

На правах рукописи

ВАСИН СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ФИЛЬТРАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ
В КОМПОЗИТНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ**

02.00.11 – коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

МОСКВА – 2012

Работа выполнена на кафедре высшей математики Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Ролдугин В.И.

доктор физико-математических наук,
профессор Угрозов В.В.

доктор физико-математических наук,
Лебедев К.А.

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

Защита состоится 1 марта 2012 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 при учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН (119071, Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ).

Автореферат разослан «____» _____ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Мембранные технологии, в силу своей экологичности и энергоэффективности, являются крайне востребованными в современном мире. Спектр применения мембран в таких актуальных направлениях жизнедеятельности человека, как энергетика, экология, медицина, химическая, пищевая и нефтегазовая промышленность, опреснение и очистка воды постоянно расширяется, что требует создания новых мембран под конкретные объекты разделения. Эти обстоятельства подпитывают интерес исследователей к разработке мембран нового поколения на основе уже промышленно выпускаемых видов, в том числе, с применением нанотехнологий. В частности, новые образцы мембран с уникальными задерживающими свойствами могут быть созданы как за счет наращивания селективных наноразмерных слоев на уже существующих мембранах, так и за счет внедрения наночастиц металлов или оксидов в их матрицу. В то же время, мембраны в процессе разделения непрерывно меняют свои транспортные свойства за счет растворения, отравления или адсорбции. При изучении течения растворов или суспензий через указанные объекты приходится учитывать поверхностные явления, происходящие уже на микро- и наномасштабе, что требует создания новых, как правило, более сложных, теоретических моделей. Однако теоретическое описание отстает от экспериментальной базы. Появляется все больше экспериментальных результатов, которые невозможно объяснить с помощью математических моделей вязкого течения, основанных на применении классических условий прилипания на межфазной границе жидкость-твердое тело или условий непрерывности на границе жидкость-пористая среда. Условие проскальзывания Навье и условие скачка касательных напряжений Очоа-Тапия и Уайтэкера становятся актуальными при рассмотрении микротечений. Появилась новая область гидродинамики – микро- и нанофлюидика, что стимулировало появление уникальных микроустройств, в том числе мембранного типа. Таким образом, создание новых адекватных моделей пористых композитных сред и вязких течений в них является *актуальной* задачей.

Сегодня в научной литературе принято, что к наноразмерным следует относить системы с характерным размером в пределах от молекулярного до клеточного уровня, то есть 1 – 100 нм. Такие системы являются типичными объектами коллоидной химии, и они проявляют новые физико-химические свойства, не характерные для макросистем. Нано- ультра- и тонкопористые микрофильтрационные мембраны имеют средний радиус пор как раз в указанном диапазоне. Отметим, что эти мембраны успешно применяются для разделения коллоидных растворов – яркого примера наносистем. Таким образом, мембраны, со всех точек зрения, являются как объектами, так и инструментом решения задач нанотехнологий.

Очистка жидкостей микро- ультра- и нанофильтрацией является многопараметрическим процессом, так как в его ходе задерживаемые компоненты накапливаются вблизи поверхности мембраны, что приводит к адсорбции и закупорке пор, и в конечном итоге к снижению скорости фильтрации. Наиболее технологичным решением данной проблемы является создание мембран с низкой адгезией к задерживаемым компонентам. Для моделирования таких явлений необходимо знание морфологии поверхности, плотности распределения и структуры пор на ней. Эту информацию может дать сканирующая зондовая микроскопия, являющаяся связующим и оценивающим звеном между тонкой микроструктурой мембраны и макроскопическими характеристиками фильтрационной системы (производительностью и задерживающей способностью).

За последнее десятилетие возможности вычислительной техники существенно выросли. Современное разнообразное программное обеспечение позволяет численно решать сложные краевые задачи, что является существенным подспорьем при моделировании сложных фильтрационных процессов. Однако ценность точных аналитических решений краевых задач при этом только возрастает, т.к. они являются проверочной базой для численных алгоритмов. Отметим, что большинство краевых задач, представленных в диссертации, решено аналитически в квадратурах.

Таким образом, с развитием экспериментальной базы для изготовления новых типов многослойных мембран и с усовершенствованием вычислительных оболочек назрело более глубокое, с учетом микро- и наноструктуры, теоретическое изучение мембранных процессов и явлений их сопровождающих, к которым следует отнести течение вязкой жидкости в композитных пористых средах, закупорку пор, образование гель-слоев, адсорбцию, асимметрию транспортных характеристик. Этому и посвящена диссертационная работа.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

На новом качественном и количественном уровне теоретически описать макроскопические баромембранные процессы в композитных пористых средах, с учетом микроструктуры последних. А именно:

- Вычислить гидродинамическую проницаемость композитных сред, состоящих из частично пористых микрочастиц с различными геометрическими и физическими свойствами.
- Определить производительность и селективность мембранной системы с учетом образования диффузионных и гель-слоев на поверхности мембраны, а также закупорки ее пор.
- Исследовать эффект асимметрии транспортных свойств, возникающий при ультрафильтрации растворов электролитов через бислойную заряженную мембрану при ее переворачивании в ячейке.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

В работе впервые теоретически изучено влияние сложной микроструктуры мембран на их макроскопические транспортные характеристики. В частности, получены следующие результаты.

На основе ячеечной модели аналитически вычислена гидродинамическая проницаемость сред, состоящих из частиц цилиндрической или сферической формы, покрытых адслоем с фрактальной структурой. Течение в пористом слое описывалось уравнением Бринкмана, а на межфазной границе жидкость-пористый слой использовалось условие скачка касательных напряжений. Гид-

родинамическая проницаемость является функцией шести параметров, что позволяет учесть геометрические, физические и реологические особенности сложнопористых сред.

Изучен процесс обтекания капсул, состоящих из пористых оболочек, внутри которых находится твердая фаза или жидкость. Вычислены силы гидродинамического сопротивления. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных, полученных при исследовании седиментации частиц, покрытых пористым слоем. Получено хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными исследованиями.

Предложена квазистационарная математическая модель процесса фильтрации в тупиковом режиме с учетом закупорки пор мембраны со временем. Найдены зависимости производительности и селективности от времени и параметров процесса. Создана установка для экспериментального исследования баромембранных процессов в тупиковом режиме. Проведены эксперименты по нанофильтрации растворов глюкозы через мембраны NF-90, PES-10. Сравнение экспериментальных и модельных данных дало хорошее качественное соответствие.

Разработана теоретическая модель, описывающая обратимую закупорку пор мембраны и изменение скорости фильтрации, обнаруженное при проведении экспериментов по ультрафильтрации в тупиковом режиме (dead-end) растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различными молекулярными массами. Сравнение теоретических и экспериментальных данных дает хорошее качественное и количественное соответствие. Предложена теория для расчета коэффициента селективности ультрафильтрационной мембраны.

Рассмотрен процесс течения в плоском канале суспензии и осадка с различными реологическими свойствами. Изучены случаи псевдопластического и дилатантного поведения осадка. Показано, что в зависимости от приложенного давления псевдопластические и дилатантные реологические свойства осадка изменяют производительность мембраны и другие характеристики течения в разные стороны по сравнению со случаем ньютоновского осадка.

