МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Інженерно-хімічний факультет

Кафедра машин та апаратів хімічних і нафтопереробних виробництв

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

Методичні вказівки
для проведення науково-дослідної роботи студентів
з кредитного модуля «Моделювання процесів мембранного розділення»
спеціальності 133 Галузеве машинобудування,
спеціалізація Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування хімічних
і нафтопереробних виробництв

Київ 2017

Дослідження процесу зворотного осмосу. Методичні вказівки для проведення науково-дослідної роботи студентів з кредитного модуля «Моделювання процесів мембранного розділення» [Електронний ресурс]: / НТУУ „КПІ”; уклад. С.В. Гулієнко– Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 14 с.

Гриф надано Вченою Радою
інженерно-хімічного факультету
(Протокол № 2 від «27 » березня 2017 р.)

Для студентів інженерно-хімічного факультету.

Відповідальний редактор Корнієнко Ярослав Микитович професор д.т.н,

Рецензенти:

Сокольський Олександр Леонідович, доцент, к.т.н.

Корінчук Дмитро Миколайович, старший науковий співробітник, к.т.н.

Навчальне видання

Гулієнко Сергій Валерійович,

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

Методичні вказівки
для проведення науково-дослідної роботи студентів
з кредитного модуля «Моделювання процесів мембранного розділення»
спеціальності 133 Галузеве машинобудування,
спеціалізація Інжиніринг, комп’ютерне моделювання та проектування хімічних і нафтопереробних виробництв

Київ 2017

ВСТУП

В хімічній промисловості процеси розділення сумішей на компоненти мають надзвичайно важливе значення. Для здійснення процесів розділення рідких сумішей застосовують традиційні методи – перегонку, ректифікацію, екстракцію, адсорбцію тощо. Проте найбільш універсальним методом є розділення з використанням напівпроникних мембран (мембранні методи), які здобули поширення не лише в хімічній промисловості [1–7].

В хімічній і нафтохімічній промисловості мембранні методи застосовують для розділення азеотропних сумішей, очищенні і концентрування розчинів, очищення чи виділення високомолекулярних сполук з розчинів, що містять низькомолекулярні компоненти тощо. В біотехнології та медичній промисловості – для виділення і очищення біологічно активних речовин, вакцин, ферментів і т. д. В харчовій промисловості – для концентрування фруктових соків, молока, отримання високоякісного цукру тощо. Найбільш широкого застосування мембранні процеси знайшли при обробці води і водних розчинів, очищенню стічних вод.

До найбільш поширених мембранних процесів належить зворотний осмос який широко застосовується для опріснення природних вод (у тому числі і морських), а також для очищення та опріснення промислових стічних вод. Про це свідчить світова динаміка зростання за останні 30 років продажу зворотно осмотичних мембран, випуску установок та об’ємів води, що опріснюється методом зворотного осмосу. Найбільшими споживачами води, опрісненої методом зворотного осмосу, є країни близького та середнього сходу (Саудівська Аравія, Кувейт, Об’єднані Арабські Емірати) – 60-70% і Північна Америка – 20-17% [3].

1. МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою роботи є експериментальне дослідження процесу зворотного осмосу.

Для досягнення поставленої мети сформульовані такі задачі дослідження:

1. Експериментально визначити продуктивність мембранного модуля.
2. Експериментально визначити селективність мембрани за загальним солевмістом.
3. Зіставити отримані результати з теоретичними даними

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

Зворотний осмос належить до групи мембранних процесів, рушійною силою яких є градієнт тиску, – *баромембранних процесів*.

В основі баромембранних процесів лежить явище осмосу – самовільного проникнення розчинника через мембрану до встановлення рівноваги. Рівновага в таких системах характеризується величиною осмотичного тиску. він виникає

при контакті двох розчинів різних концентрацій (або розчину і чистого розчиннику) через мембрану, яка здатна пропускати розчинник і затримувати розчинену речовину [3–4]. Така ситуація схематично ілюструється на рисунку 1.

