



УДК 541.183.123.2

Влияние намывной фильтрации и сорбции на массоперенос соединений кремния через обратно-осмотические мембраны. I. Модель процесса

Миголь В.Г.

ООО "Ново-Уренгойский Газо-Химический Комплекс" при Компании "Газпром", Новый Уренгой

Хамизов Р.Х.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва*

Аскерния А.А., Корабельников В.М.

*Научно-исследовательский институт коммунального водоснабжения и очистки воды
(ОАО НИИКВОВ), Москва*

Поступила в редакцию 14.10.2011 г.

Аннотация

В работе дано обобщение экспериментальных результатов по обратно-осмотической переработке кремнийсодержащих природных вод. Предложена физико-химическая модель переноса коллоидного кремния через мембраны, учитывающая эффекты намывной фильтрации и процессы сорбции-десорбции кремния при прохождении раствора через соответствующие фильтрационные слои. При наличии подвижного фазового равновесия намывная фильтрация приводит к повышению концентрации растворенного кремния, подаваемого на мембраны со стороны секций концентрирования, и последующему (обратному) восстановлению равновесного состава фаз в секциях пермеата. Предложена приближенная математическая модель для стационарного режима массопереноса.

Ключевые слова: намывная фильтрация, сорбция, мембранный перенос, коллоидный кремний

The experimental results on reverse-osmotic processing silica-containing natural waters are generalized in the paper. A physicochemical model of colloidal silica transporting through the membranes is proposed in terms of precoat filtration and sorption-desorption processes for silica during the passage of the solution through the corresponding filtration layers. In the presence of mobile phase equilibrium, the precoat filtration leads to increasing concentrations of dissolved silicates supplied to the membrane of the sections of the concentration and to the subsequent restoration of the equilibrium composition of phases in the permeate sections. An approximate mathematical model for steady-state mass transfer is proposed.

Keywords: precoat filtration, sorption, membrane transport, colloidal silica

Введение

Массоперенос в водных коллоидных системах часто характеризуется необычными эффектами, связанными с перераспределением концентраций

различных форм коллоид-образующих компонентов на различных стадиях сорбционных и мембранных процессов. Например, ранее подробно изучались и описывались эффекты массопереноса, связанные с образованием и стабилизацией перенасыщенных растворов слаборастворимых соединений в слое сорбента в ходе ионообменных процессов [1,2]. При проведении электро- и баромембранных процессов переработки многокомпонентных природных и техногенных вод также наблюдались трудно объяснимые эффекты, например, кажущийся перенос коллоидных частиц гипса, кремневой кислоты и других соединений через мембраны, однако из обсуждений со специалистами следовало, что отсутствие достаточного количества систематических экспериментальных данных не позволяло обобщить и опубликовать подобные результаты. В последние годы авторами данной статьи удалось провести подробные экспериментальные исследования, в частности, длительные испытания двухступенчатых обратно-осмотических установок по деминерализации кремний-содержащих подземных вод в Новом Уренгое и г. Таганроге. Эти испытания, результаты которых приведены в данной работе, практически без исключений, свидетельствуют о следующем эффекте: кремний, находящийся в пермеате первой ступени преимущественно в коллоидной форме, практически полностью переносится в пермеат второй ступени. Такой эффект наблюдается в экспериментах без предварительного подщелачивания и с небольшим подщелачиванием (до pH 8.5-9.5) и вызывает резонные вопросы, а именно:

- каким образом через ОО-мембрану может переноситься коллоидная фаза?
- почему нет заметного эффекта дальнейшей очистки раствора от кремния на второй ступени?

В предлагаемой работе сделана попытка объяснения полученных данных на основе модели, учитывающей эффект осадкообразования (намывной фильтрации) в секциях концентрирования мембранных элементов.

В литературе существуют работы, например, [3], в которых предложены феноменологические модели для процесса объемной мембранной фильтрации, связанной с осадкообразованием при микро- и ультрафильтрации. Однако в этих работах рассматривался эффект улучшения механической фильтрации, что мало применимо к рассматриваемым проблемам обратного осмоса.

