

ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ПРОНИКНОСТІ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН ЗА ДОПОМОГОЮ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Описана методика математичного моделювання процесів забруднення нано- і ультрафільтраційних мембран може бути застосована при фільтрації не тільки гумінових кислот, а й інших розчинених речовин.

Постановка задачі та побудова математичної моделі. Важливою проблемою експлуатації ультрафільтраційних мембран є встановлення інтенсивності їх забруднення компонентами природних вод як неорганічного, так і органічного походження. 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 нано- та ультрафільтраційних мембран є розчинні високомолекулярні органічні речовини, які складаються головним чином з гумінових та фульвокислот [2]. Проведені дослідження також свідчать, що необоротна адсорбція є причиною забруднення мембран і зниження їхньої продуктивності, особливо при збільшенні концентрації гумінових кислот (ГК). Таке забруднення відбувається поступово і з часом досягає значної величини, що помітно знижує продуктивність мембрани. Вивчаючи кінетику процесу забруднення ультрафільтраційної мембрани при адсорбції ГК, можна визначити той інтервал часу, при якому продуктивність мембрани є прийнятною (допустимою), а також визначити час, після якого використання мембрани недоцільне (неефективне).

Для розв'язання поставленої задачі застосовано метод математичного моделювання, який дає змогу на основі експериментальних даних побудувати модель кінетики адсорбції і про-

дуктивності мембрани на будь-якому відрізку часу $[0, t]$.

Позначимо кількість адсорбованої ГК через $C_{ад}$, г/дм³, концентрацію ГК у фільтраті - через $C_{ф}$, г/дм³, а початкову концентрацію ГК позначимо через C_0 , г/дм³.

Кінетику адсорбції ГК будемо описувати логістичним рівнянням [3], а саме:

$$\frac{dC_{ад}}{dt} = k_1 C_{ад} \left(1 - \frac{C_{ад}}{K} \right), \quad (1)$$

де K - константа повного (максимального) насичення мембрани гуміноювою кислотою; k_1 - константа інтенсивності адсорбції ГК.

Розв'язок рівняння (1) має вигляд a :

$$C_{ад}(t) = \frac{ak}{a + e^{-k_1 t}}, \quad a = \frac{C_0}{K - C_0}. \quad (2)$$

Внаслідок адсорбції відбувається зменшення розмірів пор у мембрані і тому знижується її продуктивність, яку позначимо через q (м³/м² - год). Прийmemo, що зміна швидкості об'ємного потоку q пропорційна концентрації адсорбованої ГК, тобто використаємо таку залежність:

$$\frac{dq}{dt} = -k_2 C_{ад}, \quad (3)$$

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

Підставивши значення $C_{ад}$, визначене формулою (2), в рівняння (3), одержимо:

$$\frac{dq}{dt} = -k_2 \frac{aK}{a + e^{-k_1 t}}, \quad K > 0. \quad (4)$$

Після інтегрування рівняння (4) і врахування початкової умови $q(0) = q_0$ математична модель зміни продуктивності мембрани запишеться у такому вигляді:

$$q(t) = q_0 + \frac{k_2}{k_1} K \ln \frac{1+a}{1+ae^{k_1 t}}. \quad (5)$$

Отже, процес очищення води за допомогою ультрафільтрації крізь мембрани описується математичною моделлю, представленою у вигляді формул (2) і (5).

Верифікація моделі. Для знаходження невідомих параметрів моделі (2) і (5), тобто для її верифікації, скористаємося даними лабораторних досліджень, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1. Динаміка основних характеристик мембрани ПА-20 при її забрудненні гуміновими кислотами концентрації 1 г/дм³

Час (доба)	Коефіцієнт затримки ГК	Об'ємний потік, л/100 м ² · доба
$t = 0$	$C_{ад} / C_p = 0,641$	$\bar{q} = q / 100 = 0,520$
$t = 1$	$C_{ад} / C_p = 0,651$	$\bar{q} = q / 100 = 0,504$
$t = 10$	$C_{ад} / C_p = 0,673$	$\bar{q} = q / 100 = 0,488$
$t = 30$	$C_{ад} / C_p = 0,712$	$\bar{q} = q / 100 = 0,442$

Для зручності розрахунків замість об'ємного потоку (витрати) будемо розглядати приведений об'ємний потік, що визначається співвідношенням:

$$q = 100\bar{q}. \quad (6)$$

З рівняння (2) знаходимо

$$k_1 = -\frac{1}{t} \ln \frac{aK - aC_{ад}}{C_{ад}}. \quad (7)$$

Скориставшись формулою (7) і даними табл. 1 та поклавши $K = 0,8$, одержимо:

$$k_1^{(1)} = -\ln 0,923 = 0,08;$$

$$k_1^{(2)} = -\frac{1}{10} \ln 0,776 = \frac{0,253}{10} = 0,03;$$

$$k_1^{(3)} = -\frac{1}{30} \ln 0,507 = \frac{0,679}{30} = 0,02.$$

Отже, шуканий параметр k_1 , визначається рівністю:

$$k_1 = \bar{k}_1 = \frac{k_1^{(1)} + k_1^{(2)} + k_1^{(3)}}{3} = 0,043. \quad (8)$$

