

## ЗАСТОСУВАННЯ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДО ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЛУОРОВІСНИХ МЕМБРАН

*Розроблено ефективні математичні моделі для вивчення і прогнозування продуктивності та забруднення ультрафільтраційних флуоровісних мембран, зокрема процесів забруднення при адсорбції гумінових кислот. Описана методика математичного визначення характеристик забруднення та продуктивності ультрафільтраційних мембран може бути застосована не тільки при фільтрації гумінових кислот, а й інших розчинених речовин.*

Важливою проблемою експлуатації флуоровісних 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 показують, що необоротна адсорбція гумінових кислот є причиною забруднення мембран і зниження їхньої продуктивності, особливо при збільшенні концентрації гумінових кислот (ГК). Таке забруднення з часом досягає значної величини, що помітно знижує продуктивність мембрани (табл. 3). Застосовуючи методи математичного моделювання [5, 6] та вивчаючи кінетику процесу забруднення флуоровісної мікрофільтраційної мембрани при адсорбції гумінових кислот, можна визначити той інтервал часу, за якого продуктивність мембрани є прийнятною (допустимою), а також визначити час, після якого використання мембрани недоцільне (неефективне).

Для вивчення динаміки основних характеристик флуоровісних мембран скористаємося

математичними моделями, наведеними в роботі [7], а саме, процес адсорбції будемо описувати таким диференціальним рівнянням з початковою умовою:

$$\frac{dc}{dt} = K_1 (C^* - C), \quad C(0) = C_0 \quad (1)$$

або такою формулою:

$$C(t) = C^* - (C^* - C_0)e^{-K_1 t}, \quad (2)$$

де  $C(t)$  - концентрація адсорбованої речовини,  $C^0$  - початкова концентрація адсорбованої речовини,  $C^*$  - максимальна концентрація адсорбованої речовини (при насиченні),  $R^1$  - константа швидкості (інтенсивності) адсорбції.

Для визначення коефіцієнта  $R^1$  скористаємося співвідношенням (2), яке після логарифмування запишемо у вигляді:

$$K_1 t = \ln(C^* - C_0) - \ln(C^* - C).$$

Звідки знаходимо

$$K_1^{(n)} = \frac{1}{t_n} \ln \frac{C^* - C_0}{C^* - C_n} \quad (3)$$

Для знаходження невідомого параметру  $R^1$  моделі (1), тобто для її верифікації, скористаємося даними лабораторних досліджень, наведеними в табл. 1.

Отже, маємо такі вихідні характеристики (сталі):

$$C^0 = 19,85; \quad C^* = 25,57; \quad C - C^0 = 5,72.$$

**Таблиця 1. Залежність величини затримання ГК на флуоровісній мембрані, модифікованій полівінілпіролідом (ступінь прищеплення 6 %), від тривалості сорбції ( $t$ , год) ГК з водних розчинів концентрацією 30 мг/дм<sup>3</sup>,  $P = 0,01$  МПа**

$t_n$	$t_0 = 0$	$t_1 = 1$	$t_2 = 3$	$t_3 = 5$	$t_4 = 10$	$t_5 = 20$	$t_6 = 30$
$C_n$	$C_0 = 19,85$	$C_1 = 20,30$	$C_2 = 20,96$	$C_3 = 21,32$	$C_4 = 22,89$	$C_5 = 23,91$	$C_6 = 24,63$

Скориставшись табл. 1, крім цих сталих знайдемо коефіцієнт швидкості адсорбції як середнє арифметичне значення:

$$K_1 = \overline{K_1} = \frac{0,081+0,071+0,059+0,076+0,062+0,060}{6} = 0,068.$$

Верифікована модель процесу сорбції набуде такого вигляду:

$$C(t_n) = 25,57 - 5,72e^{-0,068t}. \quad (4)$$

Перевіримо точність побудованої моделі (4). Для цього, підставляючи у формулу (4) послідовно  $t = 1, 3, 5, 10, 20, 30$  (табл. 2), знайдемо значення концентрацій, при цьому відносна середня похибка дорівнює  $\delta = 0,63 \%$ , мінімальна похибка  $\delta_{\min} = 0,09 \%$ , максимальна похибка  $\delta_{\max} = 1,05 \%$ .