Изучено влияние пульсаций давления на процессы образования слоя концентрационной поляризации и динамической мембраны во время фильтрации. Показано, что существуют режимы фильтрации, при которых слой концентрационной поляризации имеет наименьшую толщину, что является оптимальным при разделении растворов. Предложен критерий для определения образования и разрушения динамической мембраны.

Теоретически описан процесс асимметрии, обнаруженный в экспериментах при фильтрации растворов электролитов через бислойные ультрафильтрационные заряженные мембраны. Найдены коэффициенты асимметрии селективности и разности потенциалов.

Все предложенные модели опираются на классические теории, развитые Стоксом, Бринкманом, Хаппелем, Бренером, Дерягиным и др., и используют современные теоретические и эмпирические знания о баромембранных процессах.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ

В процессе фильтрации жидких сред любая мембрана претерпевает физические и химические превращения, например, разрыхление составляющих ее глобул или волокон и/или их отравление. Степень деградации мембраны можно оценить по изменению удельной гидродинамической проницаемости по чистой воде, для которой получен ряд аналитических расчетных формул. Структура мембраны и ее гидродинамическая проницаемость зависят не только от формы, размеров и расположения формирующих ее частиц или волокон, но также и от пористости рыхлого слоя на поверхности микрогранул - сопротивления фильтрации в нем, внутренней жесткости гранул - отношения радиуса жесткого ядра к радиусу всей гранулы, а также от отношения вязкостей чистой жидкости и жидкости, содержащейся в порах гранул. Все сказанное учтено в разработанных ячеечных моделях мембраны. Кроме того, учтена неоднородность пористого слоя (фрактальная структура), которая имеет место на практике. Использование среды Бринкмана для моделирования пористых мембран позволило вве-

сти в рассмотрение дополнительные структурные параметры, ответственные за изменение физико-химических свойств мембраны в процессе микро-, ультра- или нанофильтрации, и осуществлять их дискретный или непрерывный мониторинг на основании данных об изменении производительности системы (удельной гидродинамической проницаемости мембраны). На основе этих данных возможно создать способ мониторинга состояния мембраны и компьютерную программу-код, позволяющую рассчитывать изменения указанных параметров во времени при введении в нее в качестве отслеживаемого параметра удельной гидродинамической проницаемости мембраны.

Показано, что в процессе фильтрации в связи с изменениями структуры мембраны (закупорка пор, образование слоя осадка) основные характеристики мембраны изменяются. При этом в результате закупорки пор и образования гель-слоев производительность уменьшается, а селективность может изменяться по-разному: убывать, возрасти, иметь экстремальный характер. Вид зависимости зависит от параметров процессов, управляя которыми можно достигать оптимальных характеристик работы фильтрационной системы.

Описан процесс фильтрации через мембрану с образовавшимся слоем осадка с неньютоновскими реологическими свойствами. Найдена зависимость профиля осадка от параметров процесса. Таким образом, управляя параметрами, можно регулировать толщину динамической мембраны и добиваться оптимальных значений производительности и селективности мембраны.

Предложен критерий образования и разрушения динамической мембраны в процессе фильтрации при наложении пульсаций давления. На основе этого критерия найдены оптимальные параметры, при которых достигаются высокие значения производительности и селективности процесса фильтрации.

Количественно и качественно описан процесс разделения растворов электролитов через бислойные заряженные мембраны. Исследовано влияние заряда на разделяющие способности мембраны. Модифицируя мембраны путем прививания заряда, можно существенно улучшать характеристики мембраны. Имеются экспериментальные подтверждения теоретических исследований.

Большая часть исследований поддержана различными грантами, в которых автор являлся ответственным исполнителем или руководителем, в частности: 11 национальными и международными грантами РФФИ (1995 – 2011), грантом Москвы - "Доцент 2004".

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- 1) Модель вязкого течения в композитных пористых средах, состоящих из сферических или цилиндрических частиц, покрытых пористым слоем с фрактальной структурой.
- 2) Выражения для силы гидродинамического воздействия на композитные капсулы, состоящие из пористой оболочки и имеющие твердое или жидкое ядро.
- 3) Модель динамической закупорки и раскупорки пор мембраны, объясняющая отклонение от линейной зависимости скорости фильтрации как функции трансмембранного перепада давления.
- 4) Зависимость селективности (коэффициента задержания) от давления в фильтрационной системе с учетом процесса закупорки пор мембраны во времени. Показано, что в зависимости от начального перепада давления коэффициент задержания со временем изменяется по-разному (возрастает, убывает или проходит через максимум).
- 5) Модель образования и течения осадка с неньютоновскими реологическими свойствами на поверхности мембраны при проточном режиме микрофильтрации.
- 6) Критерий разрушения гель-слоя при наложении пульсационной составляющей перепада давления в фильтрационной ячейке.
- 7) Выражения для оптимальных амплитуд и частот пульсационной составляющей давления, при которых уменьшается слой концентрационной поляризации и разрушается гель-слой.

- 8) Аналитическое описание эффекта асимметрии коэффициента задержания и разности потенциалов при различных ориентациях бислойной заряженной мембраны к потоку при фильтрации растворов электролитов.
- 9) Зависимость коэффициента задержания и потенциала течения от параметров процесса фильтрации растворов электролитов через бислойные мембраны.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на Международной конференции "ECIS" (1996, Финляндия); Научно-технических конференциях с международным участием «Высокоэффективные пищевые технологии, методы и средства их реализации: эффективное использование ресурсов отрасли» (2002-2009, МГУПП, Москва); Всероссийских конференциях с международным участием «Мембранная электрохимия. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (2004-2011, Краснодар); Международной конференции «Композит-2004» (2004, Саратов); Всероссийской научной конференции «Мембраны» (2004, 2007, Москва); Международной конференции «European Chemistry at Interfaces Conference» (2005, Великобритания); Международной конференции «5-th Ibero American Congress on Membrane Science and Technology» (Испания, 2005); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007, Москва); IV международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы, альтернативные технологии, переработка, применение, экология» (2007, Саратов); 3-ей всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" (Воронеж, 2006); Научных семинарах проф. Ф. Рибича (2006-2008, Университет Карл-Францеса, Грац, Австрия); 9-м международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (2008, Черногоровка); IV и V Всероссийской конференции «Фагран» (2008, 2010, Воронеж); Международной конференции «Applied Mathematics and Computing» (2008, Болгария); Научном семинаре проф. Б. Рая (2008, Универси-

тет г. Аллахабада, Индия); Международной конференции «PERMEA» (2009, Чехия); Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (2009, Москва); Международной конференции "Прикладная физическая химия и нанохимия" (2009, Украина); Научном семинаре проф. М. Агарвал (2011, Университет г. Лакнау, Индия); Научном семинаре чл. корр. РАН А.Б. Ярославцева (2011, ИНХС им. Топчиева РАН, Москва); Научном семинаре академика РАН Р.И. Нигматулина (2011, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва); X Всероссийском съезде по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (2011, Нижний Новгород); Секции Ученого Совета ИФХЭ РАН "Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы".

ПУБЛИКАЦИИ

По теме диссертации опубликовано 23 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ.

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав и выводов. Работа изложена на 280 страницах, включает 71 рисунок и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 231 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается важность и актуальность темы исследования. Дана классификация баромембранных процессов, указаны области их применения. Описано последнее поколение приборов для исследований поверхностей. На основе изображений, полученных при помощи атомно-силовой микроскопии, обоснован выбор структуры мембраны для теоретических исследований.

