

*Вакулюк П. В., Лаврик В. І., Бурбан А. Ф., Брик М. Т.*

## ВИЗНАЧЕННЯ ПРОДУКТИВНОСТІ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН, МОДИФІКОВАНИХ ОЛІГОМЕРНИМИ БІАНКЕРНИМИ СПОЛУКАМИ ЗА ДОПОМОГОЮ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

*Описано методику математичного моделювання процесів забруднення мікро- і ультра-фільтраційних мембран, яка може бути застосована не тільки під час фільтрації гумінових кислот, а також під час фільтрації інших розчинених речовин.*

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

Як показують експериментальні дослідження [1, 2], основними забруднювачами мембран є розчинні високомолекулярні органічні речовини, які складаються головним чином з гумінових речовин та білків [3, 4]. Проведені дослідження також свідчать, що необоротна адсорбція гумі-

нових кислот є причиною забруднення мембран і зниження їхньої продуктивності, особливо у разі збільшення концентрації гумінових кислот (ГК). Таке забруднення з часом досягає значної величини, що помітно знижує продуктивність мембрани (табл. 1, 2). Застосовуючи методи математичного моделювання [5, 6] та вивчаючи кінетику процесу забруднення трекової мембрани під час адсорбції ГК, можна визначити той інтервал часу, протягом якого продуктивність мембрани є прийнятною (допустимою), а також визначити час, після якого використання мембрани недоцільне (неефективне).

Для визначення продуктивності мембрани та ефективності її роботи введемо такі показники. Позначимо через  $C_f$  концентрацію речовини в відфільтрованій (очищеній) рідині, а через  $C_p$  концентрацію речовини в неочищеній рідині. Ефективність роботи мембрани будемо оцінювати двома величинами: величиною  $\alpha$ , яка називається коефіцієнтом очищення і визначається відношенням:

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

та величиною  $\beta$ , що називається коефіцієнтом (показником) продуктивності мембрани і визначається таким відношенням:

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

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

Враховуючи співвідношення

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

де через  $C(t)$  позначимо концентрацію абсорбованої речовини, формула для визначення коефіцієнта очищення розчину може бути записана таким чином:

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

Як правило, отримані формули (1) - (4) записуються у приведених величинах. Тому, якщо ввести приведену концентрацію

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

приведену продуктивність (витрату) рідини через мембрану) мембрани

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

то формули (1) і (2) перепишуться відповідно у такому вигляді:

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

а формула (4) запишеться таким чином:

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

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

Для вивчення динаміки основних характеристик мембран (коефіцієнта очищення  $\alpha$ , витрат розчину крізь мембрану або коефіцієнта продуктивності  $\beta = \bar{q}$ ) застосуємо метод математичного моделювання, який дає змогу на основі експериментальних даних побудувати модель кінетики адсорбції і продуктивності мембрани на будь-якому відрізку часу  $[0, t]$ .

Процес адсорбції будемо описувати логістичним рівнянням [5], а саме:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C \left( 1 - \frac{C}{K} \right), K > 0, \quad (9)$$

де  $K$  - константа повного (максимального) насичення мембрани ГК,

$k_1$  - константа інтенсивності адсорбції ГК.

Розв'язок диференціального рівняння (9) має вигляд:

$$C(t) = \frac{aK}{a + e^{-k_1 t}}, a = \frac{C_0}{K - C_0}; K > C_0. \quad (10)$$

Внаслідок адсорбції відбувається зменшення розмірів пор у мембрані й тому знижується її продуктивність, яку позначимо через  $q$  [л/м<sup>2</sup>·год]. Прийнемо, що зміна швидкості об'ємного потоку  $q$  пропорційна концентрації адсорбованої ГК, тобто використаємо таку залежність:

$$\frac{dq}{dt} = -k_2 C,$$

де  $k_2$  - константа інтенсивності зменшення фільтраційного потоку (продуктивності мембран).

Розв'язок диференціального рівняння (14) має вигляд:

$$q(t) = q_0 + \frac{k_2 K}{k_1} \ln \frac{1+a}{1+ae^{k_1 t}} \quad (12)$$

де  $a = \frac{C_0}{K - C_0}$ . (13)

Отже, математична модель процесу очищення води за допомогою ультрафільтрації крізь мембрану описується системою диференціальних рів-

нянь (9) і (11) або формулами (10), (12), (13).

