ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, 2023, том 57, № 3, с. 325–334

УДК 66.081.6

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИЙ КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ И ГИДРОДИНАМИКИ

© 2023 г. С. И. Лазарев[a], Д. Н. Протасов[a], О. А. Абоносимов[a], Д. С. Лазарев[a], К. В. Шестаков[a, *]

[a] *Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия*

e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2023 г.
После доработки 24.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

В работе проанализировано состояние проблемы теоретического прогнозирования коэффициента задержания и удельного выходного потока для очистки или концентрирования промышленных растворов во всем в цикле нанофильтрационного разделения промышленных растворов, содержащих ионы металлов. Для прогнозирования нанофильтрационного процесса разработана математическая модель, основанная на решении уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока с применением полярной системы координат. Теоретические результаты, полученные в результате решения системы уравнений позволяют оценить качество и производительность нанофильтрационного разделения, путем расчета концентраций в трактах пермеата и ретентата и объема пермеата. Оценка адекватности разработаного метода производилась путем сравнения рассчитанных по модели данных с экспериментальными, полученными на нанофильтрационной установке при разделении растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+}, с применением полупроницаемых мембран ОПМН-П и АМН-П.

Ключевые слова: нанофильтрация, прогнозирование, мембрана, математическая модель, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0040357123030090, **EDN:** RPFWXZ

ВВЕДЕНИЕ

В гальванических и химических производствах образуется значительное количество промышленных растворов, которые необходимо очищать и утилизировать. С промышленными растворами, например, гальванических производств, безвозвратно уносится до 70% содержащихся в них металлов, которые являются дорогостоящими. В нашей стране общий уровень извлечения из отработанных промышленных растворов цветных металлов, по последним данным, не превышает 15% от возможного [1–4].

Среди множества методов очистки широкое распространение получили мембранные процессы, в частности, нанофильтрация, где затраты энергии расходуются только на разрыв межмолекулярных связей [5–9]. Как и другие мембранные методы очистки промышленных растворов, нанофильтрация имеет свои преимущества и недостатки. Существенное недостатком является невозможность теоретического прогнозирования коэффициента задержания и удельного выходного потока очистки или концентрирования промышленных растворов для всего цикла нанофильтрационного разделения. На процесс нанофильтрации через полупроницаемую мембрану с течением времени оказывает влияние такие факторы как гидродинамика течения раствора в межмембранном канале и образование диффузионного пограничного слоя. Определяющими кинетическими характеристиками рассматриваемого процесса являются коэффициент задержания и удельный выходной поток нанофильтрационного разделения. Таким образом, кинетические характеристики, получаемые в результате нанофильтрационной очистки, зависят от концентрации, трансмембранного давления, диффузионных явлений в пограничном слое и гидродинамической обстановки:

$$R = f(D, \Delta C),$$

$$J = f(\Delta P, R_e).$$

где R – коэффициент задержания, J – удельный выходной поток $м^3/м^2$ с.

Теоретический расчет нанофильтрационных процессов и аппаратов проводят, основываясь на явлениях массопереноса растворенного вещества через полупроницаемую мембрану. Авторы рабо-

ты [5] проанализировали некоторые методы теоретического описания эффектов асимметрии транспортных характеристик при использовании композиционных мембран и предложили новый метод расчета массопереноса через асимметричные мембраны, который будет учитывать физико-химические свойства отдельных слоев композиционных мембран и осуществляться рамках модели однородной “тонкопористой мембраны”. В работе [10] рассмотрена возможность оценки селективной проницаемости мембран на основе данных по кажущемуся коэффициенту диффузии. Методами спектроскопии определяли характеристики коэффициента диффузии малых молекул растворителей в полимерных мембранах. Авторами работы [11] представлены результаты исследования активного слоя композиционных мембран, состоящего из неоднородной запутанной полимерной сетки, пронизанной извилистыми трансмембранными “туннелями” и нанопорами, заполненными водой. Авторами [12] показано использование керамической нанофильтрационной мембраны для контроля органических и неорганических загрязнений. Показано применение комбинированного раствора NH_4HCO_3 и Na_2SO_4, который обеспечивает удовлетворительную степень задерживания иона аммония на уровне 88.7%, что объясняется присутствием в данном растворе анионов более высокой валентности (SO_4^{2-}). Авторами в [13] выполнены экспериментальные исследования по электрохимическим и транспортным параметрам на мембранах ОПМН-П, ОФАМ-К при разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия, методом электронанофильтрации. Показано, что на электрохимические характеристики оказывают влияние дросселирование раствора в электрохимической ячейке и его разогрев. Исследования, проведенные в работе [14], позволили оценить степень влияния температуры, солесодержания и скорости циркуляции раствора на поток пермеата и его компонентный состав. Была выявлена зависимость производительности и времени ресурсной эксплуатации мембраны от концентрационной поляризации и осадкообразования. Кроме того, был исследован такой важный параметр, как чувствительность полимера, из которого изготовлена мембрана, к температурному воздействию при обработке растворов с температурой 20–40°C. Авторами работы [15], предложен усовершенствованный подход к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов, основанный на фрикционной теории Шпиглера с учетом суммарного воздействия химического и электрохимического потенциалов. На примере процесса электрохимического баромембранного разделения водных растворов $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$ с концентрациями 1×10^{-2}, 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно с помощью мембран МГА-95 и МГА-100 получены численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия систем растворитель–мембрана $f_{\omega m}$, растворенное вещество (катионы)–мембрана f_{+m}, растворенное вещество (катионы)–растворитель $f_{+\omega}$, а также найдены эмпирические коэффициенты для определения аппроксимирующих кривых.