В первой главе описаны некоторые экспериментальные и теоретические аспекты явлений, возникающих в процессах фильтрации.

Основными характеристиками фильтрационной установки являются производительность, которая определяется проницаемостью мембраны, и степень очистки, которая определяется коэффициентом селективности (задержания).

Для описания течения в пористых средах в данной работе использовался ячейечный метод. Суть этого метода состоит в том, что система хаотично расположенных частиц, образующих мембрану, заменяется идеальной средой, состоящей из одинаковых частиц, регулярно расположенных в пространстве. Каждая частица среды заключается в жидкую ячейку. Радиус ячейки выбирается таким образом, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле частиц в дисперсной среде. Краевая задача решается в отдельно взятой ячейке, а влияние соседних частиц учитывается с помощью специального граничного условия на поверхности ячейки. Выбор этого граничного условия является ключевым моментом при постановке задачи. Известно четыре варианта граничного условия. Модель Каннингэма предполагает однородность течения на поверхности ячейки. В модели Хаппеля предполагается отсутствие касательных напряжений. Кувабара использовал условие потенциальности течения на границе ячейки. В модели Квашнина ставится условие симметрии течения относительно ячеек. В данной работе используются все четыре условия, и проводится сравнение различных моделей. На основе ячейечного метода вычисляется гидродинамическая проницаемость сложнопористой среды (мембраны).

На сегодняшний день существует две модели, описывающие процессы разделения при фильтрации растворов через тонкопористые мембраны: гомогенная [Мартынов Г.А., Старов В.М., Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1980. Т. 42, № 3, С. 489] и гетерогенная [Taketani Y., Matsuura T., Sourirajan S. // Desalination. 1983. V. 46. P. 455].

Гетерогенная модель претендует на учет в фильтрационном процессе особенностей каждой поры мембраны с помощью введения функции распределения пор по размерам и последующего усреднения транспортных уравнений по этим порам.

В гомогенной модели мембрана рассматривается как своеобразный «черный ящик», имеющий определенные фильтрационные характеристики, такие как толщина селективного слоя, пористость, коэффициент равновесного распределения молекул (ионов) растворенного вещества.

Следует отметить, что основное уравнение для зависимости коэффициента селективности от скорости фильтрации, полученное Мартыновым, Старовым и Чураевым для гомогенной мембраны, после переобозначений совпадает с полученным уравнением для поры гетерогенной мембраны, модель которой была разработана для обратного осмоса Мацуурой и Сорираджаном.

В данной работе используется барьерная (гомогенная) теория разделения. На основе этой модели решены задачи о фильтрации растворов через композитные мембраны с учетом эффектов закупорки пор и образования гель-слоев на поверхности мембраны.

Во второй главе на основе ячеечного метода разработана модель течения в композитных средах, состоящих из цилиндрических или сферических частиц, покрытых пористым слоем с фрактальной структурной, с учетом разрыва касательных напряжений на границе жидкость-пористая среда. Рассмотрены различные ориентации цилиндрических волокон относительно потока: поперечное, продольное и хаотическое расположение.

Движение жидкости при малых числах Рейнольдса ("ползущее течение") вне пористого слоя ($\tilde{a} < \tilde{r} < \tilde{b}$, рис. 1) описывается уравнениями Стокса и неразрывности:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nabla} \tilde{p}^o &= \tilde{\mu}^o \tilde{\Delta} \tilde{\mathbf{v}}^o, \\ \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\mathbf{v}}^o &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

а в пористом слое ($\tilde{R} < \tilde{r} < \tilde{a}$, рис. 1) – уравнениями Бринкмана и неразрывности:

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\nabla} \tilde{p}^i &= \tilde{\mu}^i \tilde{\Delta} \tilde{\mathbf{v}}^i - \tilde{k} \tilde{\mathbf{v}}^i, \\ \tilde{\nabla} \cdot \tilde{\mathbf{v}}^i &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где знак тильда обозначает размерные величины, o, i – индексы, соответствующие чистой жидкости и пористому слою, соответственно, $\tilde{\mu}^o, \tilde{\mu}^i$ – коэффициенты вязкости жидкостей, $\tilde{p}^o, \tilde{p}^i$ – давления, $\tilde{\mathbf{v}}^o, \tilde{\mathbf{v}}^i$ – векторы скорости, $\tilde{k} = \tilde{k}(\tilde{r})$ – параметр Бринкмана, который считается пропорциональным плотности вещества $\tilde{\rho}(\tilde{r})$.

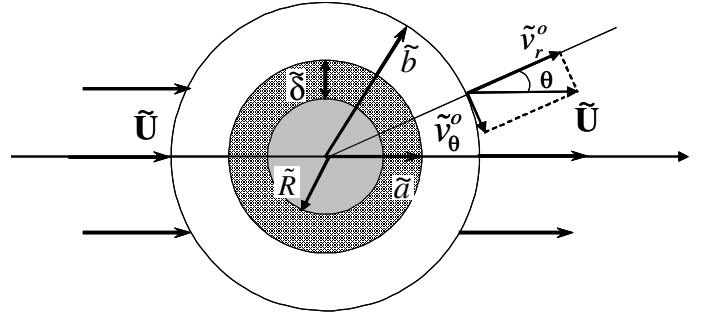


Рис. 1. Схематическое изображение сферической или цилиндрической ячейки с твердой непроницаемой частицей, покрытой пористым слоем с фрактальной размерностью

Фрактальная размерность D для сред из сферических частиц может принимать значения от 2 до 3, а для сред из цилиндрических волокон от 1 до 2.

Плотность пористого слоя с фрактальной размерностью D определяется соотношением

$$\tilde{\rho}(\tilde{r}) = \text{const} \left(\frac{\tilde{R}}{\tilde{r}} \right)^h, \quad (3)$$

где $h = 3 - D$ ($h = 2 - D$).

Параметр Бринкмана $\tilde{k} = \tilde{k}(\tilde{r})$, характеризующий сопротивление пористого слоя течению, пропорционален плотности $\tilde{\rho}(\tilde{r})$:

$$\tilde{k} = \tilde{k}_0 \left(\frac{\tilde{R}}{\tilde{r}} \right)^h, \quad (4)$$

где $\tilde{k}_0$ – значение параметра Бринкмана на поверхности твердого ядра ($\tilde{r} = \tilde{R}$).

Заметим, что вязкость среды Бринкмана $\tilde{\mu}^i$ предполагается отличной от вязкости чистой жидкости $\tilde{\mu}^o$.

Чтобы сформулировать краевую задачу для уравнений (1), (2), необходимо задать граничные условия. На поверхности твердого ядра частицы задается условие прилипания:

$$\tilde{\mathbf{v}}^i = 0, \quad \tilde{r} = \tilde{R}. \quad (5)$$

На межфазной границе $\tilde{r} = \tilde{a}$ задаем условия непрерывности скорости и нормальных $\tilde{\sigma}_{rr}$ напряжений, а также скачка касательных напряжений $\tilde{\sigma}_{r\theta}$ [Ochoa-Tapia J.A., Whitaker S. // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1995. V. 38. P. 2635]:

$$\tilde{\mathbf{v}}^o = \tilde{\mathbf{v}}^i; \quad \tilde{\sigma}_{rr}^o = \tilde{\sigma}_{rr}^i; \quad \tilde{\sigma}_{r\theta}^o - \tilde{\sigma}_{r\theta}^i = \tilde{v}_\theta^o \beta \sqrt{\tilde{\mu}^o \tilde{k}_0 \left(\tilde{R} / \tilde{a} \right)^h}, \quad (6)$$

где $\tilde{v}_\theta^o$ – касательная компонента скорости, β – безразмерный параметр, характеризующий скачок касательных напряжений на межфазной границе жидкость-пористое тело и изменяющийся в пределах от -1 до 1 .