Формулировка проблемы и физическая модель

Предлагается следующая физическая модель процесса (на основании которой может быть сделано математическое моделирование), построенная на обратимости кремния, существующего в двух фазах:

- в обратно-осмотической системе, в любом микрообъеме любого из растворов, в течение длительного периода, превышающего характерное время переноса указанного микрообъема через мембрану, наблюдается близкий к равновесию обратимый процесс взаимного перехода между растворимой и коллоидной формами кремния;

- при пропускании пермеата первой ступени через обратно-осмотическую мембрану второй ступени одновременно имеют место два процесса: 1) накопление коллоидного кремния в виде тонкого слоя на концентрирующей стороне мембраны (по типу намывной фильтрации); 2) динамический процесс обратимого перехода кремния в растворимую форму при дальнейшем прохождении перерабатываемого раствора через указанный коллоидный слой (из-за необходимости восстановления в

зоне этого слоя равновесного соотношения между формами кремния) с существенным повышением концентрации растворенного кремния в этой зоне;

- в результате указанного процесса формирования зоны с повышенной концентрацией растворенного кремния на концентрирующей стороне мембраны имеет место перенос через мембрану повышенной концентрации кремния в виде раствора, в котором полностью нарушено исходное межфазовое равновесие. Указанное равновесие восстанавливается после переноса, и в пермеате второй ступени опять возникает распределение между коллоидной и растворенной формами кремния, которое близко к тому, что наблюдалось в пермеате первой ступени.

Здесь и далее под термином растворы будем понимать исходную воду, а также пермеаты и концентраты первой и второй ступеней обратно-осмотического процесса. Эти растворы могут быть не истинными, а коллоидными.

Взаимосвязь между содержанием коллоидного кремния и общим его содержанием в растворах

С использованием всех полученных ранее экспериментальных данных (безотносительно к вариациям условий, в том числе, к изменениям рН в интервале 5.5-8.5, а также к тому, к какой ступени обратно-осмотической переработки относится раствор) составлена сводная таблица 1. Из нее видно, что доля коллоидного кремния существенным образом изменяется с изменением минерализации растворов и общего содержания в них кремния. Для пермеатов характерным свойством является то, что практически весь кремний является коллоидным, а растворенная часть незначительна. С увеличением содержания общего кремния в концентратах существенно снижается доля коллоидной формы.

Все рассчитанные данные представлены в виде экспериментальных точек на Рис. 1, которые, как видно, образуют некоторую закономерность.

Рассмотрим, как можно описать наблюдаемую закономерность. При существовании только одной химической формы кремния можно было бы ожидать равновесия между его фазовыми формами, с коэффициентом распределения, близким к постоянной величине. На основании же зависимости, наблюдаемой на Рис.1 в виде экспериментальных точек, следует предположить, что на самом деле мы имеем дело с несколькими химическими формами кремния, фазовое равновесие внутри которых описывается различными по величине (но постоянными) коэффициентами распределения. В случае необходимости описания систем с множеством различных форм одного компонента более удобным и широко используемым приемом для приближенного моделирования является использование двух крайних форм (параметров). Следуя этому, запишем фазовые равновесия для двух химических форм кремния: 1 и 2:

$$C_{\text{колл}}(1)/C_{\text{общ}}(1) = K_1 \quad (1)$$

$$C_{\text{колл}}(2)/C_{\text{общ}}(2) = K_2 \quad (2)$$

Кроме этого запишем простейшее условие зависимости концентрации какой-либо из химических форм, например, формы 2, от общего содержания кремния в растворе (то же, что и от общей минерализации раствора):

$$C_{\text{общ}}(2) = A [C_{\text{общ}}]^B = A [C_{\text{общ}}(1) + C_{\text{общ}}(2)]^B \quad (3)$$

где: А и В - некоторые постоянные коэффициенты.

Таблица 1. Сводные данные по содержанию различных физических форм кремния в растворах

Кремний			
Общий ($C_{общ}$)	Растворенный (C_{p-p})	Коллоидный ($C_{колл}$)	$C_{колл}/C_{общ}$
0.15	0.01	0.14	0.93
0.30	0.06	0.24	0.80
0.32	0.01	0.31	0.97
0.32	0.08	0.24	0.78
0.36	0.02	0.34	0.94
0.36	0.08	0.28	0.78
0.40	0.10	0.30	0.75
0.40	0.01	0.39	0.98
0.44	0.00	0.44	1.00
0.44	0.08	0.36	0.82
0.44	0.01	0.43	0.98
0.48	0.04	0.44	0.92
0.48	0.10	0.38	0.79
2.30	0.70	1.60	0.70
2.70	0.80	1.90	0.70
2.80	1.10	1.70	0.61
2.80	0.65	2.15	0.77
5.60	3.90	1.70	0.30
5.70	3.95	1.75	0.31
5.80	3.95	1.85	0.32
5.80	3.90	1.90	0.49
6.20	3.90	2.30	0.37
6.30	3.90	2.40	0.38
6.45	3.95	2.50	0.39
6.50	3.90	2.60	0.40
6.70	4.00	2.70	0.40
15.00	9.10	5.90	0.39
29.50	21.7	7.80	0.36
34.00	27.75	8.25	0.24
35.00	22.00	13.00	0.37
37.00	24.50	12.50	0.34
45.00	27.30	17.70	0.39