Проведенный анализ работ [1–15] по применению нанофильтрационного разделения и оценке селективных и проницаемых свойств полупроницаемых мембран физическими методами, позволил оценить влияние гидродинамики течения раствора и диффузии растворенных веществ на качество и производительность нанофильтрационного разделения растворов содержащих ионы тяжелых металлов. Поэтому, целью данной работы стало прогнозирование процесса нанофильтрационной очистки и концентрирования промышленных растворов от ионов металлов на полупроницаемых мембранах ОПМН-П и АМН-П типа на основе теории гидродинамики и конвективной диффузии.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Большинство математических моделей, направленных на описание массопереноса в процессах баромембранного разделения, основаны на уравнениях гидродинамики движения раствора и конвективной диффузии вещества в мембранном канале [16–18]. При этом следует отметить, что создание математической модели рассматриваемого объекта аналитическим методом проходит в несколько стадий, включая выбор рассчитываемых характеристик, ввод допущений модели и ряд других этапов.

В качестве примера можно привести расчет нанофильтрационных аппаратов и установок. Перед их проектированием необходимо проанализировать сведения по основным характеристикам рассчитываемого модуля. Обычно особое внимание уделяется длине и ширине канала разделения в мембранном модуле, скорость потока растворителя вдоль и поперек (проницание через мембрану) данного канала, коэффициент задержания, а также степень концентрирования или концентрацию растворенного вещества в ретентате на выходе из мембранного модуля.

Для более полного понимания массопереноса в плоском канале, представим его структурную схему на рис. 1. Канал с двух сторон ограничен

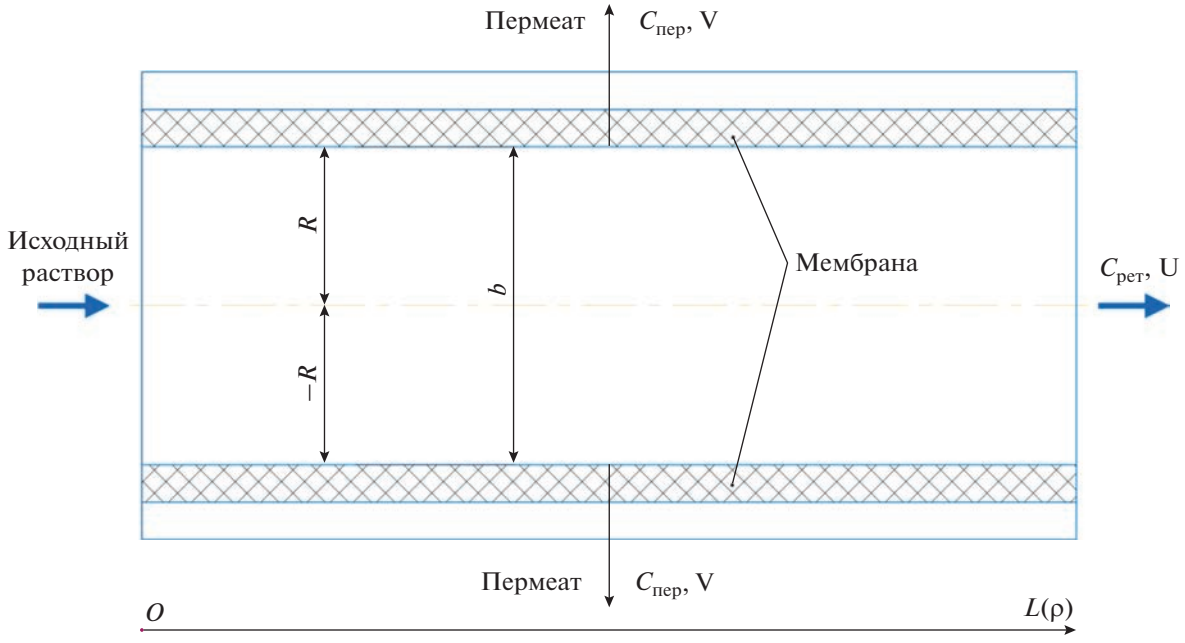

Рис. 1. Схема основных потоков в нанофильтрационном аппарате трубчатого типа.

мембранами и рассматривается вместе с ними как одно звено.

Помимо структурной схемы необходимо ввести ряд допущений, которые облегчат процесс решения системы уравнений:

• в момент начала работы нанофильтрационного аппарата концентрация на входе в межмембранный канал равна концентрации на выходе из него;

• поток жидкости стационарен, а режим течения – ламинарный;

• насос обеспечивает беспрерывную подачу разделяемого раствора в межмембранный канал;

• силы трения между ионами и молекулами растворителя малы, что ими можно пренебречь.

Рассмотрим систему выражений, основанную на решении уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока, которые имеют вид:

$$\frac{\partial U}{\partial x}+\frac{\partial V}{\partial y}=0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau}+U\frac{\partial U}{\partial x}+V\frac{\partial U}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x}+\nu\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right), \tag{2}$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau}+U\frac{\partial V}{\partial x}+V\frac{\partial V}{\partial y}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial y}+\nu\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right), \tag{3}$$

$$U\frac{\partial C}{\partial x}+V\frac{\partial C}{\partial y}=D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \tag{4}$$