Особого обсуждения требует вопрос о постановке граничных условий на поверхности ячейки $\tilde{r} = \tilde{b}$. Как было уже отмечено, известно четыре варианта этих условий: Хаппеля, Кувабары, Квашнина и Каннингэма. Во всех четырех моделях предполагается непрерывность радиальной компоненты скорости $\tilde{v}_r^o$ на поверхности ячейки ($\tilde{r} = \tilde{b}$):

$$\tilde{v}_r^o = \tilde{U} \cos \theta, \quad (7)$$

где $\tilde{U}$ – скорость однородного потока.

Рассмотрим дополнительные условия, используемые в каждой из указанных моделей.

Модель Хаппеля предполагает отсутствие касательных напряжений на поверхности ячейки ($\tilde{r} = \tilde{b}$):

$$\tilde{\sigma}_{r\theta}^o = 0. \quad (8a)$$

Модель Кувабары предполагает отсутствие завихренности (потенциальность течения) на поверхности ячейки ($\tilde{r} = \tilde{b}$):

$$\text{rot}(\tilde{\mathbf{v}}^o) = 0. \quad (8б)$$

Модель Квашнина предполагает симметричность ячеек:

$$\frac{\partial \tilde{v}_\theta^o}{\partial \tilde{r}} = 0, \quad \tilde{r} = \tilde{b}. \quad (8в)$$

Модель Каннингэма предполагает однородность течения на поверхности ячейки ($\tilde{r} = \tilde{b}$):

$$\tilde{v}_\theta^o = -\tilde{U} \sin \theta. \quad (8г)$$

В общем случае для произвольной фрактальной размерности пористого слоя система уравнений (1), (2) с граничными условиями (5) – (8) решалась численно с использованием компьютерной программы Mathematica-5 в среде Windows. Для многих частных случаев удалось получить аналитические решения. В результате были найдены распределения поля скоростей и давления.

Гидродинамическая проницаемость $\tilde{L}_{11}$ мембраны, представляющая собой один из элементов матрицы Онзагера, определялась как отношение ячеечного потока жидкости $\tilde{U}$ к ячеечному градиенту давления $\tilde{F}/\tilde{V}$:

$$\tilde{L}_{11} = \frac{\tilde{U}}{\tilde{F}/\tilde{V}} \equiv L_{11} \frac{\tilde{a}^2}{\tilde{\mu}^o}, \quad (9)$$

где $\tilde{F}$ – сила, действующая на частицу, $\tilde{V}$ – объём ячейки.

Безразмерная гидродинамическая проницаемость $L_{11}(\delta, \gamma, m, \sigma, \beta, D)$ является функцией шести аргументов. Параметры $\delta = \tilde{\delta}/\tilde{a}$ и $\gamma = \tilde{a}/\tilde{b}$ характеризуют долю пористой фазы в самой частице и ячейке, параметры $m = \tilde{\mu}^i/\tilde{\mu}^o$ и $\sigma = \tilde{a}/\sqrt{\tilde{\mu}^o/\tilde{k}_0}$ – внутреннюю структуру пористого слоя, β – скачок касательных напряжений и его связь со скоростью скольжения на межфазной границе жидкость-пористая среда, D – фрактальную размерность пористой среды.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость натурального логарифма безразмерной гидродинамической проницаемости от порозности ε для мембран, состоящих из частиц, покрытых пористым слоем с фрактальной размерностью, имеющих цилиндрическую или сферическую форму, при фиксированных значениях параметров $\sigma = 0.8, \delta = 0.5, \beta = 0.2, m = 0.7, D = 1.7$. Для случайной упаковки цилиндров, когда их оси не параллельны, использовалась процедура усреднения, основанная на следующих рассуждениях. Модель перпендикулярного к цилиндрам течения не дает различия между случаями, когда все цилиндры ориентированы параллельно или же проекции их осей на плоскость, нормальную к направлению течения, пересекаются. Поэтому при анализе случайных упаковок стати-

стический вес, при усреднении приписываемый течению, перпендикулярному к цилиндрам, должен быть вдвое больше веса течения, параллельного цилиндрам. Поэтому значения проницаемости, относящиеся к случайной упаковке (кривая 2), получены путем сложения двух третей от соответствующих значений для перпендикулярного течения и одной трети значений для параллельного течения.

Проницаемость растет в ряде моделей: перпендикулярное течение относительно совокупности цилиндров, течение в среде из цилиндров со случайной упаковкой, продольное течение относительно совокупности цилиндров. Для модели из сферических частиц наблюдается следующая закономерность. При малых значениях порозности проницаемость среды из сфер выше, чем для сред, состоящих из цилиндров (рис. 2). С ростом порозности ситуация меняется, и при высоких значениях порозности проницаемость для модели из сфер становится меньше, чем для моделей из цилиндров (рис. 2).

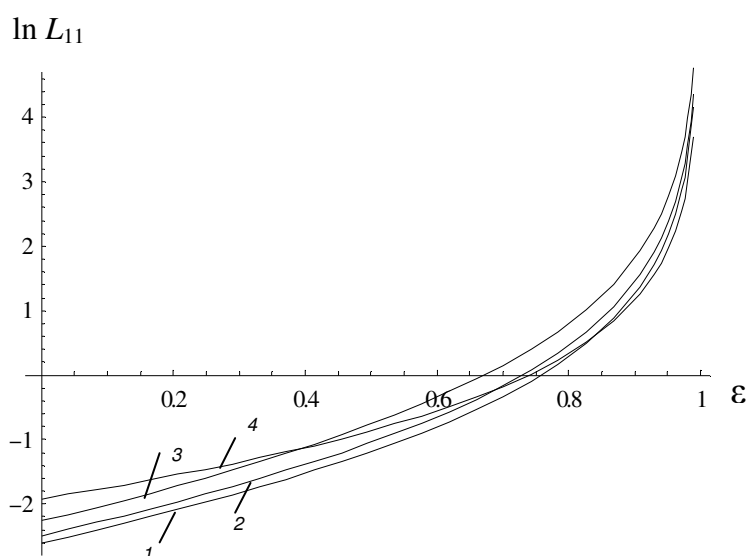


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма безразмерной гидродинамической проницаемости L_{11} мембраны, состоящей из частиц, покрытых пористым слоем с фрактальной размерностью, от порозности ε при $m = 0.7$, $\beta = 0.2$, $\sigma = 0.8$, $D = 1.7$, $\delta = 0.5$ для модели Хаппеля: 1 – цилиндры, расположенные поперечно, 2 – цилиндры, расположенные хаотично, 3 – цилиндры, расположенные продольно, 4 – сферические частицы

В третьей главе решены задачи об обтекании композитных капсул однородным на бесконечности потоком жидкости.

Движение капсул в потоке жидкости представляет большой практический и теоретический интерес. Капсулы используются для доставки лекарственных средств, реагентов. Есть разработки, в которых проводят капсулирование антикоррозионных добавок, вводимых в лакокрасочные покрытия. Пористым слоем

оказываются покрыты и частицы, подвергнутые травлению (частичному растворению).

