

УДК 542.816:66.081

Лаврик В. І., Босак В. З., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф.

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФІКОВАНИХ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Розроблено ефективні математичні моделі для вивчення і прогнозування продуктивності та забруднення ультрафільтраційних мембран, зокрема процесів забруднення при абсорбції білків. Описана методика математичного моделювання процесів забруднення ультрафільтраційних мембран може бути застосована не тільки при фільтрації білків, а й при фільтрації інших розчинених речовин як синтетичного, так і природного походження.

1. *Постановка задачі та побудова математичної моделі.* Важливою проблемою експлуатації полісульфонових мембран є встановлення інтенсивності їхнього забруднення як неорганічними, так і органічними речовинами. Відомо, що таке забруднення мембран призводить до зменшення об'ємного потоку крізь мембрану та зміни її фільтраційних і розділювальних властивостей, тобто до зниження її функціональних характеристик.

Як свідчать експериментальні дослідження [1,2], основними забруднювачами мембран є розчинні високомолекулярні органічні речовини, які складаються головним чином із гумінових речовин та білків [3, 4]. Проведені дослідження також показують, що необоротна адсорбція білків є причиною забруднення мембран і зниження їхньої продуктивності, особливо при збільшенні їх концентрації. Таке забруднення

з часом досягає значної величини, що помітно знижує продуктивність мембрани (табл. 1, 2). Застосовуючи методи математичного моделювання [5-7] та вивчаючи кінетику процесу забруднення полісульфонових мембран при адсорбції білків, можна визначити той інтервал часу, за якого продуктивність мембрани є прийнятною (допустимою), а також визначити час, після якого використання мембрани є недоцільним (неефективним).

Для визначення продуктивності мембрани та ефективності її роботи введемо такі показники. Позначимо через C_f концентрацію речовини в профільтрованій (очищеній) рідині, а через C_p - концентрацію речовини в неочищеній рідині. Ефективність роботи мембрани оцінюватимемо двома величинами: **a**, яку називають коефіцієнтом очищення, що характеризує ефективність очищення та визначається таким відношенням:

$$\alpha(t) = \frac{C_f}{C_p}, \quad \alpha_0 < \alpha < 1, \quad (1)$$

і β , що характеризує продуктивність мембран і має назву коефіцієнта (показника) продуктивності мембрани та визначається таким відношенням:

$$\beta(t) = \frac{q(t)}{q_0}, \quad 0 < \beta < 1, \quad (2)$$

де через q_0 і $q(t)$ позначено відповідно початкову продуктивність (витрату) мембрани і продуктивність у будь-який час t .

Враховуючи співвідношення

$$C_f(t) = C_p - C(t), \quad (3)$$

де через $C(t)$ позначено концентрацію абсорбованої речовини, формулу (1) для визначення коефіцієнта очищення розчину може бути записано таким чином:

$$\alpha(t) = \frac{C_p - C(t)}{C_p}. \quad (4)$$

Як правило, одержані формули (1)–(4) записують у приведених величинах.

Тому, якщо ввести приведену концентрацію

$$\bar{C} = \frac{C}{C_p}, \quad \bar{C}_f = \frac{C_f}{C_p}, \quad (5)$$

приведену продуктивність мембран (витрату рідини крізь мембрану)

$$\bar{q} = \frac{q}{q_0}, \quad (6)$$

то формули (1) і (2) матимуть відповідно такий вигляд:

$$\alpha(t) = \bar{C}_f(t), \quad \beta(t) = \bar{q}(t). \quad (7)$$

а формула (4):

$$\alpha(t) = 1 - \bar{C}(t), \quad (8)$$

де через $\gamma = \bar{C}(t)$ позначимо коефіцієнт затримки (адсорбції) мембрани.