Кроме того, учтем балансовые соотношения:

$$C_{общ} = C_{общ}(1) + C_{общ}(2) \quad \text{и} \quad C_{колл} = C_{колл}(1) + C_{колл}(2) \quad (4, 5)$$

Из соотношений (1)-(5) следует, что искомую функцию можно записать в следующем виде:

$$\frac{C_{колл}}{C_{общ}} = \frac{C_{колл}(1) + C_{колл}(2)}{C_{общ}} = \frac{K_1[C_{общ} - C_{общ}(2)] + K_2 C_{общ}(2)}{C_{общ}} = K_1 + (K_2 - K_1)A[C_{общ}]^{B-1} \quad (6)$$

Пусть: $K_1 = k$, $(K_2 - K_1) \cdot A = \alpha$ и $B - 1 = \beta$. Тогда:

$$\frac{C_{колл}}{C_{общ}} = k + \alpha[C_{общ}]^\beta \quad (7)$$

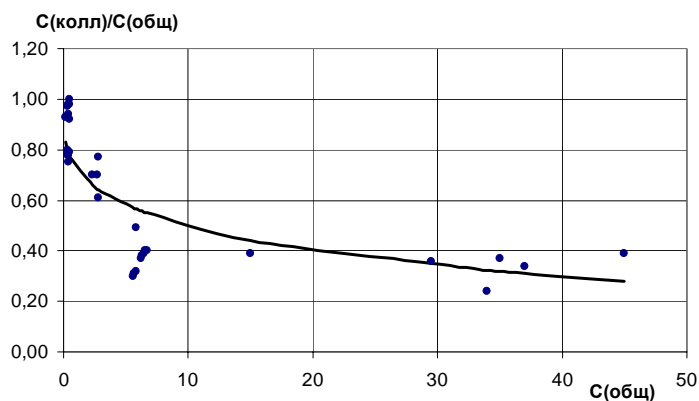


Рис. 1. Зависимость доли коллоидного кремния от его суммарного содержания в растворах. Точки - эксперимент. Линия - модельные расчеты

Анализ экспериментальных результатов, приведенных в таблице 1 и на Рис.1, сделанный методом наименьших квадратов, позволяет найти численные значения соответствующих коэффициентов: $k = 1$, $\alpha = -0,28$, $\beta = 0,25$.

Таким образом, при моделировании процессов массопереноса, фазовое равновесие в узкой зоне накопления коллоидных частиц на концентрирующей стороне мембраны второй ступени обратного осмоса можно описать следующим приближенным соотношением:

$$\frac{C_{\text{колл}}}{C_{\text{общ}}} = 1 - 0,28 [C_{\text{общ}}]^{0,25} \quad (8)$$

Соответствующая кривая в виде линии приведена на рис.1.

Из этого следует, что для доли растворенного кремния во всех случаях мы можем воспользоваться приближенным соотношением (которое не выражается в явном виде с разделением переменных через концентрацию растворенного кремния):

$$C_{p-p} = 0,28 (C_{\text{колл}} + C_{p-p})^{1,25} \quad (9)$$

Описание процесса накопления слоя коллоидных частиц на концентрирующей стороне мембраны второй ступени

Воспользуемся кинетическим уравнением накопления осадка коллоидных частиц на мембране, которое может быть получено модифицированием известных уравнений для фильтрации [4], с учетом того, что, скорость накопления осадка, помимо скоростей прилипания частиц и уноса частиц, определяется также их растворением из-за стремления системы в зоне накопления к локальному равновесию в соответствии с уравнением (9).