Перейдем к полярной системе координат, тогда:

$$U(x,y)=u(\rho\cos\varphi,\rho\sin\varphi)=\bar{u}(\varphi,\rho),$$

$$V(x,y)=\nu(\rho\cos\varphi,\rho\sin\varphi)=\bar{\nu}(\varphi,\rho),$$

$$C(x,y)=c(\rho\cos\varphi,\rho\sin\varphi)=\bar{c}(\varphi,\rho).$$

Математическая запись задачи примет вид:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho}\cos\varphi-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}+\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho}\sin\varphi+\frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}=0, \tag{5}$$

$$\begin{aligned}&\frac{\partial U}{\partial \tau}+\bar{u}\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho}\cos\varphi-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}\right)+\\&+\bar{v}\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho}\sin\varphi+\frac{\partial \bar{u}}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}\right)=\\&=-\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\cos\varphi-\frac{\partial P}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}\right)+\\&+\nu\left(\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial \bar{u}}{\partial \rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \varphi^2}\right);\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}&\frac{\partial V}{\partial \tau}+\bar{u}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho}\cos\varphi-\frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}\right)+\\&+\bar{v}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho}\sin\varphi+\frac{\partial \bar{v}}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}\right)=\\&=-\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\sin\varphi+\frac{\partial P}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}\right)+\\&+\nu\left(\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \varphi^2}\right);\end{aligned} \tag{7}$$

$$\overline{U}\left(\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\cos\varphi-\frac{\partial\overline{c}}{\partial\varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}\right)+$$
$$+\overline{V}\left(\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\sin\varphi+\frac{\partial\overline{c}}{\partial\varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}\right)=$$
$$=\overline{D}\left(\frac{\partial^2\overline{c}}{\partial\rho^2}\sin^2\varphi+2\frac{\partial^2\overline{c}}{\partial\varphi\partial\rho}\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho}-\right. \quad (8)$$
$$-\frac{\partial\overline{c}}{\partial\varphi}\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho^2}+\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\frac{\cos^2\varphi}{\rho}+$$
$$\left.+\frac{\partial^2\overline{c}}{\partial\varphi^2}\frac{\cos^2\varphi}{\rho^2}-\frac{\partial\overline{c}}{\partial\varphi}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho^2}\right).$$

Так как поток не вихревой, закручивания потока нет, то $\frac{\partial\overline{u}}{\partial\varphi}=0$, $\frac{\partial\overline{v}}{\partial\varphi}=0$, $\frac{\partial\overline{c}}{\partial\varphi}=0$ и уравнения (5)–(8) примут вид:

$$\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=0, \quad (9)$$

$$\frac{\partial U}{\partial\tau}+\overline{u}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\cos\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{u}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\right), \quad (10)$$

$$\frac{\partial V}{\partial\tau}+\overline{u}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\sin\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{v}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\right), \quad (11)$$

$$\overline{U}\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{V}\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=\overline{D}\left(\frac{\partial^2\overline{c}}{\partial\rho^2}\sin^2\varphi+\frac{\partial\overline{c}}{\partial\rho}\frac{\cos^2\varphi}{\rho}\right). \quad (12)$$

Граничные условия для уравнений гидродинамики будут следующими:

$$\overline{U}\left(\frac{\pi}{2},R\right)=0, \quad \overline{U}\left(-\frac{\pi}{2},R\right)=0. \quad (13)$$

Аналитическим решением получены формулы для скорости фильтрации с учетом модифицированного выражения для уравнения конвективной диффузии и граничных условий, и которые можно рассчитать по следующим зависимостям:

$$\left(1+\left(\frac{1}{k_1\varepsilon}-1\right)\left[1-\exp\left(-\frac{k_2}{D_\partial}-k_3\right)\right]\right)^{-1}\times$$
$$\times\overline{C}(\rho,\varphi)\overline{V}(\rho,\varphi)=D\frac{\partial\overline{C}(R,\varphi)}{\partial\rho}\sin\varphi, \quad (14)$$

$$\left(1+\left(\frac{1}{k_1\varepsilon}-1\right)\left[1-\exp\left(-\frac{k_2}{D_\partial}-k_3\right)\right]\right)^{-1}\times$$
$$\times\overline{C}(\rho,\varphi)\overline{V}(\rho,\varphi)=D\frac{\partial\overline{C}(-R,\varphi)}{\partial\rho}\sin\varphi. \quad (15)$$

Рассмотрим решения уравнений гидродинамики:

$$\frac{\partial U}{\partial\tau}+\overline{u}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\cos\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{u}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\right), \quad (16)$$

$$\frac{\partial V}{\partial\tau}+\overline{u}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\sin\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{v}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\right), \quad (17)$$

$$\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=0. \quad (18)$$

С учетом того, что по введенным ранее допущениям рассматриваемый процесс является стационарным, то $\frac{\partial U}{\partial\tau}+\frac{\partial V}{\partial\tau}=0$ и система уравнений (16)–(18) преобразуется к виду:

$$\overline{u}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\cos\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{u}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\right), \quad (19)$$

$$\overline{u}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\cos\varphi+\overline{v}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=$$
$$=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial\rho}\sin\varphi+\nu\left(\frac{\partial^2\overline{v}}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\right), \quad (20)$$

$$\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\cos\varphi+\frac{\partial\overline{v}}{\partial\rho}\sin\varphi=0. \quad (21)$$

По высоте в сечении канала давление не изменяется, тогда:

$$\frac{\partial P}{\partial\varphi}=0. \quad (22)$$

Уравнение гидродинамики $\nu\frac{\partial^2U}{\partial y^2}=\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial x}$ примет вид:

$$\overline{\nu}\left(\frac{\partial^2\overline{u}}{\partial\rho^2}\sin^2\varphi+\frac{\partial\overline{u}}{\partial\rho}\frac{\cos^2\varphi}{\rho}\right)=\frac{1}{\rho}\frac{\partial\overline{P}}{\partial\rho}\cos\varphi. \quad (23)$$

При граничных условиях:

$$U(x,R) = \bar{U}\left(\frac{\pi}{2},R\right) = 0,$$
$$U(x,-R) = \bar{U}\left(-\frac{\pi}{2},R\right) = 0. \quad (24)$$

Решать данное уравнение будем относительно $P = f(x)$, т.к. давление изменяется только вдоль канала.