Для вивчення динаміки основних характеристик мембран (коефіцієнта очищення α , коефіцієнта затримання та коефіцієнта продуктивності $\beta = \bar{q}$) застосуємо метод математичного моделювання, який дає змогу вивчати і прогнозувати процеси адсорбції і продуктивності мембрани на будь-якому відрізку часу $[0, t]$. Зокрема, процес адсорбції опишуватимемо таким диференціальним рівнянням:

$$\frac{dC}{dt} = k_1(C^* - C), \quad C^* - C > 0, \quad (9)$$

де k_1 – константа інтенсивності адсорбції БСА (бичачий сироватковий альбумін), C^* – максимальна концентрація адсорбованого білка.

Розв'язок диференціального рівняння (9) має вигляд:

$$C_n > C^* - (C^* - C_0)e^{-k_1 t}, \quad (10)$$

де $C_0 = C(0)$ – початкова концентрація адсорбованої речовини (білка).

Внаслідок адсорбції відбувається зменшення розмірів пор у мембрані й тому знижується її продуктивність, яку позначимо через q [л/м² год]. Прийемо, що зміна швидкості об'ємного потоку q пропорційна концентрації адсорбованої БСА, точніше, використаємо таку залежність:

$$\frac{dq}{dt} = -k_2(C^* - C),$$

або з урахуванням (10) запишемо:

$$\frac{dq}{dt} = -k_2(C^* - C_0)e^{-k_1 t}, \quad q(t) = q_0, \quad (11)$$

де k_2 – константа інтенсивності зменшення фільтраційного потоку (продуктивності мембрани), q_0 – початкова продуктивність мембрани.

Розв'язок рівняння (11) має вигляд:

$$q(t) = q_0 - \frac{k_2}{k_1}(C^* - C_0)(1 - e^{-k_1 t}). \quad (12)$$

Отже, математична модель процесу очищення води за допомогою ультрафільтрації крізь мембрану описується системою диференціальних рівнянь (9) і (11) або формулами (10) і (12).

2. *Верифікація математичних моделей, визначення похибки.* Ввівши приведені величини згідно з рівностями (5) і (6), математичну модель подамо у вигляді такої системи диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{C}}{dt} = k_1(C^* - C_0), & (13) \\ \frac{d\bar{q}}{dt} = -k_2(C^* - C_0). & (14) \end{cases}$$

Для зручності у подальших викладках ризику над приведеними величинами опустимо і перепишемо математичну модель (10), (12) таким чином:

$$\begin{cases} C(t) = C^* - (C^* - C_0)e^{-k_1 t}, & (15) \\ q(t) = q_0 - \frac{k_2}{k_1}(C^* - C_0)(1 - e^{-k_1 t}). & (16) \end{cases}$$

Верифікація цієї моделі полягає у визначенні параметрів k_1 , k_2 та K на основі експериментальних даних. Параметр K дорівнює концентрації

насичення, тобто такому максимальному значенню концентрації, яке з часом майже не змінюється – $K = 0,960$. Для знаходження невідомих па-

раметрів k_1 і k_2 моделей (15) і (16) скористаємося даними лабораторних досліджень, що наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Залежність величини коефіцієнта затримання БСА на модифікованій полісульфонової мембрані (тривалість модифікування 15 хв) від тривалості сорбції (t , год) БСА з водних розчинів концентрацією 10 мг/дм³, $P = 0,1$ МПа

t_n	0	$t_1 = 1$	$t_2 = 3$	$t_3 = 4$	$t_4 = 8$	$t_5 = 16$	$t_6 = 24$
C_n	8,55	8,61	8,73	8,86	9,06	9,31	9,42
\bar{C}_n	0,086	0,086	0,087	0,089	0,091	0,093	0,094

З рівняння (15) знаходимо

$$C_n - C^* = (C_0 - C^*)e^{-k_1 t_n}, \quad (17)$$

$$-k_1 t_n = \ln \frac{C^* - C_n}{C^* - C_0}, \quad (18)$$

$$k_1^{(n)} = -\frac{1}{t_n} \ln \frac{C^* - C_n}{C^* - C_0}, \quad n = 1, 3, 4, 8, 16, 24. \quad (19)$$