Запишем кинетическое уравнение изменения концентрации коллоидных частиц \bar{C}^* в расчете на весь объем жидкости, находящийся в рулонном элементе, следующим образом:

$$\frac{d\bar{C}^*}{dt} = \gamma \bar{C}^* - \varphi(\bar{C}^*) \quad (10)$$

где: $\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)$ - коэффициент массопереноса, определяемый разницей коэффициентов для процесса фильтрации (удерживания) коллоидной суспензии и процесса растворения, φ - скорость уноса частиц с ядром потока концентрата в секциях концентрирования.

При небольшом содержании коллоидных частиц в исходном растворе, после установления стационарного режима, следует ожидать выполнения следующих балансовых условий:

$$\begin{aligned} \gamma \bar{C}^* - \varphi(\bar{C}^*) &= 0, \quad \varphi(\bar{C}^*) \approx v_c C_{c,колл}, \quad \gamma_2 \bar{C}^* \approx v_p (C_{0,p-p}^* - C_{0,p-p}), \\ \gamma_1 \bar{C}^* &= v_0 C_{0,колл} \end{aligned} \quad (11)-(14)$$

Последнее из условий соответствует образованию стационарного ("намывного") слоя. v_0, v_c, v_p - объемные скорости исходного раствора, а также выхода концентрата и пермеата, $(C_{0,p-p}^* - C_{0,p-p})$ - дополнительная концентрация растворенного компонента в потоке, подводимом к мембране со стороны секции концентрирования, образующаяся за счет "временного уравнивания" при прохождении через намывной слой; $C_{0,колл}$ и $C_{c,колл}$ - концентрации коллоидных в исходном растворе и конечном потоке концентрата, соответственно.

Для последующего пересчета концентраций на объем получаемого пермеата (в единицах, используемых в эксперименте) производительность ОО- процесса будем определять по Ю.И.Дытнерскому [5]:

$$v_p = k_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (15)$$

k_p - коэффициент проницаемости мембраны; ΔP - перепад давления (н/м² или Па); $\Delta \pi$ - перепад осмотического давления для растворов на разных сторонах мембраны (Па).

Перепад осмотического давления может быть описан по формуле:

$$\Delta \pi = iRT(C_{c,\Sigma} - C_{p,\Sigma}) = iRT[(C_{0,p-p}^* + C_{c,\Sigma-Si}) - (C_{p,p-p}^* + C_{p,\Sigma-Si})] \quad (16)$$

где $C_{p,p-p}^*$ - неравновесная (до выпадения коллоидов) концентрация кремния в пермеате; C_{Σ} и $C_{\Sigma-Si}$ - суммарные молярные концентрации всех растворенных компонентов в секциях (Моль/м³) и, соответственно, суммарные концентрации за исключением кремния; i - эффективный (обобщенный) изотонический коэффициент - параметр модели.

Очевидно также, что выполняется балансовое соотношение:

$$v_0 C_{0,\Sigma-Si} = v_p C_{p,\Sigma-Si} + v_c C_{c,\Sigma-Si} \quad (17)$$

Наконец, можно записать условие для селективности мембраны по компоненту (например, по кремневой кислоте):

$$S = 10^2 \left(1 - C_{p,p-p}^* / C_{0,p-p}^* \right) \quad (18)$$

где S - селективность (в %)

С использованием уравнений (8), (9), (11)-(16), (18) можно записать математическую модель процессов массопереноса после установления стационарного режима:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{0,p-p}^* = (v_0/v_p)C_{0,колл} - (v_0/v_p - 1)C_{c,колл} + C_{0,p-p} \\ v_p = k_p [\Delta P - iRT(10^{-2}SC_{0,p-p}^* + C_{c,\Sigma-Si} - C_{p,\Sigma-Si})] \\ C_{p,колл} = C_{0,p-p}^* (1 - 10^{-2}S) \{ 1 - 0.28[C_{0,p-p}^* (1 - 10^{-2}S)]^{0.25} \} \\ C_{p,p-p} = 0.28[C_{0,p-p}^* (1 - 10^{-2}S)]^{1.25} \\ C_{c,p-p} = 0.28(C_{c,p-p} + C_{c,колл})^{1.25} \end{array} \right. \quad (19)-(23)$$

Приведенная система уравнений включает следующие общие параметры модели (независимые от условий проведения экспериментов), которые можно использовать как подгоночные параметры: S, k_p, i . Следующие параметры могут задаваться для каждого эксперимента или легко измеряться: $v_0, \Delta P, C_{0,p-p}, C_{0,колл}, v_p, C_{p,\Sigma-Si}, C_{c,\Sigma-Si}$.