Учитывая, что $\mu = \nu\rho$, получим следующие выражения:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial P}{\partial x}, \quad (25)$$

$$\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)y + C_1, \quad (26)$$

$$U = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)y^2 + C_1 y + C_2, \quad (27)$$

где C_1 и C_2 – постоянные интегрирования.

Найдем C_1 и C_2 из условия (24):

$$U(x,R) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 + C_1 R + C_2, \quad (28)$$

$$U(x,R) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 + C_1 R + C_2 = 0, \quad (29)$$

$$U(x,-R) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 - C_1 R + C_2 = 0, \quad (30)$$

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 + 2C_2 = 0; \quad (31)$$

$$C_2 = -\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2, \quad (32)$$

$$-\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 + \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 + C_1 R = 0, \quad C_1 = 0. \quad (33)$$

Интегрируя по dy и подставляя значения граничных условий $U(x,R) = 0$, $U(x,-R) = 0$ получим решение данного дифференциального уравнения (27) в виде:

$$U(x,R) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)R^2 - \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)y^2, \quad (34)$$

$$\text{или} \quad U(x,R) = \frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left(R^2 - y^2\right). \quad (35)$$

Далее определим расход жидкости через канал как:

$$Q = b\int_{-R}^{R} U(x,R)dy = -b\int_{-R}^{R}\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left(R^2 - y^2\right)dy = -\frac{b}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\int_{-R}^{R}\left(R^2 - y^2\right)dy, \quad (36)$$

$$Q = \frac{b}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left(R^2 y - \frac{y^3}{3}\right)\Bigg|_{-R}^{+R} = -\frac{b}{2\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)\left[R^3 - \frac{R^3}{3} + R^3 - \frac{R^3}{3}\right], \quad (37)$$

$$Q = -\frac{2bR^3}{3\mu}\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right). \quad (38)$$

Рассматриваем дифференциальное уравнение для водопроницаемости с учетом осмотического потока, тогда:

$$J = k(\Delta P - \Delta\pi) = k(P_0 - P(x) - \Delta\pi). \quad (39)$$

Тогда дифференциальное уравнение для изменения расхода межмембранном канале с учетом осмотического потока:

$$Q_{x+dx} - Q_x = dQ = bJdx. \quad (40)$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = -bJ. \quad (41)$$

Приравняем уравнения для расходов (38) и (41) получим:

$$-\frac{2bR^3}{3\mu}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}\right) = -bJ. \quad (42)$$

Граничные условия:

$$\Delta P(0) = P_0, \quad (43)$$

$$\Delta P(L) = P_k. \quad (44)$$

Далее, обозначив $3\mu/2R^3 = a$ и $3\mu J/2R^3 = \varpi$, получим дифференциальное уравнение для перепада давления в виде:

$$\frac{\partial \Delta P}{\partial x} = \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\cos\varphi - \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho},$$

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2}\cos^2\phi + \frac{\partial \Delta P}{\partial \phi}\frac{\sin\phi\cos\phi}{\rho^2} - \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \phi \partial \rho}\frac{\sin\phi\cos\phi}{\rho} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho} + \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2}\frac{\sin^2\varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho^2} = \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2}\cos^2\varphi - 2\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi \partial \rho}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho} + 2\frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho} + \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2}\frac{\sin^2\varphi}{\rho^2}.$$

Рассмотрим дифференциальное уравнение для гидростатического давления, приведенное в работе [19] $\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial x^2} + a\Delta P + \varpi = 0$, принимающее вид:

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2}\cos^2\varphi - 2\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi \partial \rho}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho} + 2\frac{\partial \Delta P}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho} + \frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \varphi^2}\frac{\sin^2\varphi}{\rho^2} - a\Delta P + \varpi = 0, \quad (45)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2}\cos^2\varphi + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho} - a\Delta P + \varpi = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial \rho^2} + \frac{\partial \Delta P}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho\cos^2\varphi} - \frac{a\Delta P}{\cos^2\varphi} = \frac{-\varpi}{\cos^2\varphi}.$$

Решение данного дифференциального уравнения в общем виде будет:

$$\Delta P(\rho) = C_1 e^{\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + C_2 e^{-\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + \frac{\varpi}{a}. \quad (46)$$

Найдем постоянные интегрирования C_1 и C_2 в начальный момент $\Delta P\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = P_0$ и конечный момент $\Delta P\left(\frac{\pi}{2}, L\right) = P_k$:

$$P_0 = C_1 e^0 + C_2 e^0 + \frac{\varpi}{a}, \quad (47)$$

$$P_0 = C_1 + C_2 + \frac{\varpi}{a}, \quad (48)$$

$$C_2 = P_0 - C_1 - \frac{\varpi}{a}, \quad (49)$$

$$P_к = C_1 e^{\sqrt{a}L} + C_2 e^{-\sqrt{a}L} + \frac{\varpi}{a}, \quad (50)$$

$$P_к = C_1 e^{\sqrt{a}L} + \left(P_0 - C_1 - \frac{\varpi}{a}\right)e^{-\sqrt{a}L} + \frac{\varpi}{a}, \quad (51)$$

$$C_1 = \frac{P_K - P_0 e^{-\sqrt{a}L} - \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a}L} - e^{-\sqrt{a}L}}, \quad (52)$$

$$C_2 = P_0 - \frac{P_K - P_H e^{\sqrt{a}L} + \frac{\varpi}{a}e^{-\sqrt{a}L}}{e^{\sqrt{a}L}e^{-\sqrt{a}L}} - \frac{\varpi}{a}. \quad (53)$$