Во всех этих случаях либо на стадии получения материалов, либо уже в процессе практического использования капсул имеет место движение системы капсула/оболочка относительно внешнего потока.

В данной главе рассмотрено три вида капсул:

1) Капсула, состоящая из твердого ядра, покрытого пористым слоем.

2) Капсула, внутри которой находится жидкость, имеющая такие же реологические свойства, что и внешняя жидкость. В процессе течения внешняя жидкость проникает через пористый слой и смешивается с жидкостью внутри капсулы.

3) Капсула третьего вида содержит внутри инородную жидкость, которая не смешивается с внешней жидкостью.

Рассматриваются капсулы радиуса $\tilde{a}$, имеющие жесткое или жидкое ядро радиуса $\tilde{R}$, толщина пористой оболочки $\tilde{\delta}$. Движение жидкости вне пористого слоя, как и ранее, описывается уравнениями Стокса и неразрывности, а в пористом слое – уравнениями Бринкмана и неразрывности. Пористый слой считается однородным.

Все поставленные задачи решены аналитически, получены выражения для поля скоростей и давления. Вычислена сила гидродинамического воздействия на капсулу.

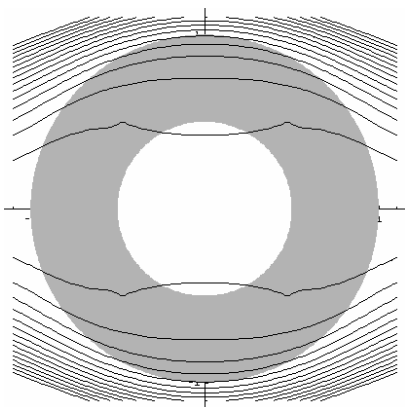
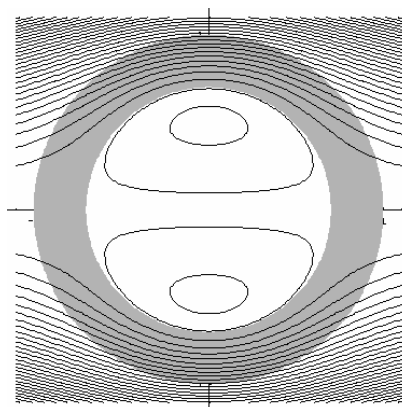


Рис. 3. а) Линии тока для задачи с перемешиваемыми жидкостями



б) Линии тока для задачи с непемешиваемыми жидкостями

На рис. 3 изображены линии тока задач 2 и 3. На рис. 3а рассматривается случай, когда внешняя жидкость может проникать внутрь капсулы через пористый слой. Вдали от оси симметрии жидкости энергетически выгоднее течь через пористый слой, обтекая жидкую каплю. А вблизи оси симметрии жидкость сначала начинает обтекать каплю, а затем резко меняет направление движения и протекает через жидкую сферу (рис. 3а).

Линии тока задачи 3 (несмешиваемые жидкости) изображены на рис. 3б. Внешняя жидкость проникает через пористый слой и на поверхности жидкой сферы возникают касательные напряжения, за счет которых внутри капли происходит циркуляционное движение.

Безразмерную силу Ω определим как отношение силы $\tilde{F}$, действующей на капсулу, к силе Стокса $\tilde{F}_{st} = 6\pi\tilde{a}\tilde{\mu}^o\tilde{U}$, действующей на жесткую частицу такого же радиуса, как и капсула.

На рис. 4 представлена зависимость безразмерной силы Ω , действующей на капсулу, покрытую пористым слоем, с жидкой или твердой фазой внутри от безразмерной толщины пористого слоя $\delta = \tilde{\delta}/\tilde{a}$ при различных значениях параметра $\sigma = \tilde{a}/\sqrt{\tilde{\mu}^o/\tilde{k}_0}$. Проанализируем поведение графиков на рис. 4.

При $\delta=0$ имеем просто жидкую каплю и жесткую частицу. Сила, действующая на жесткую частицу, равна силе Стокса, т.е.

$\Omega=1$ (кривые 3). Для перемешиваемых жидкостей, естественно, получаем нулевое значение силы (кривые 1). Для неперемешиваемых жидкостей сила Ω рас-

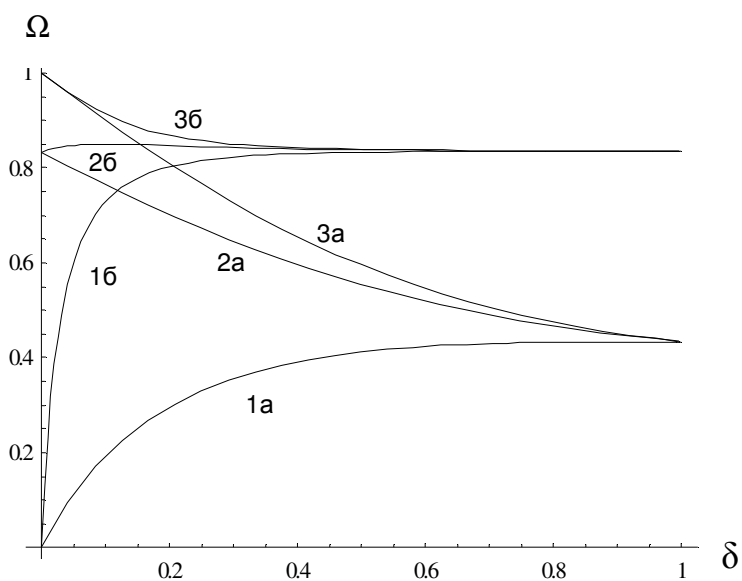


Рис. 4. Зависимость безразмерной силы Ω , действующей на композитную капсулу, от безразмерной толщины пористого слоя δ при $\sigma = 2$ (1а, 2а, 3а), 7 (1б, 2б, 3б), для разных моделей: 1 – капсула с жидкостью, смешивающейся с внешней средой; 2 – капсула с жидкостью, несмешивающейся с внешней средой; 3 – жесткая частица, покрытая пористым слоем

считывается по формуле Адамара-Рыбчинского, в данном случае $\Omega=5/6$ при $\delta=0$ (кривые 2).

При наращивании пористого слоя сила, действующая на капсулу с жидкой фазой (перемешиваемые жидкости, кривые 1), будет увеличиваться, а действующая на жесткую частицу с пористым слоем (кривые 3) – уменьшаться. Для случая неперемешиваемых жидкостей (кривые 2) поведение графика зависит от параметра σ , который характеризует проницаемость пористой среды. Сопротивление пористого слоя и давление на каплю радиуса $R=1-\delta$ являются составляющими силы Ω , действующей на капсулу. С изменением параметра δ вклад каждой составляющей меняется. При малом значении безразмерного параметра Бринкмана σ (кривая 2а) с ростом толщины пористого слоя δ сила Ω уменьшается за счет эффекта фильтрации внешней жидкости через пористую среду. При более высоком значении параметра σ (кривая 2б) уменьшение радиуса капли за счет роста толщины пористого слоя на начальном этапе увеличивает силу Ω до максимального значения. Дальнейший рост толщины δ приводит к небольшому падению силы Ω (кривая 2б).

При $\delta \rightarrow 1$ все композитные частицы становятся абсолютно пористыми и силы стремятся к одному предельному значению (рис. 4).