**Таблиця 2. Визначення концентрації ( $C_n$ ) адсорбованої гумінової кислоти за допомогою математичної моделі ( $\tilde{C}_n$  - експ. значення)**

n	$t_n$	$(C^* - C_0)e^{-K_1 t_n} - A_n$	$C^* - A_n - C_n$	$\tilde{C}_n$	$ A_n - C_n - \tilde{C}_n $	$\delta_n, \%$
1	1	5,32	20,25	20,30	0,05	0,25
2	3	4,63	20,94	20,96	0,02	0,09
3	5	4,06	21,51	21,32	0,19	0,89
4	10	2,92	22,65	22,89	0,24	1,05
5	20	1,49	24,08	23,91	0,17	0,71
6	30	0,74	24,83	24,63	0,2	0,81

Продуктивність мембрани  $q$  визначимо за допомогою такої моделі [1]:

$$\frac{dq}{dt} = -K_2 (C^* - C). \quad (5)$$

Враховуючи співвідношення (2), рівняння (5) виглядатиме так:

$$\frac{dq}{dt} = -K_2 (C^* - C_0) e^{-K_1 t}, \quad q(0) = q_0. \quad (6)$$

Після інтегрування знайдемо:

$$q(t) = \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) e^{-K_1 t} + B. \quad (7)$$

Поклавши в (7)  $t = 0$  і  $q(0) = q_0$  одержимо:

$$q_0 = \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) + B; \quad B = q_0 - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0). \quad (8)$$

Враховуючи (8), розв'язок (7) такий:

$$q(t) = q_0 - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) (1 - e^{-K_1 t}). \quad (9)$$

Для верифікації математичної моделі (9) скористуємося експериментальними даними, наведеними в табл. 3.

**Таблиця 3. Значення продуктивності, одержані на основі експерименту**

$t_n$	$t_0=0$	$t_1=1$	$t_2=3$	$t_3=5$	$t_4=10$	$t_4=20$	$t_6=30$
$q_n$	$q_0=145$	$q_1=139$	$q_2=127$	$q_3=118$	$q_4=92$	$q_5=64$	$q_6=41$

У цьому випадку параметр  $K_2 \left[ \frac{\text{ДМ}^4}{\text{МГ} \cdot \text{ГОД}} \right]$  знайдемо з рівняння (9):

$$K_2^{(n)} = \frac{K_1 (q_0 - q_n)}{(C^* - C_0) (1 - e^{-K_1 t_n})}, \quad (10)$$

де  $K_1 = 0,068$ ,  $C^* - C_0 = 5,72$ .

Скориставшись формулою (10) і даними табл. 3, знаходимо середнє значення коефіцієнта  $K_2$  як середнє арифметичне, а саме:

$$K_2 = \overline{K_2} = \frac{1,02 + 1,13 + 1,11 + 1,29 + 1,3 + 1,42}{6} = 1,21.$$

Отже, верифікована модель виглядатиме так:

$$q_n(t) = q_0 - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) (1 - e^{-K_1 t})$$

або

$$q_n(t) = 145 - 101,8 \cdot (1 - e^{-0,068t_n}). \quad (11)$$

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

Алгоритм значень об'ємних потоків забрудненої води  $q$ , яка фільтрується крізь мембрану, наведено в табл. 4. Як видно з табл. 4 та на основі розрахунків середня відносна похибка обчислення витрат (продуктивності) в інтервалі часу 30 годин дорівнює 8,9 %.