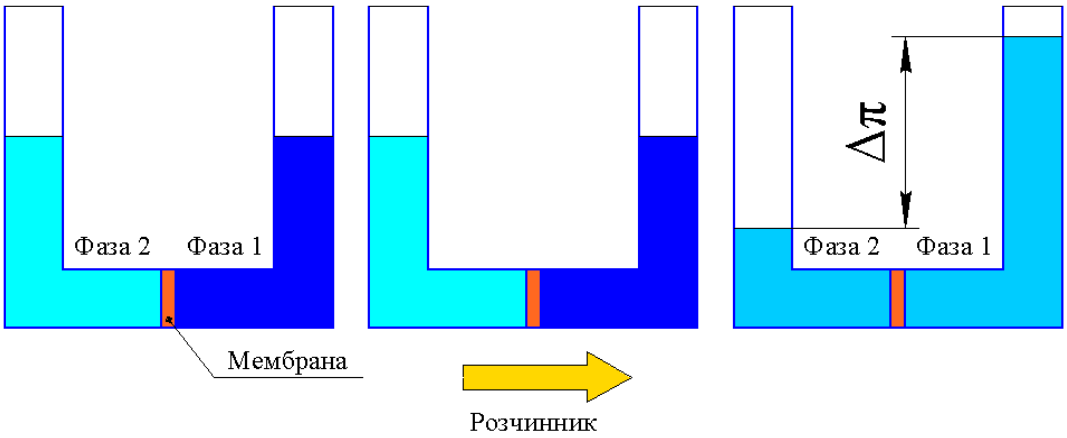


Рисунок 1 – Схема осмотичних процесів

Мембрана розділяє дві рідкі фази: концентровану фазу 1 і розбавлену – 2.

При ізотермічних умовах хімічний потенціал розчинника в концентрованій розбавленій (фазі 2) буде перевищувати хімічний потенціал молекул розчинника в концентрованій фазі. Різниця хімічних потенціалів викликає потік молекул розчинника з розведеної фази (високий хімічний потенціал) в концентровану фазу (низький хімічний потенціал) як показано на рисунку 1. Цей процес триватиме доти, поки в системі не настане осмотична рівновага, тобто до досягнення рівності хімічних потенціалів молекул розчинника в обох фазах. Різниця гідродинамічного тиску в колінах посудини має назву *осмотичного тиску* [3, 4].

Зворотній осмос застосовується, коли необхідно відділити від розчинника низькомолекулярні розчинені речовини, наприклад мінеральні солі чи органічні молекули, наприклад глюкозу. Для цього процесу необхідні щільні мембрани з більшим гідродинамічним опором. Мембрани для зворотного осмосу іноді розглядають, як проміжні між мембранами з відкритими порами (мікрофільтраційними і ультрфафільтраційними) і щільними непористими мембранами (для первапорації чи газорозділення). Внаслідок високого гідродинамічного опору необхідно прикладати більш високі тиски для проходження певної кількості розчинника. Крім того, розчини низькомолекулярних речовин мають більш високий осмотичний тиск, ніж у випадках високомолекулярних речовин. Наприклад осмотичний тиск морської води становить 25 бар [4].

На рисунку 2 представлена схема процесу зворотного осмосу.

Мембрана проникна для розчинника (води) і непроникна для розчиненої речовини (солі). Як видно з рисунку 2 вода тече з розбавленого розчину в концентрований (J_f), якщо тиск концентрованого розчину менший за осмотичний, тобто відбувається явище осмосу. В тому випадку, якщо

прикладений до концентрованого розчину тиск буде перевищувати осмотичний, то процес буде протікати в зворотному напрямку – розчинник буде переходити з концентрованого розчину в розведений (J_r). Тобто буде відбуватися відділення розчинника від розчиненої речовини (знесолювання). Такий процес отримав назву *зворотний осмос* [4].