Неизвестные, определяемые в ходе расчетов: $C_{0,p-p}^*, C_{p,p-p}, C_{c,p-p}, C_{p,колл}, C_{c,колл}$

На рис.2 показана схема, иллюстрирующая процессы массопереноса с перераспределением форм кремния в коллоидных системах/

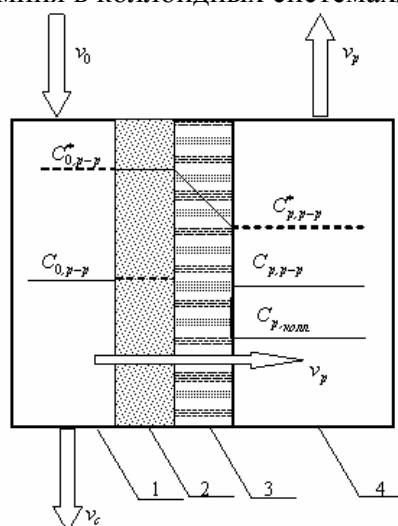


Рис. 2. Схема двух соседних секций обратно - осмотического элемента, иллюстрирующая "аномальный перенос" коллоидного кремния через мембрану.

1-секция концентрирования; 2- намывной слой на поверхности мембраны; 3 - мембрана; 4 - секция пермеата. Пунктирные линии: слева - концентрация кремния в исходном растворе, которая доходила бы до мембраны в отсутствие перераспределения в намывном слое; справа - суммарная концентрация растворенного кремния в пермеате до того, как происходит обратное перераспределение с образованием коллоидной формы

В ходе проведения лабораторных работ и испытаний пилотных и промышленных обратно-осмотических установок на различных объектах был получен большой массив экспериментальных результатов, который в обобщенном виде был использован для представления данных в таблице 1. Эти же результаты были использованы для апробации математической модели. Соответствующее сообщение, включающее различные способы получения модельных параметров: S ,

k_p и i , а также результаты сравнения экспериментальных и расчетных величин будет представлено позже.

Список литературы

1. Тихонов Н.А., Киршин В.В., Хамизов Р.Х., О зависимости плотности слоя на поверхности гранул сорбента при изотермическом пересыщении раствора в ионите от концентрации компонентов, Журн. физ. химии, 2000, Т.74, № 2, С.309-315.
2. Khamizov R., Tikhonov N. and Muraviev D., Peculiarities of the Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions and Colloid Systems// Langmuir.- 2003.- V.19, N 25.- P.10852-10856.
3. Поляков Ю.С., Использование явления осадкообразования для повышения эффективности ультра- и микрофльтрационных аппаратов, ТОХТ, 2007, т.41, № 5, С. 499-506
4. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н., Динамика сорбции из жидких сред, М., "Наука", 1983 г., 240 с.
5. Дытнерский Ю.И., Баромембранные процессы. Теория и расчёт, М., Химия, 1975 г., 252 с

Миголь Владимир Григорьевич – зам. главного энергетика ООО "Ново-Уренгойский Газо-Химический Комплекс", г. Новый Уренгой

Хамизов Руслан Хажсетович – д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Аскерниа Афрасияб Абдуллаевич – к.т.н., ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института коммунального водоснабжения и очистки воды (ОАО НИИКВОВ), Москва

Корабельников Владимир Матвеевич – к.т.н., заведующий лабораторией Научно-исследовательского института коммунального водоснабжения и очистки воды (ОАО НИИКВОВ), Москва

Migol Vladimir G. – deputy chief power of the LLC "Novo-Urengoysky Gazo-Khimichesky Kompleks", Ltd. at the "Gazprom" Company, the City of Novy Urengoy, e-mail: v.migol@nghk.ru

Khamizov Ruslan Kh. – Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: khamiz@geokhi.ru

Askerniya Afrasiab A. – Candidate of Technical Sciences, Leading researcher of the Scientific-Research Institute of Municipal Water Supply and Water Treatment (JSC NIIKVOV), Moscow, e-mail: vodkommun@centro.ru

Korabelnikov Vladimir M. – Candidate of Technical Sciences, head of the laboratory of the Scientific-Research Institute of Municipal Water Supply and Water Treatment (JSC NIIKVOV), Moscow