Користуючись даними (табл. 1) і рівністю (19) та поклавши $C_{\max} = C^* = 0,096$, $C^* - C_0 = 0,011$, шуканий параметр k_1 визначаємо як середнє арифметичне:

$$k_1 = k_1^* = \frac{k_1^{(1)} + k_1^{(2)} + k_1^{(3)} + k_1^{(4)} + k_1^{(5)} + k_1^{(6)}}{6}, \quad (20)$$

тобто:

$$k_1 = \bar{k}_1 = \frac{0,035 + 0,089 + 0,087 + 0,075 + 0,067}{5} = 0,071. \quad (21)$$

Отже, після верифікації математична модель адсорбції (16) матиме такий вигляд:

$$C_n(t) = 0,096 + 0,011e^{-0,071t_n}. \quad (22)$$

Перейдемо до верифікації моделей (14) або (16), що описують продуктивність мембрани. Скористаємося даними експериментальних досліджень, які наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Значення продуктивності модифікованих мембран, одержані на основі експерименту

t_n	0	$t_1 = 1$	$t_2 = 3$	$t_3 = 4$	$t_4 = 8$	$t_5 = 16$	$t_6 = 24$
Δt_n	$\Delta t_0 = 1$	$\Delta t_1 = 2$	$\Delta t_2 = 1$	$\Delta t_3 = 4$	$\Delta t_4 = 8$	$\Delta t_5 = 8$	
q_n	96,6	92,3	85,3	70,8	50,6	32,1	24,9
\bar{q}_n	0,966	0,923	0,853	0,708	0,506	0,321	0,249

У цьому випадку параметр k_2 знайдемо з рівняння (16):

$$q(t) = q_0 - \frac{k_2}{k_1} (C^* - C_0)(1 - e^{-k_1 t}), \quad (23)$$

звідки знаходимо:

$$k_2^{(n)} = \frac{k_1(q_0 - q_n)}{(C^* - C_0)(1 - e^{-k_1 t_n})}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (24)$$

Скориставшись формулою (24) і даними табл. 2, визначаємо середнє значення коефіцієнта k_2 як середнє арифметичне, а саме:

$$k_2 = k_2^* = \frac{4,07 + 5,61 + 6,78 + 6,80 + 6,11 + 5,66}{6} = 5,84. \quad (25)$$

Після верифікації математична модель динаміки продуктивності мембрани (16) запишеться у вигляді:

$$q_n(t) = 0,061 + 0,905e^{-0,071t_n}. \quad (26)$$

Отже, верифікована математична модель процесу очищення води за допомогою ультрафільтрації у приведених величинах має вигляд:

$$C_n(t) = 0,096 + 0,011e^{-k_1 t_n}, \quad (27)$$

$$q_n(t) = 0,061 + 0,905e^{-0,071t_n}. \quad (28)$$

Динаміка концентрації адсорбованої мембраною БСА описується алгоритмом, що його подано в табл. 3.

Визначивши показники адсорбції та продуктивності за допомогою побудованої математичної моделі в моменти часу, для яких відомі експериментальні значення цих показників, знайдемо, що абсолютна похибка в цих точках не перевищує 0,0013 (табл. 3), а абсолютна середня похибка дорівнює:

$$\Delta \bar{C}_n = \frac{0,0003 + 0,0001 + 0,0013 + 0,0012 + 0,0005 + 0}{6} = 0,0006.$$

Таблиця 3. Абсолютні похибки визначення концентрації адсорбованого БСА

n	t_n	$k_1 t_n$	$(C^* - C_0)e^{-k_1 t_n} = A_n$	$C^* - A = C_n$	\bar{C}_n	$\Delta C_n = \bar{C}_n - \tilde{C}_n $
1	1	0,0710	0,0102	0,0858	0,0860	0,0003
2	3	0,2130	0,0089	0,0871	0,0870	0,0001
3	4	0,2840	0,0083	0,0877	0,0890	0,0013
4	8	0,5680	0,0062	0,0898	0,0910	0,0012
5	16	1,1360	0,0035	0,0925	0,0930	0,0005
6	24	1,7040	0,0020	0,0940	0,0940	0,0000