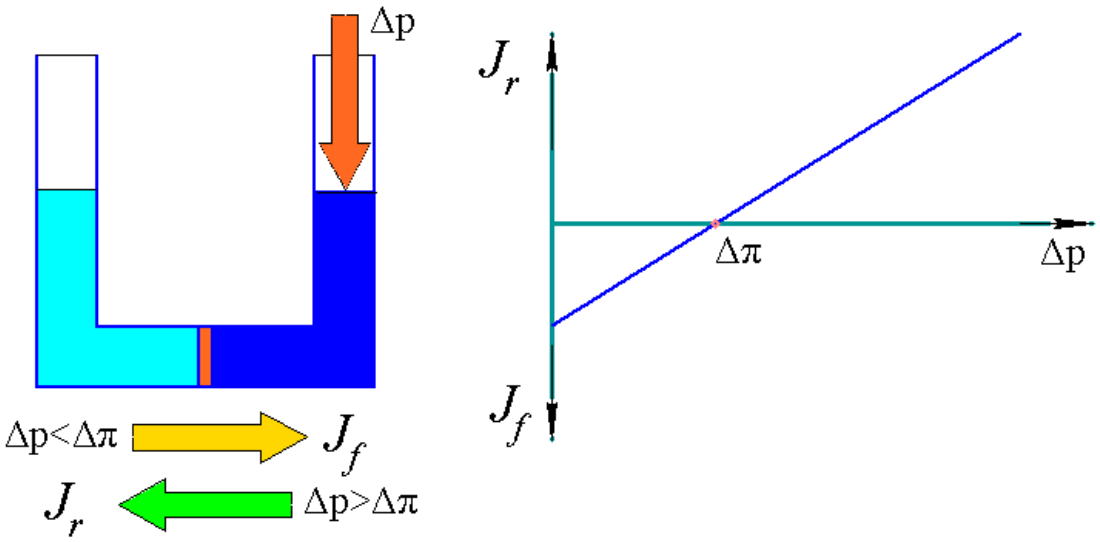


Рисунок 2 – Протікання процесу зворотного осмосу

Для описання процесу зворотного осмосу було запропоновано багато моделей та механізмів. Деякі з них дійсно або відносно просто описують ідею, тоді як інші набагато складніші і вимагають складних методів розрахунку. Моделі процесу зворотного осмосу можна розділити на 3 основні групи: моделі незворотної термодинаміки, непористі або гомогенні мембранні моделі та порові моделі. При цьому розгляд процесу зосереджується на розгляду верхнього тонкого шару асиметричних та композиційних мембран, оскільки це визначає проникність і селективність більшості мембран. Оскільки в різних умовах різні моделі з різним успіхом описують процес, механізм зворотного осмосу, в тому числі структура зворотноосмотичних мембран, залишається остаточно не з'ясованим [5, 8, 9].

В даній роботі буде використовуватися модель вибіркової сорбції та потоку в порах, зокрема рівняння отримані Ю.Й. Дитнерським [7].

Варто відзначити, що речовини, які проникають крізь мембрану називаються *пенетрантами*, а речовини, які не проходять крізь мембрану – *ретантантами* (рисунок 3). Потік *пенетрантів*, що залишає мембранний апарат має назву – *пермеат*, а потік *ретантантів – ретантат* (рисунок 4).

Мембранні процеси характеризуються селективністю та продуктивністю. Селективність процесу (в деяких джерелах – коефіцієнт розділення) зазвичай визначається таким чином:

$$\phi = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \qquad (1)$$

де x_1 та x_2 - концентрація речовини в початковій суміші і пермеаті

відповідно.