Подставим найденные C_1 и C_2 в (47) и получим выражение для расчета давления по длине канала:

$$P\frac{P_K - P_0 e^{-\sqrt{a}L} - \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a}L} - e^{-\sqrt{a}L}}e^{\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + \left(P_0 - \frac{P_K - P_H e^{\sqrt{a}L} + \frac{\varpi}{a}e^{-\sqrt{a}L}}{e^{\sqrt{a}L}e^{-\sqrt{a}L}} - \frac{\varpi}{a}\right)e^{-\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + \frac{\varpi}{a}. \quad (54)$$

Аналогично дифференциальное уравнение для электроосмотического давления $\frac{\partial^2 \Delta\pi}{\partial x^2} + a\Delta\pi + \varpi = 0$, приведенное в работе [19] и принимающее вид:

$$\frac{\partial^2 \Delta\pi}{\partial \rho^2} + \frac{\partial \Delta\pi}{\partial \rho}\frac{\sin^2\varphi}{\rho\cos^2\varphi} - \frac{a\Delta\pi}{\cos^2\varphi} = \frac{-\varpi}{\cos^2\varphi}. \quad (55)$$

Решение данного дифференциального уравнения в общем виде будет:

$$\Delta\pi(\rho) = C_1 e^{\sqrt{a}\rho\cos\phi} + C_2 e^{-\sqrt{a}\rho\cos\phi} + \frac{\varpi}{a}. \quad (56)$$

Подставим найденные C_1 и C_2 из начального момента $\Delta\pi\left(\frac{\pi}{2}, 0\right) = \pi_0$ и конечный момент $\Delta\pi\left(\frac{\pi}{2}, L\right) = \pi_k$ условия в (56) и получим выражение для расчета электроосмотического давления по длине канала:

$$\Delta\pi(\varphi,\rho) = \frac{\pi_K - \pi_0 e^{-\sqrt{a}L} - \frac{\varpi}{a}}{e^{\sqrt{a}L} - e^{-\sqrt{a}L}}e^{\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + \left(\pi_0 - \frac{\pi_K - \pi_H e^{\sqrt{a}L} + \frac{\varpi}{a}e^{-\sqrt{a}L}}{e^{\sqrt{a}L}e^{-\sqrt{a}L}} - \frac{\varpi}{a}\right)e^{-\sqrt{a}\rho\cos\varphi} + \frac{\varpi}{a}. \quad (57)$$

После определения значений давления в межмембранном канале подставляем их в формулы для проницаемости мембран и определяем значение продольной составляющей скорости потока.

Подставим найденные значения $P = f(x)$ (54) в уравнения для определения поперечного потока (39) и продольной скоростей (35), обозначив $f_1(x) = k(\Delta P - \Delta\pi)$ и, $f_2(x,y) = \frac{1}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial x}\left(R^2 - y^2\right) = \frac{1}{2\mu}\frac{\partial \overline{u}}{\partial \rho}\cos\varphi\left(R^2 - \rho^2\sin^2\varphi\right)$, перейдя в полярную систему координат, получим следующее уравнение, решением которой является распределение поля концентрации вещества в межмембранном канале:

$$f_2(x,y)\frac{\partial C}{\partial x} + f_1(x)\frac{\partial C}{\partial y} = D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2},$$

$$\frac{1}{2\mu}\frac{\partial \overline{u}}{\partial \rho}\cos\varphi\left(R^2 - \rho^2\sin^2\varphi\right)\times$$
$$\times\left(\frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\cos\varphi - \frac{\partial \overline{c}}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi}{\rho}\right) + k(\Delta P - \Delta\pi)\times$$
$$\times\left(\frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\sin\varphi + \frac{\partial \overline{c}}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi}{\rho}\right) = \quad (58)$$
$$= \overline{D}\left(\frac{\partial^2 \overline{c}}{\partial \rho^2}\sin^2\varphi + 2\frac{\partial^2 \overline{c}}{\partial \varphi\partial \rho}\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho} - \right.$$
$$- \frac{\partial \overline{c}}{\partial \varphi}\frac{\cos\varphi\sin\varphi}{\rho^2} + \frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\frac{\cos^2\varphi}{\rho} +$$
$$\left. + \frac{\partial^2 \overline{c}}{\partial \varphi^2}\frac{\cos^2\varphi}{\rho^2} - \frac{\partial \overline{c}}{\partial \varphi}\frac{\sin\varphi\cos\varphi}{\rho^2}\right).$$

Так как поток не вихревой, то $\frac{\partial \overline{c}}{\partial \phi} = 0$ и уравнение (58) примет вид:

$$\frac{1}{2\mu}\frac{\partial \overline{u}}{\partial \rho}\cos\varphi\left(R^2 - \rho^2\sin^2\varphi\right)\frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\cos\varphi +$$
$$+ k(\Delta P - \Delta\pi)\frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\sin\varphi = \quad (59)$$
$$= \overline{D}\left(\frac{\partial^2 \overline{c}}{\partial \rho^2}\sin^2\varphi + \frac{\partial \overline{c}}{\partial \rho}\frac{\cos^2\varphi}{\rho}\right).$$