*Верифікація математичних моделей, визначення похибки.* Увівши приведені величини відповідно до рівнянь (5) та (6), математичну модель представимо у вигляді системи диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{C}}{dt} = k_1 \bar{C} \left(1 - \frac{\bar{C}}{K}\right), K > 0; \\ \frac{d\bar{q}}{dt} = -k_2 C \end{cases} \quad (14)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = -k_2 C \quad (15)$$

або у вигляді формул:

$$\begin{cases} \bar{C}(t) = \frac{aK}{a + e^{-k_1 t}}, a = \frac{\bar{C}_0}{K - \bar{C}_0}, K > C_0; \\ \bar{q}(t) = \bar{q}_0 + \frac{k_2 K}{k_1} \ln \frac{1+a}{1+ae^{-k_1 t}}. \end{cases} \quad (16)$$

$$\bar{q}(t) = \bar{q}_0 + \frac{k_2 K}{k_1} \ln \frac{1+a}{1+ae^{-k_1 t}}. \quad (17)$$

Для зручності у подальших викладках ризику над приведеними величинами опустимо. У формулах параметри  $k_1$ ,  $k_2$  та  $K$  слід визначити на основі експериментальних даних. Параметр  $K$  дорівнює концентрації насичення, тому його значення на основі експериментальних даних приймемо рівним  $K = 0,95$ . Для знаходження невідомих параметрів  $k_1$ ,  $k_2$  моделей (16) і (17), тобто для їх верифікації, скористаємося даними лабораторних досліджень, наведеними у табл. 1.

**Таблиця 1. Залежність величини коефіцієнта затримання ГК на модифікованій трековій мембрані аніоноактивною БАС (тривалість модифікування 24 год) від тривалості сорбції ( $t$ , год) ГК з водних розчинів концентрацією 30 мг/дм<sup>3</sup>,  $P = 0,01$  МПа**

$t_n$	$t_0 = 0$	$t_1 = 1$	$t_2 = 3$	$t_3 = 5$	$t_4 = 10$	$t_5 = 20$	$t_6 = 30$
$C_n$	$C_0 = 24,45$	$C_1 = 24,60$	$C_2 = 24,96$	$C_3 = 25,32$	$C_4 = 25,89$	$C_5 = 26,61$	$C_6 = 27,21$
$\bar{C}_n$	$\bar{C}_0 = 0,815$	$\bar{C}_1 = 0,820$	$\bar{C}_2 = 0,832$	$\bar{C}_3 = 0,844$	$\bar{C}_4 = 0,863$	$\bar{C}_5 = 0,887$	$\bar{C}_6 = 0,907$

З рівняння (16) знаходимо

$$C(e^{-k_1 t} + a) = aK; \quad Ce^{-k_1 t} + aC = aK; \quad (18)$$

$$e^{-k_1 t} = \frac{aK - aC}{C}; \quad -k_1 t = \ln \frac{aK - aC}{C}; \quad (19)$$

$$k_1 = -\frac{1}{t} \ln \frac{aK - aC}{C}. \quad (20)$$

Користуючись даними табл. 1 та рівнянням (20), прийнявши  $K = 0,95$  і  $C_0 = 0,815$ , параметр  $k_1$ , що шукається, визначаємо як середнє арифметичне:

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

тобто:

$$k_1 = k_1^* = \frac{0,041 + 0,050 + 0,052 + 0,049 + 0,0422 + 0,042}{6} = \frac{0,27}{6} = 0,046. \quad (22)$$

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

$$C(t) = \frac{0,95 \cdot 6,04}{6,04 + e^{-0,046t}}. \quad (23)$$

Перейдемо до верифікації моделі (15) або (17), що описує продуктивність мембрани. Для цього скористаємося даними експериментальних досліджень, наведеними у табл. 2.

У цьому випадку параметр  $k_2$  знайдемо з рівняння (15) та (16). Замінивши похідну відношенням  $\Delta q_n / \Delta t_n$ , із (15) та (16) отримаємо:

$$\frac{\Delta q_n}{\Delta t_n} = -k_2^{(n)} \frac{aK}{a + e^{-k_1 t_n}}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots, \quad (24)$$

звідки знаходимо:

$$k_2^{(n)} = \frac{-\Delta q_n (a + e^{-k_1 t_n})}{\Delta t_n aK}; \quad a = 6,04; \quad aK = 5,74; \quad (25)$$

Скориставшись формулою (25) і даними табл. 2, маємо:

$$k_2^{(n)} = \frac{-\Delta q_n (6,04 + e^{-0,046 t_n})}{\Delta t_n 6,04 \cdot 0,95}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (26)$$

Середнє значення коефіцієнта  $k_2$  знаходимо як середнє арифметичне, а саме:

$$k_2 = k_2^* = \frac{0,007 + 0,006 + 0,006 + 0,002 + 0,001}{5} = 0,004. \quad (27)$$

Після верифікації математична модель динаміки продуктивності мембрани (17) запишеться у вигляді:

$$\bar{q}(t) = \bar{q}_0 + \frac{0,004 \cdot 0,95}{0,046} \ln \frac{1 + 6,04}{1 + 6,04 e^{0,046 t_n}}$$