Отже, відносна середня похибка буде такою:

$$\delta = \frac{0,0006}{\bar{C}} = \frac{0,0006}{0,0900} \cdot 100 = 0,67\%$$

Знайдемо тепер значення продуктивності за допомогою верифікованої моделі, порівняємо їх з експериментальними значеннями та визначимо похибку теоретичних обчислень.

Алгоритм визначення значень об'ємних потоків забрудненої води q , яка фільтрується крізь мембрану, подано в табл. 4. Розрахунки свідчать, що середня відносна похибка обчислення витрат дорівнює 6,5 %.

Абсолютна середня похибка:

$$\Delta \bar{q} = \frac{0,019 + 0,061 + 0,034 + 0,068 + 0,031 + 0,023}{6} = 0,039.$$

Відносна середня похибка:

$$\delta = \frac{0,039}{\bar{q}} = \frac{0,039}{0,593} \cdot 100 = 6,5\%$$

3. Проведення імітаційного експерименту та визначення ефективності очистки. Тепер, використовуючи побудовані моделі, можна провести чисельний (імітаційний) експеримент, тобто

Таблиця 4. Абсолютні похибки визначення продуктивності ($\bar{q}_0 = 0,966$; $C^* = 0,096$; $k_1 = 0,071$; $k_2 = 5,84$)

n	t_n	$0,905 \cdot e^{-0,071 t_n} = A_n$	$0,061 + A_n = \bar{q}_n$	\tilde{q}_n	$\Delta q_n = \bar{q}_n - q_n $
1	1	0,843	0,9040	0,923	0,019
2	3	0,731	0,7924	0,853	0,061
3	4	0,681	0,7423	0,708	0,034
4	8	0,513	0,5739	0,506	0,068
5	16	0,291	0,3516	0,321	0,031
6	24	0,165	0,2257	0,249	0,023

знайти значення C і q для будь-якого інтервалу часу і цим самим визначити інтервал найбільш продуктивного або допустимого режиму роботи мембрани.

Алгоритм і результати розрахунків зміни адсорбованої мембраною гумінової кислоти наведено в табл. 5, а алгоритм та результати розрахунків величин об'ємних потоків – у табл. 6.

Із табл. 7 видно, що очищення (коефіцієнт очищення БСА) з часом роботи мембрани поступово зростає і через 70 год

$$\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_{70}} = \frac{0,9142}{0,9041} = 1,01 \right)$$

Водночас унаслідок адсорбції зменшується розмір пор, що призводить до зменшення продуктивності мембрани. Табл. 7 також свідчить, що продуктивність мембрани через 30 год роботи зменшується в 4,0 рази

$$\left(\frac{\beta_1}{\beta_{30}} = \frac{0,9358}{0,2336} = 4,0 \right)$$

а через 70 год – в 13,4 рази

$$\left(\frac{\beta_1}{\beta_{70}} = \frac{0,9358}{0,0697} = 13,4 \right)$$

Отже, розроблені математичні моделі дають змогу ефективно встановлювати (розраховува-

Таблиця 5. Алгоритм і розрахунки зміни кількості адсорбованого БСА та його кількості в пермеаті

n	t_n	$k_1 t_n$	$(C^* - C_0)e^{-k_1 t_n} = A_n$	$C^* - A = C_n$	$C_f I - C_n$
1	1	0,0710	0,0102	0,0858	0,9142
2	3	0,2130	0,0089	0,0871	0,9129
3	4	0,2840	0,0083	0,0877	0,9123
4	8	0,5680	0,0062	0,0898	0,9102
5	16	1,1360	0,0035	0,0925	0,9075
6	24	1,7040	0,0020	0,0940	0,9060
7	50	3,550	0,0003	0,0957	0,9043
8	70	4,970	0,0001	0,0959	0,9041
9	90	6,390	0,0000	0,0960	0,9040
10	110	7,810	0,0000	0,0960	0,9040