Учитывая начальные условия, имеющие вид $C(0,y) = \overline{C}\left(\frac{\pi}{2},\rho\right) = C_{\text{исх}}$, концентрацию в межмембранном канале можно вычислить по формуле:

$$\overline{C}(\varphi,\rho) = C_{\text{исх}}\exp\left(\overline{V}(\varphi,\rho)\rho \Big/ D\sin\varphi\left(1 + \left(\frac{1}{k_1\varepsilon} - 1\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{k_2}{D_\partial} - k_3\right)\right]\right)\right). \quad (60)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из этапов данного исследования был направлен на получение экспериментальных данных по очистке технологических растворов от катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} на нанофильтрационной установке с применением мембран ОПМН-П и АМН-П. Исходная концентрация Cr^{3+} и Zn^{2+} в исследуемых технологических растворах составляла 0.278 и 0.4 мг/л соответственно. Рабочее давление нанофильтрационной установки варьиро-

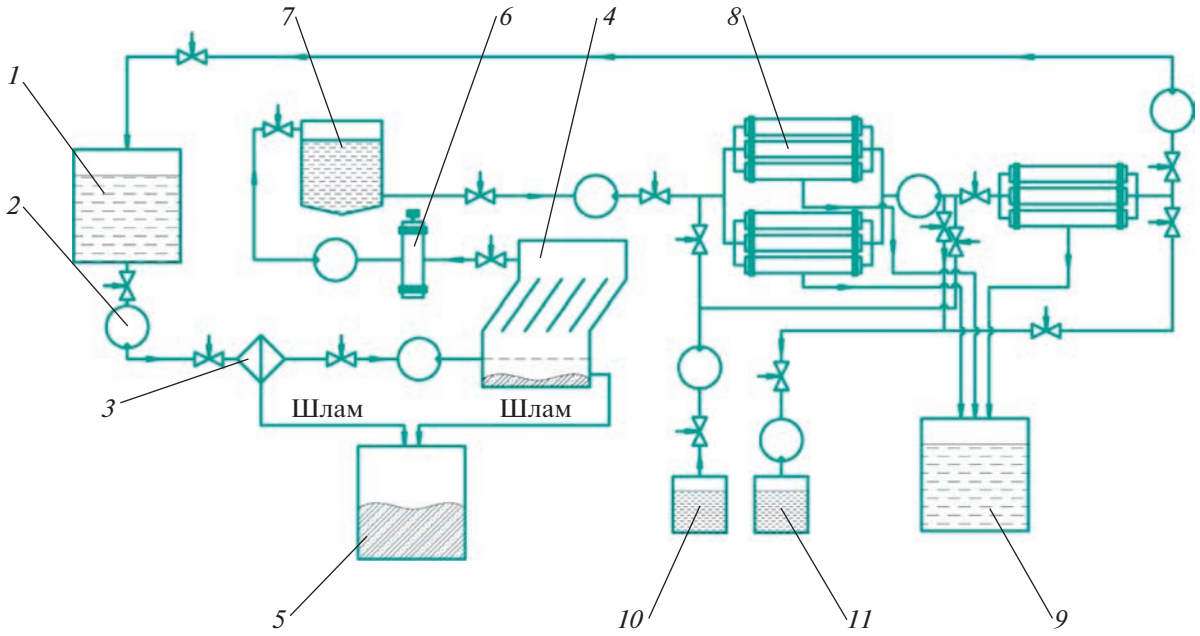

Рис. 2. Технологическая схема очистки сточных вод методом нанофильтрации: *1* – исходная емкость со сточными водами; *2* – насос; *3* – фильтр грубой очистки; *4* – тонкослойный отстойник; *5* – шламосборник; *6* – установка корректировки pH; *7* – накопитель осветленных вод; *8* – нанофильтрационный аппарат; *9* – емкость сбора фильтрата; *10* – емкость с чистящими реагентами; *11* – емкость сбора отработанных чистящих реагентов.

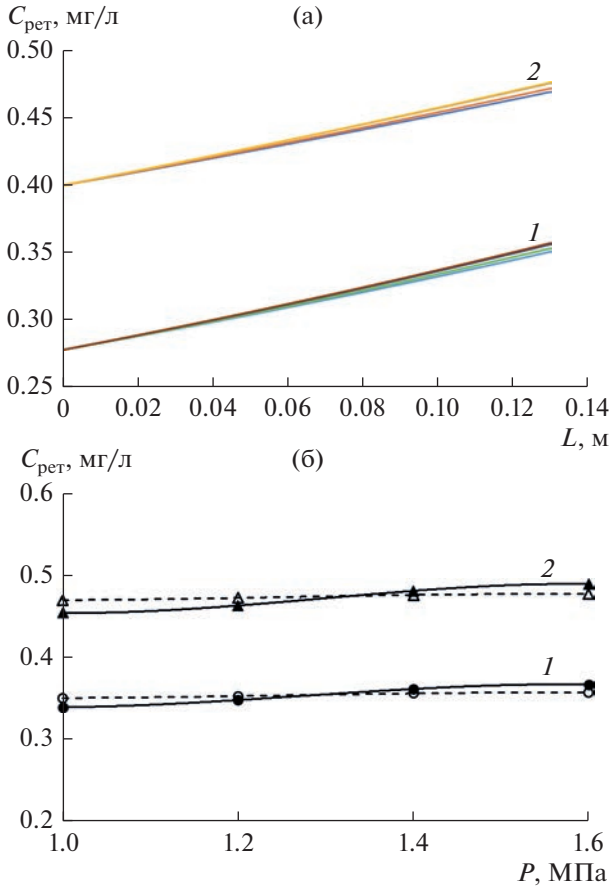

Рис. 3. Изменение концентрации ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения (а), величины трансмембранного давления P (б) при разделении мембраной ОПМН-П (на рис. 3б сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