або остаточно:

$$\bar{q}(t) = \bar{q}_0 + 0,083 \ln \frac{7,04}{1 + 6,04 e^{0,046 t_n}}. \quad (28)$$

**Таблиця 2.** Експериментальні дані значення продуктивності

$t_n$	$t_0 = 0$	$t_1 = 1$	$t_2 = 3$	$t_3 = 5$	$t_4 = 10$	$t_5 = 20$	$t_6 = 30$
$\Delta t_n$		$\Delta t_1 = 2$	$\Delta t_2 = 2$	$\Delta t_3 = 5$	$\Delta t_4 = 10$	$\Delta t_5 = 10$	
$q_n$	$q_0 = 3,12$	$q_1 = 3,02$	$q_2 = 2,90$	$q_3 = 2,80$	$q_4 = 2,70$	$q_5 = 2,57$	$q_6 = 2,47$
$\bar{q}_n$	$\bar{q}_0 = 0,312$	$\bar{q}_1 = 0,302$	$\bar{q}_2 = 0,290$	$\bar{q}_3 = 0,280$	$\bar{q}_4 = 0,270$	$\bar{q}_5 = 0,257$	$\bar{q}_6 = 0,247$
		$\Delta q_1 = -0,010$	$\Delta q_2 = -0,012$	$\Delta q_3 = -0,010$	$\Delta q_4 = -0,010$	$\Delta q_5 = -0,013$	$\Delta q_6 = -0,010$

**Таблиця 3.** Абсолютні похибки визначення концентрації адсорбованої ГК

n	$t_n$	$K_1 t_n$	$e^{-K_1 t_n} + a = A$	$\frac{A}{aK} = B$	$\frac{1}{B} = \bar{C}_n$	$\bar{C}_n$	$\Delta C_n =  \bar{C}_n - \tilde{C}_n $
1	1	0,046	6,995	1,218	0,821	0,820	0,001
2	3	0,138	6,911	1,204	0,830	0,832	0,002
3	5	0,230	6,834	1,190	0,840	0,844	0,004
4	10	0,460	6,671	1,162	0,860	0,863	0,003
5	20	0,92	6,438	1,122	0,891	0,887	0,004
6	30	1,38	6,292	1,096	0,912	0,907	0,005

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

$$\bar{C}(t) = \frac{0,95 \cdot 6,04}{6,04 + e^{-0,046t}}, \quad (29)$$

$$\bar{q}(t) = \bar{q}_0 + 0,083 \ln \frac{7,04}{1 + 6,04 e^{0,046t_n}}. \quad (30)$$

Динаміка концентрації адсорбованої мембраною ГК описується алгоритмом, який представлено таблицею 3: ( $a = 6,04$ ;  $aK = 5,738$ ).

Визначивши показники адсорбції та продуктивності за допомогою побудованої математичної моделі в моменти часу, для яких відомі експериментальні значення цих показників, знайдемо, що відносні похибки в цих точках не перевищують 0,5 % (табл. 3).

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

За допомогою формули (28) знайдемо значення об'ємних потоків забрудненої води  $q$ , яка фільтрується крізь мембрану (якщо  $k_2 = 0,004$ , то

$$\frac{k_2 K}{k_1} = \frac{0,95 \cdot 0,004}{0,046} = 0,083).$$

Алгоритм визначення значень об'ємних потоків забрудненої води  $q$ , яка фільтрується крізь мембрану, представлено у табл. 4. Дані цієї таблиці та розрахунки свідчать, що середня відносна похибка обчислення витрат дорівнює 6 %.

Проведення імітаційного експерименту та визначення ефективності очищення. Отже, використовуючи побудовані моделі, можна провести

**Таблиця 4.** Абсолютні похибки визначення продуктивності ( $q_0 = 0,312$ ,  $K = 0,95$ ,  $k_1 = 0,046$ ,  $k_2 = 0,004$ )

n	$t_n$	$b = k_1 t_n$	$B = \frac{1}{7,04} (1 + 6,04 e^b)$	$\bar{q}_n = \bar{q}_0 + 0,083 \ln \frac{1}{B}$	$\tilde{q}_n$	$\Delta q_n =  \bar{q}_n - q_n $
1	1	0,046	1,040	0,309	0,302	0,007
2	3	0,138	1,127	0,302	0,290	0,012
3	5	0,230	1,222	0,295	0,280	0,015
4	10	0,460	1,498	0,278	0,270	0,008
5	20	0,92	2,295	0,243	0,257	0,014
6	30	1,38	3,552	0,207	0,247	0,040

чисельний (імітаційний) експеримент. Тобто 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 у табл. 5, а алгоритм та результати розрахунків величин об'ємних потоків наведено у табл. 6.