Після верифікації математична модель адсорбції (2) переписеться у вигляді:

$$C_{ад}(t) = \frac{0,8a}{a + e^{-0,043t}}. \quad (9)$$

Використовуючи дані табл. 1, перейдемо до верифікації математичної моделі зміни продуктивності мембрани (5). У даному випадку параметр k_2 знайдемо з рівняння (4). Замінивши по-

хідну відношенням $\frac{\Delta q_n}{\Delta t_n}$ із (4) одержимо

$$\frac{\Delta q_n}{\Delta t_n} = -k_2^{(n)} \frac{aK}{a + e^{-k_1 t_n}}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (10)$$

звідки

$$k_2^{(n)} = \frac{-\Delta q_n (a + e^{-k_1 t_n})}{\Delta t_n aK}. \quad (11)$$

Скориставшись даними табл. 1 і формулою (11), маємо:

$$n = 1, k_2^{(1)} = \frac{0,016}{9} \cdot 1,549 = 0,0027;$$

$$n = 2, k_2^{(2)} = \frac{0,046}{20} \cdot 1,453 = 0,0033.$$

Отже, знаходимо

$$k_2 = \bar{k}_2 = \frac{k_2^{(1)} + k_2^{(2)}}{2} = 0,03. \quad (12)$$

Після верифікації модель (5) запишеться у вигляді

$$\bar{q}(t) = \bar{q}_0 + \frac{0,003}{0,043} K \ln \frac{1+a}{1+ae^{k_1 t}}, \quad (13)$$

де $K = 0,8$;

$$a = \frac{C_0}{K - C_0} = 4,0; \quad \bar{q} = \frac{q}{100}, \quad (14)$$

або в такому вигляді:

$$\bar{q}(t_n) = \bar{q}_0 + 0,056 \ln \frac{5}{1 + 4e^{0,043t_n}}. \quad (15)$$

Після уточнення значення k_2 , а саме, якщо взяти $k_1 = 0,004$, то $\frac{k_2 \cdot K}{k_1} = 0,074$.

Тепер, використовуючи моделі (9) і (15), можна провести чисельний (імітаційний) експеримент, тобто знайти значення C і q для будь-якого інтервалу часу і цим самим визначити інтервал найбільш продуктивного режиму роботи мембрани.

Алгоритм і результати розрахунків зміни адсорбованої мембраною гумінової кислоти приведено в табл. 2, а алгоритм та результати розрахунків величин об'ємних потоків - у табл. 3 (алгоритми побудовано так, щоб процес розрахунків на ЕОМ був неперервним).

Таблиця 2. Алгоритм і розрахунки зміни кількості адсорбованої ГК

n	t_n	$k_1 t_n$	$A = a + e^{-k_1 t_n}$	$B = \frac{A}{aK}$	$C_{ад} = \frac{1}{B}$	$C_{ф} = 1 - C_{ад}$
1	1	0,043	4,958	1,549	0,645	0,355
2	10	0,430	4,651	1,453	0,688	0,312
3	30	1,290	4,275	1,336	0,748	0,252
4	50	2,150	4,116	1,286	0,777	0,223
5	70	3,010	4,049	1,265	0,790	0,210
6	90	3,870	4,021	1,256	0,796	0,204
7	110	4,730	4,009	1,253	0,798	0,202

Таблиця 3. Алгоритм і розрахунки величин об'ємних потоків крізь мембрану ПА-20

n	t_n	$b = K_1 t_n$	$B = 0,2 (1 + 4e^b)$	$\overline{q}_ф = \overline{q}_0 + 0,0741n \frac{1}{b}$	$q_ф = 100 \overline{q}_н л / (м^2 \cdot г)$	$\frac{C_ф}{q_ф}$
1	1	0,043	1,035	0,517	51,7	0,687
2	10	0,430	1,431	0,487	48,7	0,641
3	30	1,290	3,106	0,436	43,6	0,578
4	50	2,150	7,068	0,375	37,5	0,595
5	70	3,010	16,430	0,313	31,3	0,671
6	90	3,870	38,554	0,250	25,0	0,816
7	110	4,730	90,836	0,186	18,6	1,086

1. Брик М. Т., Цатюк Е. А. Ультрафільтрація.— К.: Наук. думка, 1989- 288 с.
2. Брик М. Т., Алпатова А. Л., Нізматуллін Р. Р. Змінароздільних характеристик ультрафільтраційних мембран при їх

контакті з водними розчинами гумінових кислот / Доповіді НАН України, 2001, № 9.- С. 121-136.

3. Лаврик В. І. Методи математичного моделювання в екології.— К.: Вид. дім «КМ Академія», 2002.— 203 с.

V. Lavryk, A. Burban, M. Bryk, A. Alpatova

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

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