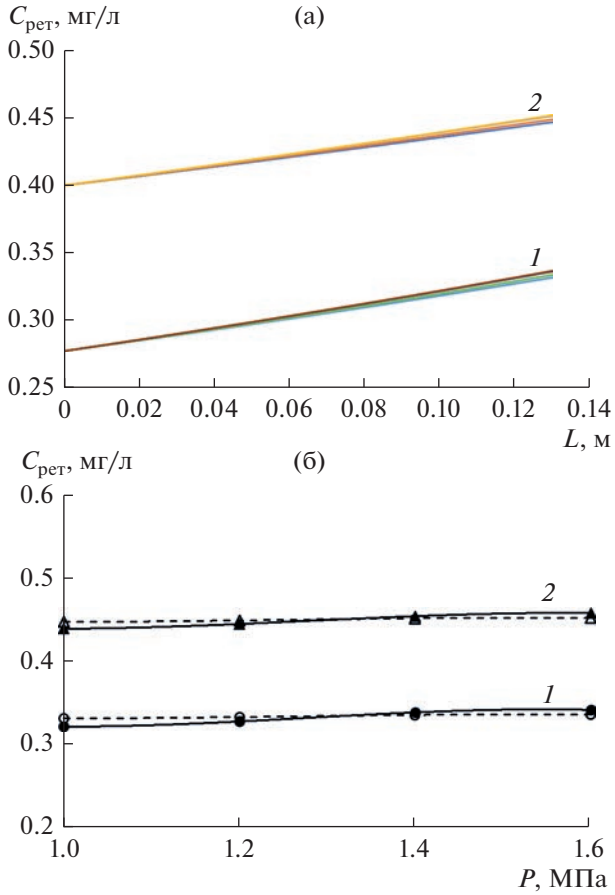

Рис. 4. Изменение концентрации ионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения (а), величины трансмембранного давления P (б) при разделении мембраной АМН-П (на рис. 4б сплошная линия – эксперимент, пунктирная линия – расчет).

валось от 1 до 1.6 МПа. Время проведения каждого эксперимента – 5 ч. Габаритные размеры камеры разделения – 0.13 × 0.06 × 0.06 м.

На рис. 2 приведена технологическая схема очистки сточных вод гальванического производства с последующим сбросом очищенной воды в систему канализации, либо повторной подачей на установку нанофильтрационного вида при создании оборотного водоснабжения предприятия [20]. Данная система промышленной очистки воды рекомендуется для использования при проектировании новых очистных сооружений, либо реконструкции действующих систем очистки сточных вод для повышения их экологической безопасности и экономической эффективности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные по удельному потоку растворителя, коэффициенту задержания мембраны и другим кинетическим характеристикам процесса разделения при нанофильтрационной очистке технологических растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+}, были использованы для теоретического расчета концентрации каждого вида катионов в ретентате в зависимости от длины канала камеры разделения и величины трансмембранного давления ΔP при разделении мембранами ОПМН-П и АМН-П.

На рис. 3а представлены результаты расчета концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате в зависимости от длины канала в процессе нанофильтрации при использовании мембраны ОПМН-П. По полученным данным можно сделать вывод, что увеличение концентрации растворенного вещества в ретентате по мере движения по межмембранному каналу разделения происходит линейно для всех исследуемых значений трансмембранного давления ΔP (от 1 до 1.6 МПа) и свойственно обоим видам катионов. Рассчитанное значение концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+}

на выходе из канала разделения хорошо коррелируется с экспериментально полученными данными по концентрации катионов Cr^{3+} в ретентате после пятичасового процесса нанофильтрационного разделения [21]. Расхождение теоретически рассчитанных и экспериментальных данных не превышает 5%, что подтверждается представленным на рис. 3б графиком.

Данные по нанофильтрационной очистке технологического раствора от катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} с применением мембраны АПМ-П (рис. 4а) аналогичны тем, что были получены с мембраной ОПМН-П. В данном случае так же зафиксировано увеличение концентрации растворенных веществ в ретентате. Однако значения концентрации катионов Cr^{3+} и Zn^{2+} в ретентате на выходе из канала разделения ниже, чем при использовании мембраны ОПМН-П. Это согласуется с экспериментальными данными [21]. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, представленных на рис. 4б, позволяет сделать вывод, что они хорошо коррелируют между собой – расхождение так же не превышает 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе математически описан процесс прогнозирования нанофильтрационного разделения растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+}, с применением мембран ОПМН-П и АПМ-П на основе решения уравнений конвективной диффузии, уравнения Навье–Стокса и уравнения неразрывности потока с применением полярной системы координат.

2. Выполнены экспериментальные исследования по нанофильтрационному разделению растворов, содержащих катионы Cr^{3+} и Zn^{2+}. По модели произведен расчет изменения концентрации в ретентате. Выполнена проверка адекватности предлагаемого метода путем сравнения экспериментальных и расчетных данных. Максимальное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями не превышает 5%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4774.2022.4.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	эмпирический коэффициент, К
b	ширина канала, м
C	концентрация целевого вещества, кг/м^3
C_1, C_2	постоянные интегрирования
D	коэффициент диффузии в растворе, м^2/с
$D_д$	коэффициент диффузии в мембране, м^2/с
J	поток фильтрата через мембрану, м^3/с
k, k_1, k_2, k_3	эмпирические коэффициенты
L	длина канала, м
ΔP	трансмембранное давление, Па
R	полувысота канала разделения, м
t	время, с
U	величина скорости потока растворителя вдоль межмембранного канала, м/с
V	величина скорости проницания потока растворителя чрез мембрану, м/с
ΔV_P	удельный поток растворителя за счет перепада давления до и после мембраны, м^3/(м^2 с)
ε	диэлектрическая постоянная, Ф/м
ν	кинематическая вязкость раствора, м^2/с
$\Delta\pi$	осмотическое давление, Па;
ρ	радиус в полярной системе координат, м
φ	угол в полярной системе координат, рад