В четвертой главе обработаны экспериментальные данные по ультрафильтрации в тупиковом режиме (dead-end) растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различными молекулярными массами. Обнаружены отклонения от линейной зависимости скорости фильтрации от приложенного давления. Показано, что отклонения вызваны не влиянием осмотического давления, а определяются обратимой адсорбцией молекул ПЭГ в порах ультрафильтрационной мембраны. Предложена теоретическая модель, описывающая обратимую закупорку пор мембраны и изменение скорости фильтрации. Сравнение теоретических и экспериментальных данных дает хорошее соответствие. Предложена теория для расчета коэффициента селективности ультрафильтрационной мембраны.

Скорость блокировки V_A полагалась пропорциональной потоку J молекул ПЭГ и доле незакупоренных пор $(1-\theta)$, где θ – доля заблокированных пор. Из сказанного следует, что скорость закупорки $V_A = k_1 J (1-\theta)$, где k_1 – коэффициент пропорциональности для скорости блокировки. Предполагалось, что скорость разблокировки V_D пропорциональна доле заблокированных пор, т.е. $V_D = k_2 \theta$, где k_2 – коэффициент пропорциональности для скорости разблокировки.

Для описания процесса разделения использовалась барьерная теория, которая дает следующее выражение для коэффициента селективности:

$$\mathfrak{K} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma}{\alpha} - 1 \right) \exp(-V\delta/D) (1 - \exp(-\alpha Vh/mD_m))}, \quad (10)$$

где V – скорость фильтрации, h – толщина активного слоя мембраны, D , D_m – коэффициенты диффузии молекул ПЭГ в чистом растворе и порах мембраны, соответственно, m – пористость активного слоя, $\gamma = \exp(\Phi)$ – коэффициент равновесного распределения, Φ – потенциал взаимодействия молекул ПЭГ со стенками пор мембраны, α – коэффициент отклонения усредненной конвективной скорости молекул ПЭГ в порах мембраны от усредненной скорости воды.

В результате решения задачи было получено неявное уравнение для определения скорости фильтрации:

$$V = \frac{K_0 \chi \Delta p}{V c_f \left(1 + \left(\frac{\gamma}{\alpha} - 1 \right) \exp(-V\delta/D) (1 - \exp(-\alpha Vh/mD_m)) \right) + \chi}, \quad (11)$$

где K_0 – проницаемость чистой мембраны, Δp – перепад давления на мембране, c_f – концентрация пермеата, $\chi = k_2 / k_1$.

Уравнение (11) содержит единственный подгоночный параметр $\chi = k_2 / k_1$ – отношение коэффициентов пропорциональности для скоростей блокировки и разблокировки пор мембраны.

Теоретическая зависимость скорости фильтрации от перепада давления, построенная согласно формуле (11), и экспериментальные данные представле-

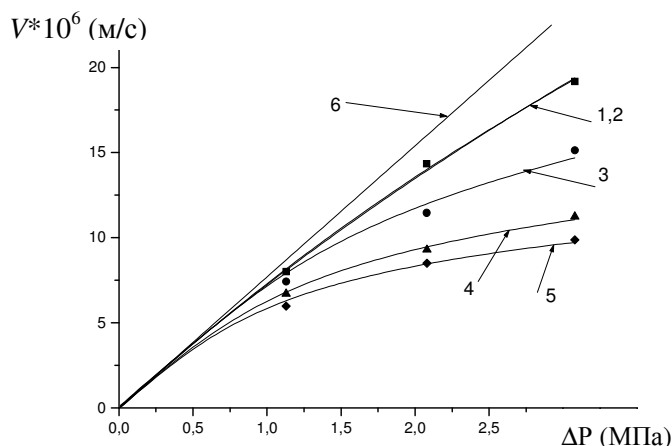


Рис. 5. Зависимость скорости ультраfiltrации от предложенного давления для растворов ПЭГ с различными молекулярными массами M : $M = 1500$ (кривая 1), $M = 2000$ (2), $M = 6000$ (3), $M = 12000$ (4), $M = 20000$ (5), чистая вода (6)

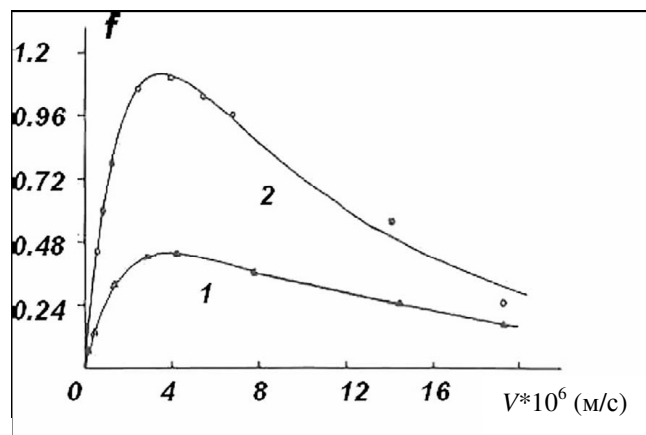


Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая зависимость $f(V) = R/(1-R)$ для растворов ПЭГ с молекулярными массами $M = 1500$ (1); $M = 2000$ (2)

ны на рис. 5. На рис. 6 изображена теоретическая и экспериментальная зависимость $f(R(V)) = R/(1-R)$. На обоих рисунках наблюдается хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами.

В пятой главе предложена квазистационарная модель, описывающая баромембранные процессы с учетом закупорки пор мембран, структура которых в первом приближении может считаться бипористой.

Рассмотрим плоскую бесконечную мембрану толщиной h , перпендикулярно которой вдоль оси x подводится разделяемый раствор неэлектролита (тупиковый режим фильтрации). Полагаем, что исходная мембрана содержит поры двух размеров. С точки зрения геометрических характеристик через неселективные поры (назовем их «крупными») частицы диспергента могут проходить беспрепятственно, а селективные поры (назовем их «мелкими») задерживают частицы и забиваются последними с течением времени. Оценки показывают, что характерное время установления локального концентрационного равновесия в системе много меньше характерного времени закупорки пор мембраны, поэтому процесс фильтрации можно рассматривать в квазистационарном приближении, в котором процессы закупорки пор и, собственно, фильтрации считаются независимыми. При этом время играет роль ключевого параметра, опре-

деляющего степень закупорки мелких пор. Для степени закупорки $\theta(t)$ и скорости фильтрации $v(t)$ используем готовые формулы, полученные ранее в работе [Filippov A.N., Starov V.M., Lloyd D.R., et. al. *Sieve Mechanism of Microfiltration* // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 89. P. 199 - 213]:

$$\theta(t) = \frac{v_0 - v(t)}{v_0 - v_\infty}, \quad v(t) = \frac{v_0}{1 + \omega(1 - e^{-\omega_w t \Delta p})}, \quad v_\infty = \frac{v_0}{1 + \omega}, \quad (12)$$

где v_0 – начальная скорость, Δp – перепад давления на мембране, ω , ω_w – параметры, характеризующие процесс блокировки пор.