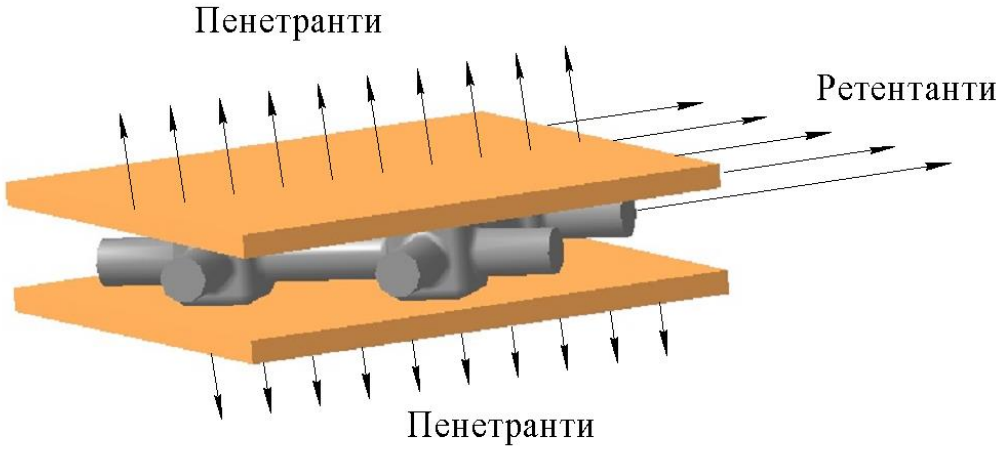
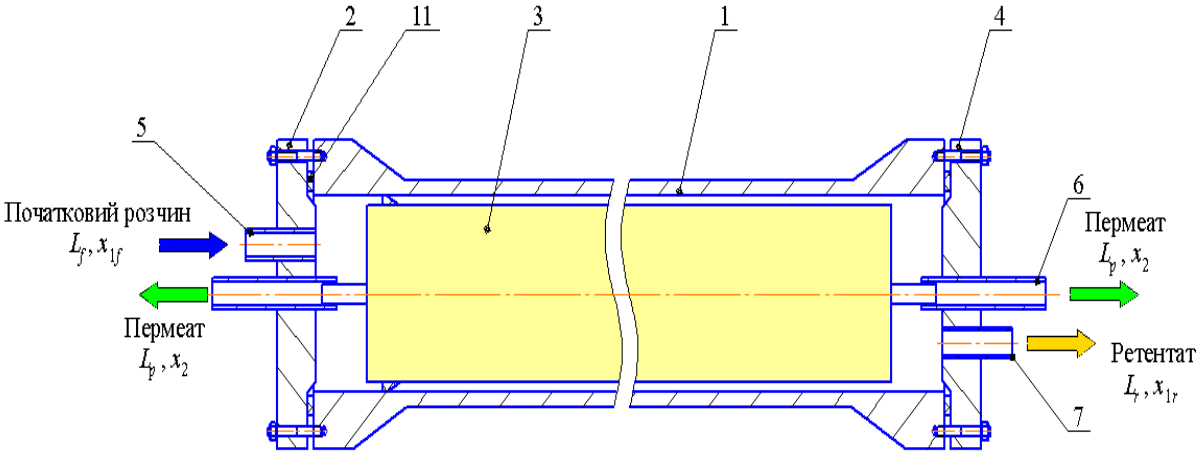


Рисунок 3 – Потоки речовин в заданому перерізі (елементарному об’ємі) мембранного апарата



1 – корпус; 2 – кришка; 3 – мембранний модуль; 4 – кришка; 5 – штуцер подачі початкового розчину; 6 – штуцер відведення пермеату; 7 – штуцер відведення ретентату

Рисунок 4 – Схема мембранного апарата та потоків в ньому

Питома продуктивність (проникність) мембран виражається об’ємом (або масою) пермеата, що отримується при даній рушійній силі за одиницю часу з одиниці площі робочої поверхні мембрани.

Рівняння матеріального балансу за всіма компонентами і за розчиненою речовиною в цілому у випадку баромембранних процесів мають вигляд (рисунок 4):

$$L_f = L_p + L_r \tag{2}$$

$$L_f x_{1f} = L_p x_2 + L_r x_{1r} \tag{3}$$

де L_f - масова витрата початкового розчину (сировини), кг/с;

L_p - масова витрата пермеату, кг/с;

L_r - масова витрата ретантату, кг/с;

x_{1f} - масова частка розчиненої речовини в початковому розчині (сировині);

x_2 - масова частка розчиненої речовини в пермеаті;

x_{1r} - масова частка розчиненої речовини в ретантаті.