ИНДЕКС

0	начальное значение
к	конечное значение
исх	в исходном растворе
пер	в пермеате
рет	в ретентате
м	в мембране

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова Е.Ю., Акулова А., Мотовилов А.В.* Проблемы и решения переработки и утилизации сточных вод гальванических производств // Евразийский Союз Ученых. 2016. № 3–4(24). С. 109.
2. *Мосталыгина Л.В., Костин А.В., Шерстобитов Г.С., Прокопьева Е.А., Мосталыгин А.Г., Бирюков М.Ф.* Изучение качественного состава гальванического отхода от очистки гальванической ванны и возможностей его обезвреживания // Вестник КГУ. 2014. № 2(33). С. 88.
3. *Белогородская М.Ю., Игнаткина Д.О., Юрьев Ю.Ю., Тимофеев А.Г., Нестерчук А.В.* Повышение качества очистки сточных вод машиностроительных предприятий, использующих хромовый ангидрид // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. 2021. № 4(38). С. 33.
4. *Первов А.Г., Спицов Д.В.* Разделение высокоминерализованных стоков установок ионного обмена с применением нанофильтрационных мембран // Системные технологии. 2021. № 2(39). С. 34.

5. *Filippov A.N., Iksanov R.H., Kononenko N.A., Berezina N.P., Falina I.V.* Theoretical and experimental study of asymmetry of diffusion permeability of composite membranes // Colloid. J. 2010. 72(2). P. 243.

6. *Кисель А.В.* Опреснение морской воды черного, азовского и каспийского морей методами мембранных технологий // Вестник науки. 2019. № 2(11). С. 79.

7. *Бурдо О.Г., Терзиев С.Г., Мордынский В.П., Сиротюк И.В., Фатеева Я.А., Молчанов М.Ю.* Разработка низкотемпературной установки блочного типа для деминерализации морской воды // Проблемы региональной энергетики. 2022. № 2(54). С. 13.

8. *Винницкий В.А., Чугунов А.С., Ершов М.В.* Влияние расхода ретентата на мембранное разделение бинарных растворов хлоридов натрия, магния и кальция // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. № 10. С. 46.

9. *Антипова Л.В., Титов С.А., Жданов В.Н., Карпак А.Н.* Использование измерений внутреннего трения для исследования ультра- и нанофильтрации модифицированной творожной сыворотки // Вестник ВГУИТ. 2018. № 4(78). С. 298.

10. *Sloan J.M.* Following multicomponent diffusion in polymers by FT-IR-ATR. The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy "Science for 21st Century", March 12–17, 2000. NewOrleans, LA, 2000. P. 1784.

11. *Ridgway H.F., Orbell G., Gray S.* Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: Recent developments and future prospects // J. Membrane Science. 2017. V. 524. P. 436.

12. *Cha M., Boo C., Park C.* Simultaneous retention of organic and inorganic contaminants by a ceramic nanofiltration membrane for the treatment of semiconductor wastewater // Process Safety and Environmental Protection. 2022. V. 159. P. 525.

13. *Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П.* Электрохимические и транспортные характеристики мембранных систем при электронанофильтрационном разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 355. [*Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N., Lua P.* Electrochemical and transport characteristics of membrane systems in the electronanofiltration separation of solutions containing ammonium nitrate and potassium sulfate // Russian Journal of Electrochemistry. 2021. V. 57. № 6. P. 607.]

14. *Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Maskari S.S., Al-Belushi R.H., Wilf M.* Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems // Desalination. 2002. V. 144. № 1–3. P. 367.

15. *Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Полянский К.К.* Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории // Теор. Основы Хим. Техн. 2021. Т. 55. № 6. С. 754 [*Shestakov K.V., Lazarev S.I., Khokhlov P.A., Polyanskii K.K.* Predicting the electrochemical pressure-driven membrane separation of industrial solutions using friction theory // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 6. P. 1221.]

16. *Байков В.И., Зновец П.К.* Ультрафильтрация в плоском канале с одной проницаемой поверхностью // ИФЖ. 1999. Т. 72. № 1. С. 32. [*Baikov V.I., Znovets P.K.* Ultrafiltration in a Plane Channell with One Permeable Surface // Journal of engineering physics and thermophysics. 1999. V. 72. № 1. P. 32.]

17. *Муравьев Л.Л.* Моделирование работы обратноосмотических установок с рулонными фильтрующими элементами // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 1. С. 107.

18. *Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Ковалев С.В., Рябинский М.А.* К вопросу математического моделирования массопереноса в баромембранных аппаратах рулонного типа // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 8. С. 64.

19. *Родионов Д.А., Лазарев С.И., Протасов Д.Н., Абоносимов О.А., Полянский К.К.* Математическая модель процесса ультрафильтрационного концентрирования вторичного молочного сырья в трубчатом мембранных аппаратах с фильтрующими элементами типа БТУ 05/2. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021. Т. 83. № 1(87). С. 36–43.

20. *Кругликов С.С., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А., Колесников В.А., Филатова Е.А.* Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического кадмирования // Теор. основы хим. техн. 2021. Т. 55. № 3. С. 286 [*Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A., Kolesnikov V.A., Filatova E.A.* Increasing the efficiency of electromembrane processes in the area of electrochemical cadmium plating // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. V. 55. № 3. P. 359].

21. *Лазарев С.И., Ковалева О.А., Попов Р.В., Ковалев С.В., Игнатов Н.Н.* Электромембранная очистка сточных вод химических производств от ионов Cr^{6+}, Zn^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 4–5. С. 119–125.