Таблиця 6. Алгоритм і розрахунки величин об'ємних потоків крізь полісульфонову мембрану

n	t_n	$0,905 e^{-0,071 t_n} = A_n$	$0,061 + A_n = q_n$
1	1	0,8430	0,9040
2	3	0,7314	0,7924
3	4	0,6813	0,7423
4	8	0,5129	0,5739
5	16	0,2906	0,3516
6	24	0,1647	0,2257
7	50	0,0260	0,0870
8	70	0,0063	0,0673
9	90	0,0015	0,0625
10	110	0,0004	0,0614

Таблиця 7. Визначення коефіцієнтів адсорбції γ , очищення a , продуктивності β мембрани

t , год	$C_n = i$	q_n	$C_f I - C_n = a$	$\beta = q(t)/q_0$
1	0,0858	0,9040	0,9142	0,9358
3	0,0871	0,7924	0,9129	0,8203
5	0,0877	0,7423	0,9123	0,7684
10	0,0898	0,5739	0,9102	0,5941
20	0,0925	0,3516	0,9075	0,3640
30	0,0940	0,2257	0,9060	0,2336

Закінчення таблиці 7

t , год	$C_n=y$	q_n	$C_f=1-C_n=a$	$\beta=q(t)/q_0$
50	0,0957	0,0870	0,9043	0,0901
70	0,0959	0,0673	0,9041	0,0697
90	0,0960	0,0625	0,9040	0,0647
110	0,0960	0,0614	0,9040	0,0636

ти) параметри мембранного очищення розчинів і встановити оптимальні режими експлуатації мембран на будь-якому відрізьку часу.

1. *Maartens A., Swart P.* Removal of natural organic matter by ultrafiltration: characterization, fouling and cleaning // *Water Sci.*— 1999.— Vol. 4.— № 9.— P. 113–120.
2. *Cho J., Amy G.* Characterization of clean and natural organic matter fouled NF and UF membranes, and foulants characterization. *Desalination.*— 1998.— Vol. 118.— № 1–3.— P. 101–108.
3. *Masahide Taniguchi, James E. Kilduff, Georges Belfort.* Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter // *J. of Membr. Sci.*— 2003.— Vol. 222.— № 1.— P. 59–70.
4. *Брик М. Т., Алпатова А. Л., Нізматулін Р. Р.* Зміна роздільних характеристик ультрафільтраційних мембран при їх контакті з водними розчинами гумінових кислот // *Доповіді НАН України.*— 2001.— № 9.— С. 121–136.
5. *Лаврик В. І., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т.* Оцінка експлуатаційних характеристик модифікованих трекових ПЕТФ мембран методом математичного моделювання: Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології.— 2004.— Т. 28.— С. 9–14.
6. *Bowen W. R., Calvo J. I., Hernandez A.* Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *J. Membr. Sci.*— 1995.— № 101.— P. 153–165.
7. *Лаврик В. І.* Методи математичного моделювання в екології.— К.: КМ Академія, 2002.— 203 с.

V. Lavryk, V. Bosak, P. Vakuliuk, A. Burban

DETERMINATION OF THE MODIFIED ULTRAFILTRATION POLYSULFONE MEMBRANES' BASIC CHARACTERISTICS BY THE METHOD OF MATHEMATICAL MODELING

The effective mathematical models for the study and prediction of productivity and contamination of ultrafiltration membranes, in particular processes of contamination with albumin absorption were developed. The described method of mathematical modeling can be applied for the process of albumins filtration and during filtration of other dissolved natural and synthetic organic matters.