При розрахунку, як правило, відомі витрати початкового розчину та його концентрація. Концентрація розчиненої речовини в ретантаті також як правило відома – може бути задана або визначена з технологічних обмежень процесу розділення. Необхідно знайти витрати пермеату та рентанту, а також концентрацію розчиненої речовини в пермеаті. Отже, маємо три невідомі і два рівняння. Тому для отримання рівнянь матеріального балансу розглядають елементарний об'єм мембранного апарата. Таким чином отримуються рівняння для розрахунку витрат пермеату, ретентату та концентрації розчиненої речовини в пермеаті:

$$L_r = L_f \left(\frac{x_{1r}}{x_{1f}} \right)^{-\frac{1}{\varphi}} \tag{4}$$

$$L_f = L_f - L_r = L_f \left(1 - \left(\frac{x_{1r}}{x_{1f}} \right)^{-\frac{1}{\varphi}} \right) \tag{5}$$

$$x_2 = x_{1f} \frac{1 - \left(\frac{x_{1r}}{x_{1f}} \right)^{\frac{\varphi - 1}{\varphi}}}{1 - \left(\frac{x_{1r}}{x_{1f}} \right)^{-\frac{1}{\varphi}}} \tag{6}$$

Після введення ступеня концентрування:

$$K = \frac{x_{1r}}{x_{1f}} \tag{7}$$

рівняння (4)–(6) можна записати у спрощеному вигляді:

$$L_p = L_f \left(1 - K^{-\frac{1}{\varphi_i}} \right) \tag{8}$$

$$L_r = L_f K^{-\frac{1}{\phi}} \tag{9}$$

$$x_2 = x_{1f}\frac{1-K^{\frac{\phi-1}{\phi}}}{1-K^{\frac{-1}{\phi}}} \qquad (10)$$

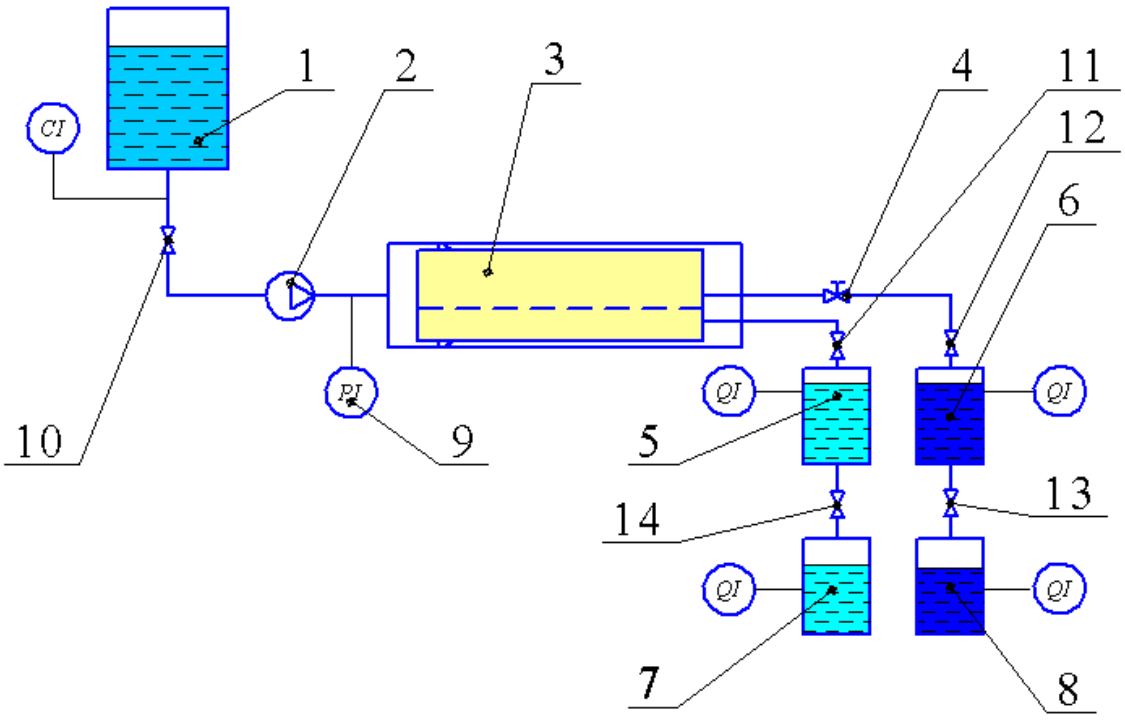
Основним використанням зворотного осмосу є очищення води, головним чином знесолювання солонуватих вод і особливо морської води з метою отримання питної води. Концентрація солі в солонуватих водах становить 1-5 г/дм^3, а в морській воді приблизно 35 г/дм^3. Іншою важливою галуззю застосування зворотного осмосу є виробництво ультрачистої води для напівпровідникової промисловості.