**Таблиця 5. Алгоритм і розрахунки зміни кількості адсорбованої ГК та концентрації очищеного розчину**

n	$t_n$	$k_1 t_n$	$e^{-k_1 t_n} + a = A$	$\frac{A}{aK} = B$	$\frac{1}{B} = C_n$	$C_f = 1 - C_n$
1	1	0,046	6,995	1,218	0,821	0,179
2	3	0,138	6,911	1,204	0,830	0,170
3	5	0,230	6,834	1,190	0,840	0,160
4	10	0,460	6,671	1,162	0,860	0,140
5	20	0,92	6,438	1,122	0,891	0,109
6	30	1,38	6,292	1,096	0,912	0,088
7	50	2,30	6,140	1,069	0,935	0,065
8	70	3,22	6,080	1,059	0,944	0,056
9	90	4,14	6,056	1,055	0,948	0,052
10	110	5,06	6,046	1,053	0,949	0,051

**Таблиця 6. Алгоритми і розрахунки величин об'ємних потоків крізь трекову мембрану**

n	$t_n$	$b = K_1 t_n$	$B = \frac{1}{7,04}(1 + 6,04e^b)$	$q_n = q_0 + 0,63 \ln \frac{1}{B}$
1	1	0,046	1,040	0,309
2	3	0,138	1,127	0,302
3	5	0,230	1,222	0,295
4	10	0,460	1,498	0,278
5	20	0,92	2,295	0,243
6	30	1,38	3,552	0,207
7	50	2,30	8,699	0,133
8	70	3,22	21,615	0,057
9	90	4,14	54,024	-0,019
10	110	5,06	135,348	-0,095

**Таблиця 7. Визначення коефіцієнтів адсорбції ( $\gamma$ ), очищення ( $\alpha$ ), продуктивності ( $\beta$ ) мембрани**

$t$ , діб	$\bar{C}_n = \gamma$	$\bar{q}_n$	$\bar{C}_f = 1 - \bar{C}_n = \alpha$	$\beta = q(t)/q_0$
1	0,821	0,309	0,179	0,99
3	0,830	0,302	0,170	0,97
5	0,840	0,295	0,160	0,94
10	0,860	0,278	0,140	0,89
20	0,891	0,243	0,109	0,78
30	0,912	0,207	0,088	0,66
50	0,935	0,133	0,065	0,42
70	0,944	0,057	0,056	0,18
90	0,948	-0,019	0,052	-
110	0,949	-0,095	0,051	-



З табл. 7 видно, що очищення (коефіцієнт очищення ГР) з часом роботи мембрани поступово зростає і через 30 діб становить  $\frac{\alpha_1}{\alpha_{30}} = \frac{0,179}{0,088} = 2,03$ , а через 70 діб  $\frac{\alpha_1}{\alpha_{70}} = \frac{0,179}{0,056} = 3,19$ . У той самий час внаслідок адсорбції зменшується розмір пор, що призводить до зменшення продуктивності мембрани. Як свідчать дані табл. 7, продуктивність мембрани через 30 діб роботи змен-

шується в 1,5 раза  $\left( \frac{\beta_1}{\beta_{30}} = \frac{0,309}{0,207} = 1,49 \right)$ , а через 70 діб - в 5,5 раза  $\left( \frac{\beta_1}{\beta_{70}} = \frac{0,309}{0,057} = 5,42 \right)$ .

Таким чином, розроблені математичні моделі дають змогу ефективно встановлювати (розрахувати) параметри мембранного очищення розчинів і встановити оптимальні режими експлуатації мембран на будь-якому відрізку часу.

1. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Вплив гумінових речовин на розділювальні характеристики трекових мембран, модифікованих олігомерними біанкерними сполуками // Доповіді НАН України.- 2003.- № 6.- С. 128-132.
2. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Вплив розчинів білків на розділювальні характеристики трекових мембран, модифікованих олігомерними біанкерними сполуками // XI (ежегодная) міжнародна научно-технічна конференція «Екологія і здоров'я людини. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів», Бердянськ, 9-13 лютого 2003.- Сборник научных трудов- Т. IV- С. 947-950.
3. Брик М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафільтрація.- К.: Наукдумка, 1989.- 288 с.
4. Брик М. Т., Алпатова А. Л., Нігматулін 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. Методи математичного моделювання в екології.- К.: КМ Академія, 2002.- 203 с.
6. Bowen W. R., Calvo J. I., Hernandez A. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration // J. Membr. Sci.- 1995.- V. 101.- P. 153-165.

*P. Vakuliuk, V. Lavryk, A. Burban, M. Bryk*

## DETERMINATION OF CHANGES IN PERMEABILITY OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES BY MEANS OF MATHEMATICAL MODELING

*Kinetic of adsorption and permeability of ultrafiltration membranes has been studied by means of mathematical modeling. The developed mathematical model can be used both in the case of ultrafiltration of humic substances and in the case of ultrafiltration of other substances.*