Система определяющих уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} c(x) = c_0, & x < -\delta \text{ – область питающего раствора с постоянной концентрацией;} \\ J = vc - D \frac{dc}{dx}, & -\delta < x < 0 \text{ – слой концентрационной поляризации;} \\ J_n = S_n (1 - \theta) \left(K_n v c_n - D_n \frac{dc_n}{dx} \right), & 0 < x < h \text{ – мембрана;} \\ J_w = S_w \left(K_w v c_w - D_w \frac{dc_w}{dx} \right), & 0 < x < h \text{ – мембрана;} \\ J = v c_f, & x > h \text{ – пермеат;} \end{cases} \quad (13)$$

где δ – толщина слоя концентрационной поляризации, h – толщина мембраны, $c=c(x)$, $c_n = c_n(x)$, $c_w = c_w(x)$ – концентрации растворенного вещества вне мембраны, внутри мелких и крупных пор соответственно (индекс n указывает на принадлежность к мелким порам, а w – к крупным), J , J_n , J_w – потоки вещества, S_n , S_w – доли площади, занимаемые мелкими и крупными порами, K_n , K_w – коэффициенты отличия скоростей внутри пор мембраны от скорости фильтрации, D , D_n , D_w – коэффициенты диффузии. Значения коэффициентов D_n , D_w определяются в первом приближении двумя факторами – вязкостью растворителя и стоковым сопротивлением движению частицы внутри поры.

На границах мембраны, в предположении непрерывного изменения химического потенциала растворенного вещества, можно установить следующие соотношения для концентраций:

$$c(0) = c_n(0)\gamma_n, \quad c(0) = c_w(0)\gamma_w, \quad \gamma_n c_n(h) = c_f, \quad \gamma_w c_w(h) = c_f, \quad (14)$$

где γ_n, γ_w – коэффициенты равновесного распределения растворенного вещества внутри мелких и крупных пор (они характеризуют потенциальный барьер, препятствующий прохождению молекул растворенного вещества через поры), c_f – концентрация растворенного вещества в пермеате, которая считается постоянной величиной.

Уравнения (13) с граничными условиями (14) полностью описывают процесс фильтрации. Краевая задача решена аналитически, найдены распределения концентраций $c(x), c_n(x), c_w(x), c_f$ и вычислены потоки J, J_n, J_w .

Важной характеристикой процесса является коэффициент селективности мембраны $\mathfrak{K}$, который определяется формулой

$$\mathfrak{K} = 1 - \frac{c_f}{c_0} = \frac{1}{1 + f}, \quad (15)$$

где функция f получена в результате решения задачи и имеет вид

$$f = \frac{e^{\delta v/D} \left(\frac{S_n (1-\theta) K_n / \gamma_n}{e^{-h v K_n / D_n} - 1} + \frac{S_w K_w / \gamma_w}{e^{-h v K_w / D_w} - 1} \right)}{S_n (1-\theta) K_n / \gamma_n + S_w K_w / \gamma_w - 1}. \quad (16)$$

Заметим, что в предельном переходе к гомогенной модели мембраны без учета закупорки пор из выражения (16) получаем классическую формулу (10) для коэффициента селективности.

Селективность существенно зависит от скорости фильтрации. При стремлении скорости фильтрации к нулю селективность также стремится к нулю, так как в этом случае доминирующим является диффузионный перенос вещества, выравнивающий концентрации перед и за мембраной. При очень высоких скоростях фильтрации селективность тоже стремится к нулю, что связано с возрастающим влиянием концентрационной поляризации. Так как селективность падает при стремлении скорости фильтрации к нулю или бесконечности, то зависимость селективности от скорости фильтрации, очевидно, имеет максимум.

В результате блокировки мелких пор мембраны скорость фильтрации со временем падает. На зависимость селективности от времени существенно влияет значение числа Пекле $Pe = v_0 \delta / D$, определяемое начальной скоростью фильтрации. На рис. 7 представлена зависимость коэффициента селективности $\mathcal{K}$ и безраз-

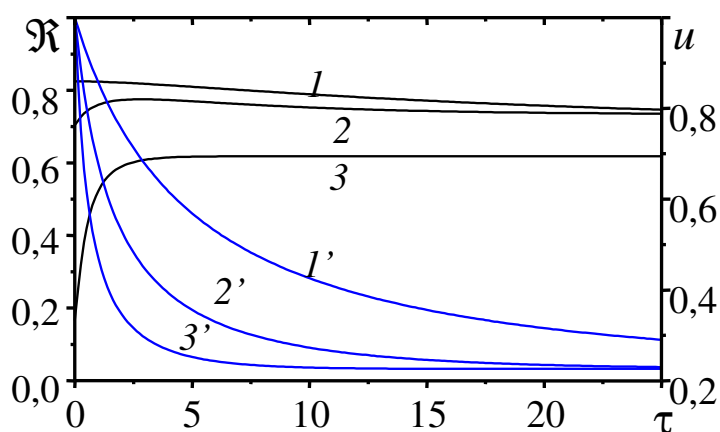


Рис. 7. Зависимость селективности $\mathcal{K}$ (1-3) и скорости фильтрации u (1'-3') от времени τ при различных значениях числа Пекле Pe : (1 и 1') 0,5, (2 и 2') 1,5, (3 и 3') 4

мерной скорости фильтрации $u = v / v_0$ от безразмерного времени $\tau = t D / \delta^2$ при различных значениях числа Пекле Pe . При малом значении числа Pe , равном 0,5, (кривые 1, 1') начальная скорость фильтрации – невысокая (рис. 7), и ее дальнейшее уменьшение со временем приводит к уменьшению коэффициента селективности. При значении числа Pe , равном 1,5, (кривые 2, 2') начальная скорость фильтрации больше оптимальной (рис. 7), и её уменьшение до оптимального значения приводит к росту селективности; дальнейшее уменьшение скорости фильтрации приводит к падению селективности. При большом значении числа Pe , равном 4, (кривые 3, 3') начальная скорость фильтрации намного больше оптимальной (рис. 7), и ее уменьшение за счет забивки мелких пор недостаточно для достижения оптимального значения, поэтому селективность растет до значения, определяемого фильтрацией через крупные поры.

В шестой главе описан процесс микрофильтрации суспензии в плоском канале с образованием осадка с неньютоновскими реологическими свойствами. Как было сказано ранее, в процессе фильтрации на поверхности мембраны может образоваться осадок. При этом концентрация осадка во много раз превышает концентрацию фильтрующейся суспензии, что может приводить к изменению реологических свойств. Цель данной главы – описать процесс течения

жидкости в плоском канале с учетом неньютоновских реологических свойств осадка.

На вход в плоский мембранный канал (рис. 8) шириной $2H$ подается исходный раствор (коллоидный раствор, раствор полимера или белка) с концентрацией дисперсной фазы C_1 и начальным давлением p_0 . Внутри канала течет исходная суспензия (область 1), а также формирующийся осадок переменной толщины $d(x)$ с концентрацией дисперсной фазы $C_2 \gg C_1$ (область 2).