Зворотній осмос використовується на стадії концентрування. Особливо в харчовій промисловості (концентрація фруктових соків, цукру, кави). В гальванічній технології для концентрування стічних вод і в молочній промисловості, наприклад концентрування молока в початкових стадіях виробництва сиру.

3. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ УСТАНОВКИ

Схема експериментальної установки показана на рисунку 5.

Початковий розчин з ємності 1 насосом 2 подається в мембранний апарат 3. Де відбувається розділення розчину. Утворений пермеат через ємність 5 подається до збірника 7, а утворений ретентат – через ємність 6, до збірника 8.



1 – ємність з початковим розчином; 2 – насос; 3 – мембранний апарат з рулонованим модулем; 4 – регулювальний кран; 5 – ємність вимірювання витрат пермеату; 6 – ємність для вимірювання витрат ретентату; 7 – збірник пермеату; 8 – збірник ретентату; 9 – манометр; 10–14 – крани;

Рисунок 5 – Схема експериментальної установки

Установка передбачає вимірювання витрат пермеату та ретентату об’ємним методом, за допомогою ємностей 5 та 6 з точністю ±2 мл та ±10 мл відповідно (прямим виміюванням підлягало вимірювання об’єму та часу), які також дозволяли проводити вимірювання загального солевмісту за допомогою портативного TDS-метра, з точністю до 1 мг/дм^3. Концентрація початкової суміші також визначалася портативним TDS-метром. Робочий тиск вимірювався манометром PI. Час вимірюється цифровим секундоміром.

Основним елементом установки є мембранний апарат, в якому розташований мембранний модуль спіральної конструкції (рисунок 6).

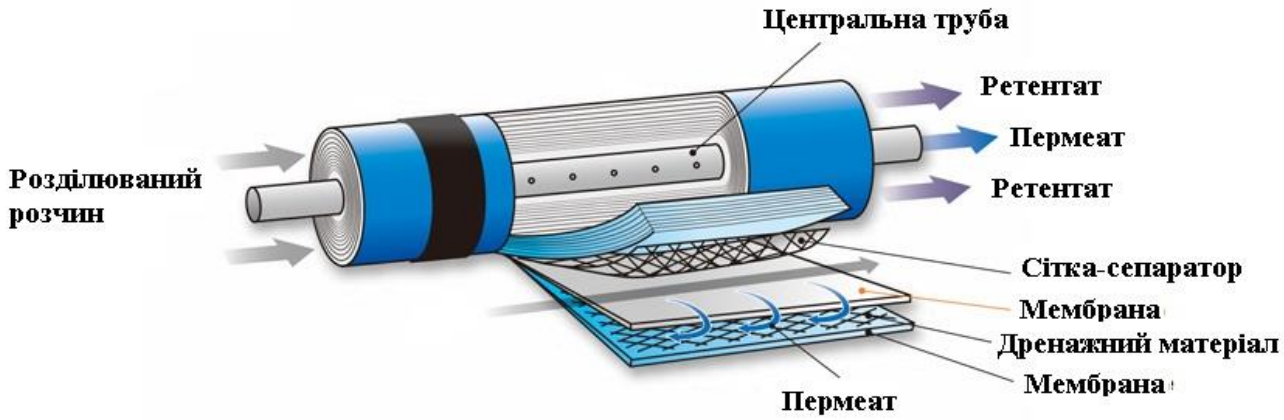


Рисунок 6 – Схема спірального мембранного модуля

Спіральні (або рулоновані, рулонні, сувійні) мембранні модулі (Spiral wound membrane modules) для зворотного осмосу набули найбільшого поширення в системах підготовки води через високу питому поверхню (300-1000 м^2/м^3), малу матеріалоємність, відносну простоту в експлуатації.

В робочих умовах, розділюваний розчин подається через торець в напірні канали рулонованого модуля, частина розчину проходить крізь мембрану, утворюючи пермеат, потрапляє в центральну трубу і відводиться з апарату. Інша частина розчину рухається вздовж мембрани і виводиться з іншого торця модуля, утворюючи ретентат. В процесі мембранного розділення концентрація розчинених речовин в пермеаті зменшується, а в ретентаті зростає. Канали мембранного модуля утворюються сіткою-сепаратора, яка знаходиться між витками рулону.