**Таблиця 4. Абсолютні похибки визначення продуктивності ( $q^0 = 145$ ;  $C^* = 25,57$ ;  $K_1 = 0,068$ ;  $K_2 = 1,21$ ,  $q^n$  - експериментальні значення  $q$ )**

n	$t_n$	$101,8 \cdot (1 - e^{-0,068t_n}) = A_n$	$145 - A_n = q_n$	$\bar{q}_n$	$\Delta q_n =  q_n - \bar{q}_n $	$\delta_n, \%$
1	1	7,1	137,9	139	1,1	0,79
2	3	19,3	125,7	127	1,3	1,2
3	5	29,5	115,5	118	2,5	2,1
4	10	49,9	95,1	92	3,1	3,4
5	20	75,3	69,7	64	5,7	8,9
6	30	88,6	56,4	41	15,4	37

Продуктивність  $q$  характеризує властивість мембран у певний момент часу. Становить інтерес визначення загальної (інтегральної) продуктивності  $Q$ , яка характеризує властивість мембран за певний відрізок часу  $\Delta T = T_2 - T_1$  і визначається рівністю

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} q(t) dt. \quad (12)$$

Враховуючи співвідношення (9), формулу (12) перепишемо таким чином:

$$Q(t) = \int_{T_1}^{T_2} \left[ q_0 - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) (1 - e^{-K_1 t}) \right] dt. \quad (13)$$

Після інтегрування (13) одержимо таку формулу:

$$Q_T = q_0 (T_2 - T_1) - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) (T_2 - T_1) - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) \frac{e^{-K_1 T_2} - e^{-K_1 T_1}}{K_1},$$

або

$$Q_T = \left[ q_0 - \frac{K_2}{K_1} (C^* - C_0) \right] (T_2 - T_1) + \frac{K_2}{K_1^2} (C^* - C_0) (e^{-K_1 T_1} - e^{-K_1 T_2}). \quad (14)$$

Підставивши в (14) відомі константи  $q^0 = 145$ ;  $R^I = 0,068$ ;  $R^I = 1,21$ ;  $C - C^0 = 5,72$ , верифікована модель (14) виглядатиме так:

$$Q_T = \left[ 145 - \frac{1,21}{0,068} 5,72 \right] (T_2 - T_1) + \frac{1,21}{0,068^2} 5,72 (e^{-0,068 T_1} - e^{-0,068 T_2})$$

$$Q_T = 43,2 (T_2 - T_1) + 1504 (e^{-0,068 T_1} - e^{-0,068 T_2}). \quad (15)$$

Знайдемо числові результати:

$$T_1 = 0; T_2 = 10; \Delta T = 10; \\ Q_1 = 43,2 \cdot 10 + 1504 (e^{-0,068 \cdot 0} - e^{-0,068 \cdot 10}) = 1168,96$$

$$T_1 = 10; T_2 = 20; \Delta T = 10; \\ Q_2 = 43,2 \cdot 10 + 1504 (e^{-0,068 \cdot 10} - e^{-0,068 \cdot 20}) = 808$$

$$T_1 = 20; T_2 = 30; \Delta T = 10; \\ Q_3 = 43,2 \cdot 10 + 1504 (e^{-0,068 \cdot 20} - e^{-0,068 \cdot 30}) = 627,52.$$

$$\text{Знайшовши відношення } \frac{Q_1}{Q_2} = 1,47 \quad \frac{Q_2}{Q_3} = 1,28,$$

бачимо, що за один і той же проміжок часу продуктивність мембрани з часом зменшується приблизно в 1,3 раза.

1. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Вплив гумінових речовин на розділювальні характеристики треків 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 треків мембран, модифікованих олігомерними біанкерними сполуками // XI (ежегодная) международная научно-техническая конференция «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». Сборник научных трудов. (Бердянск, 9-13 июня 2003 г.) - Т. IV. - С. 947-950.
3. Брик М. Т., Цанюк Е. А. Ультрафільтрація. - К.: Наукова думка, 1989. - 288 с.

4. Брик М. Т., Алпатова А. Л., Нігамтуллин Р. Р. Зміна розділювальних 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. - № 101. - Р. 153-165.
7. Лаврик В. І., Босак В. З., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф. Визначення основних характеристик модифікованих ультрафільтраційних полісульфонових мембран методом математичного моделювання // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. - 2007. - Т. 66. - С. 13-18.

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

## APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELING FOR STUDYING THE DYNAMICS OF FLUORINE-CONTAINING MEMBRANES INTRINSIC PROPERTIES

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