [2 - е изд.]. – Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 304 с.
- [6] *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация.– М.: Химия, 1978. – 352 с.

Поступила в редакцию 27.11.2012 г.