В даній роботі використовують побутові спіральні модулі типу TFC-75. Робоча поверхня мембранного модуля становить 0,46 м^2. Товщина сітки-сепаратора визначає висоту каналу, яка для побутових мембран становить 0,35 мм.

4. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Основними факторами небезпеки при виконанні роботи є електричний, динамічний (надлишковий тиск) та хімічний. Додаткову небезпеку становить можливий контакт розчинів електролітів з електрообладнанням. Тому при виконанні роботи необхідно дотримуватися таких правил техніки безпеки:

1. Перед початком роботи перевірити наявність заземлення установки, герметичність захисного кожуха на електрообладнанні насоса, відсутності рідин біля розеток.
2. Перед початком роботи перевірити справність кранів та герметичність з'єднань між шлангами та обладнанням, та роботу зливної системи.
3. Забороняється вмикати насос при незаповненій ємності 1 та закритому крані подачі початкового розчину 10.
4. Не допускається довготривала робота насосу при закритих кранах на лінії пермеату та ренетату 11 та 12.
5. Не дозволяється залишати працюючу установку без нагляду.
6. Не дозволяється занурювати TDS-метр в рідини нижче дозволеного рівня.

5. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Перед початком експерименту необхідно заповнити ємність 1 початковим розчином, при закритому крані подачі вихідного розчину. Склад вихідного розчину визначає викладач. Концентрація вихідного розчину вимірюється TDS-метром і вноситься в протокол.

Експеримент слід проводити в такому порядку [10]:

1. Відкрити кран подачі вихідного розчинум10 та крани на лінії ретентату та пермеату 11 та 12. Регулювальний кран 4 знаходиться в проміжному положенні.
2. Увімкнути насос і дочекатися виходу на стабільний режим.
3. За допомогою регулювального крана 4 встановити необхідний робочий тиск і дочекатися стабілізації потоку (1-3 хв.).
4. Перекрити крани 13 та 14 і одночасно увімкнути секундомір.
5. При досягненні заданого показу секундоміра (рекомендовано 120 с) перекрити крани на лінії пермеату та ретентату 11 та 12 та вимкнути насос.
6. За допомогою TDS-метра виміряти концентрацію в пермеаті та ретентаті та за допомогою мірних циліндрів.
7. Злити пермеат та ретентат до збірників 7 та 8.
8. Відкрити крани на лініях пермеату та ретентату 11 та 12.
9. Встановити нове значення тиску і повторити виміри за пунктами 4–7. Кількість вимірів n та значення тиску визначає викладач.

Результати вимірювань занести в таблицю 1.

Таблиця 1 – Результати екпермиентальних досліджень

№, п\п	Робочий тиск, Δp МПа	Концент–рація в початковом у розчині x_{1f}, мг/дм^3	Трива-лість досліду, τ, с	Об'єм пермеату, V_p дм^3	Об'єм ретентату, V_r дм^3	Концентрація в пермеаті x_2 мг/дм^3	Концентрація в ретентаті x_{ir} мг/дм3

При вимірюванні концентрацій необхідно звернути увагу на одиниці вимірювання.

6. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

За даними дослідів виконати розрахунки в такому порядку.

1. Середня концентрація в напірному каналі мг/л:

$$x_1 = \frac{x_{1f} + x_{ir}}{2} \tag{11}$$

2. Витрата пермеату, м^3/с:

$$L_p = \frac{V_p}{\tau} \tag{12}$$

3. Витрата ретентату, м^3/с:

$$L_r = \frac{V_r}{\tau} \tag{13}$$

4. Витрата початкової суміші, м^3/с:

$$L_f = L_p + L_r \tag{14}$$

5. Ступінь концентрування:

$$K = \frac{x_{1r}}{x_{1f}} \tag{15}$$

6. Селективність мембрани:

$$\phi = 1 - \frac{x_1}{x_2} \tag{16}$$

7. Теоретична витрата пермеату, м^3/с:

$$L_p^T = L_f \left(1 - K^{-\frac{1}{\phi}}\right) \tag{17}$$

8. Теоретична витрата ретентату, м^3/с:

$$L_r^T = L_f K^{-\frac{1}{\phi}} \tag{18}$$

9. Середня концентрація в пермеаті, мг/дм^3:

$$\bar{x}_2 = x_{1f}\frac{1-K^{\frac{\phi-1}{\phi}}}{1-K^{\frac{-1}{\phi}}} \quad (19)$$

10. Проникність мембрани, м^3/(м^2·с):

$$J = \frac{L_p}{F} \quad (20)$$

де F– робоча площа поверхні мембранного модуля, F=0,46 м^2.

11. Теоретична проникність мембрани, м^3/(м^2·с):

$$J^T = \frac{L_p^T}{F} \quad (21)$$

Результати розрахунків звести в таблицю 2.

Таблиця 2 – Результати розрахунків

Параметр	Номер досліду				
	1	2	3	…	n
Середня концентрація в напірному каналі, x_1 мг/л					
Витрата пермеату, L_p м^3/с					
Витрата ретентату, L_r м^3/с:					
Витрата початкової суміші, L_f, м^3/с,					
Ступінь концентрування, K					
Селективність мембрани, ϕ					
Теоретична витрата пермеату, L_p^T, м^3/с					
Теоретична витрата ретентату, L_r^T, м^3/с					
Середня концентрація в пермеаті, $\bar{x}_2$, мг/дм^3					
Проникність мембрани, J,м^3/(м^2·с)					
Теоретична проникність мембрани, J^T м^3/(м^2·с)					

За результати розрахунків побудувати графіки залежності дійсних та теоретичних витрат пермеату від тиску ($L_p = f(\Delta p)$ та $L_p^T = g(\Delta p)$), дійсної та теоретичної проникності мембрани від тиску ($J = f_1(\Delta p)$ та $J^T = g_2(\Delta p)$), а також дійсної та середньої концентрації пермеату від тиску ($x_2 = f_2(\Delta p)$ та $\bar{x}_2 = g_2(\Delta p)$). Експериментальні та теоретичні залежності для кожної величини слід зображати в одній системі координат.

Проаналізувати результати роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Устаткування мембранної та холодильної техніки. Дослідження очищення води на установці зворотнього осмосу [Текст] : метод, вказівки до проведення науково-дослідної роботи для студ. спец. 8.090220 «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів» / Уклад. С.В.Сидоренко. - К.: НТУУ «КПІ», 2010. – 13 с.
2. Vrouwenvelder H. Biofuling of spiral wound membrane systems. PhD thesis Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2009.
3. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод /А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. ¬ М.: Мир, 1999. – 513 с. ил.
5. Soltanieh M., Gill W. Review of reverse osmosis membranes and transport models // Chemical Engineering Communications. – 1981. – Vol. 12. – pp. 279-363.
6. Baker R. W. Membrane technology and applications. – 2nd ed. ¬ Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – 2004.
7. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – М.: Химия, 1986.
8. Korniyenko Y., Guliienko S., Lialka M. Mathematical simulation of fouled modules regeneration // Ukrainian Food Journal. – 2015. – Volume 4 – P. 481–493.
9. Korniyenko Y. Mathematical model of dissolving inorganic fouling in spiral wound membrane module / Korniyenko Y. , Guliienko S. // The Advanced Science Journal. --– 2014. -– issue 4. – p. 47-50.
10. Корнієнко Я.М. Оцінка ефективності відновлення властивостей рулонованих мембранних модулів з використанням гідродинамічної кавітації / Корнієнко Я.М., Гулієнко С.В // Наукові парці ОНАХТ. – 2012. – Випуск 41. - Т.1 - с. 142-147

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дати визначення баромебранних процесів.
2. Пояснити осмотичну рівновагу.
3. Пояснити явище осмосу.
4. Пояснити процес зворотного осмосу.
5. Проаналізувати підходи до моделювання зворотного осмосу.
6. Пояснити матеріальний баланс зворотного осмосу.
7. Охарактеризувати потоки речовин при зворотному осмосі.
8. Дати оцінку факторам впливу на процес зворотного осмосу.