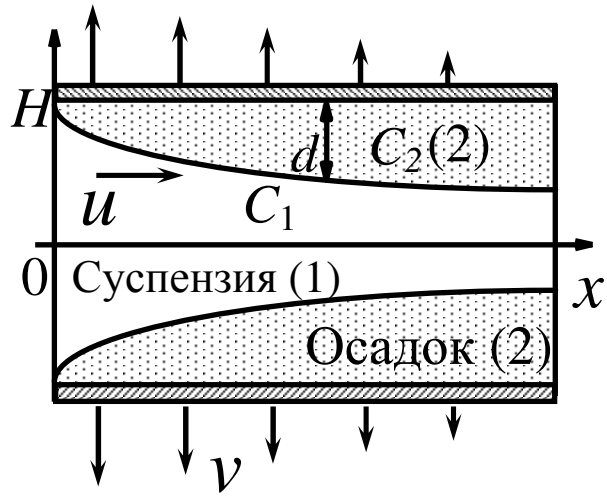


Рис. 8. Схема проточной ячейки со слоем осадка

Предполагается, что во внешнюю зону фильтруется только растворитель, то есть мембрана полностью задерживает дисперсную фазу. Осадок описывается следующим реологическим уравнением для неньютоновских жидкостей:

$$\tilde{\sigma} = 2\mu(S)\tilde{D}, \quad (17)$$

где $\tilde{\sigma}$ – тензор вязких напряжений, $\mu(S)$ – вязкость, $\tilde{D} = (\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T) / 2$ – тензор скоростей деформаций, $S = \text{tr } \tilde{D}^2$.

В качестве зависимости $\mu(S)$ использовался степенной закон

$$\mu(S) = \mu_0 S^{\frac{n-1}{2}}. \quad (18)$$

Ньютоновское реологическое уравнение состояния получается как частный случай при $n=1$. Жидкости с псевдопластическим поведением соответствуют $0 < n < 1$, а с дилатантным поведением $n > 1$.

Введем декартову систему координат, направляя ось x вдоль канала (рис. 8).

Течение в областях 1, 2 описывается уравнениями

$$\nabla p = \nabla \tilde{\sigma}, \quad (19)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (20)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} y = 0: \quad & \partial u_x / \partial y = 0; \\ y = H: \quad & u_x = 0; \\ y = H - d: \quad & [\tilde{\sigma}] = 0, [\mathbf{V}] = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Задача решена в предположении, что отношение масштаба скорости фильтрации V_0 к масштабу продольной скорости U_0 – малая величина, т.е. $(V_0 / U_0)^2 \ll 1$. Найдены распределения скорости, давления и толщины осадка вдоль канала, исследовано влияние реологических свойств осадка на процесс фильтрации.

Зависимость безразмерной производительности мембраны $Q = \tilde{Q} / Q_0$ ($\tilde{Q}$ – размерная производительность, Q_0 – заданный расход суспензии, т.е. $Q \leq 1$) от начального безразмерного давления $p_{00} = (p_0 V_0 H) / (\mu U_0^2)$ (μ – вязкость суспензии) представлена на рис. 9 для ньютоновской суспензии и различных типов осадков. Кривые для различных типов осадков почти совпадают до значения $p_{00} \approx 3.5$, а затем кривые для дилатантного и псевдопластического осадка расходятся в разные стороны от кривой для ньютоновского осадка.

В случае если осадок ньютоновский, зависимость производительности от начального давления имеет почти линейный характер, т.к. в этом случае вязкость жидкости не зависит от скорости суспензии.

В случае если осадок дилатантный, рост производительности увеличивается с ростом давления, что характеризуется вогнутостью соответствующей кривой (рис. 9). Это объясняется тем, что вязкость дилатантных суспензий пропорциональна величине $|\partial u_x / \partial y|$, которая возрастает с увеличением давления. Следовательно, при

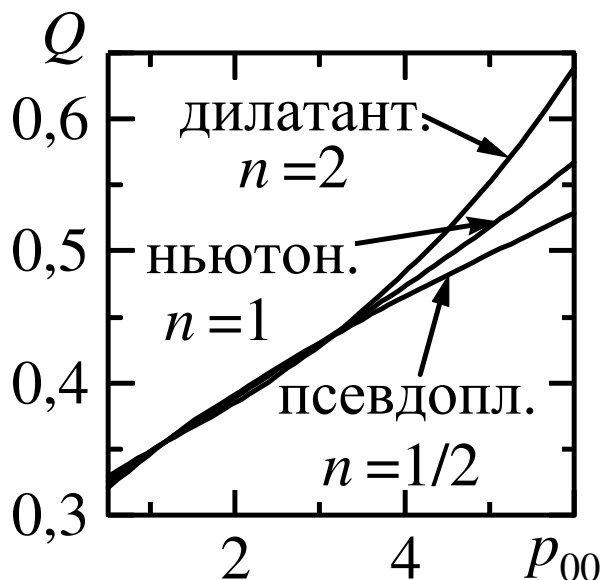


Рис. 9. Зависимость производительности мембраны Q от давления на входе p_{00} для разных типов осадков

увеличении начального давления дилатантная жидкость становится более вязкой, что влечет за собой уменьшение продольной скорости по сравнению со скоростью фильтрации при заданном расходе.

В случае если осадок псевдопластический, рост производительности уменьшается с ростом давления, что характеризуется выпуклостью соответствующей кривой (рис. 9). Это объясняется тем, что вязкость псевдопластической суспензии пропорциональна величине $|\partial u_x / \partial y|^{-1/2}$, которая уменьшается с увеличением градиента давления. Следовательно, при увеличении начального давления псевдопластическая жидкость становится менее вязкой, что влечет за собой относительное увеличение продольной скорости по сравнению со скоростью фильтрации при заданном расходе.

В седьмой главе исследовано влияние пульсаций давления в межмембранном канале на процессы разделения. При баромембранном разделении растворов концентрация отделяемого компонента вблизи поверхности мембраны резко возрастает. Это явление, названное концентрационной поляризацией, существенно ухудшает производительность упомянутых процессов. При фильтрации на поверхности мембраны могут формироваться осадки, называемые обычно динамическими мембранами или гель-слоями, которые снижают проницаемость мембраны (см. главу 6), но обычно повышают селективность. Поэтому иногда в процессе фильтрации специально формируют слой осадка определенной толщины, тем самым повышая разделительные свойства исходной мембраны. Толщина неперемешиваемого слоя вблизи поверхности мембран, также как и толщина динамической мембраны, определяются гидродинамическими условиями в потоке.

В данной работе предложен метод снижения толщины неперемешиваемого слоя и уменьшения толщины динамических мембран в проточной ячейке (рис. 10), состоящий в наложении на основной ламинарный поток пульсаций гидродинамического давления.

Введем декартову систему координат, направляя ось x вдоль канала (рис. 10). Без учета изменения расхода вдоль канала, связанного с фильтрованием растворителя через мембрану, плоское нестационарное течение жидкости между пластинами под действием пульсирующего во времени t градиента давления

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -P_0 + a \cos \lambda t \quad (22)$$

описывается уравнением

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} = \frac{1}{\rho} (P_0 - a \cos \lambda t) + \nu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}, \quad (23)$$

с граничными условиями

$$u_x(\pm H) = 0, \quad (24)$$

где P_0 — постоянный градиент давления; a, λ — амплитуда и частота колебаний градиента давления; $u_x(t, y)$ — продольная компонента скорости; ρ, ν — плотность и кинематическая вязкость жидкости; $2H$ — ширина канала. В работе найдены явные аналитические выражения для распределения скорости внутри канала.

Формирование динамических мембран определяется величиной касательного напряжения $\tau = \mu(\partial u_x / \partial y)$ на поверхности мембраны, которое "срезает" внешнюю поверхность динамической мембраны. Известен эффект вибрационного понижения прочности контакта между частицами, который определяется величиной $\dot{\tau}$. Исходя из сказанного выше, в качестве критерия разрушения поверхности динамических мембран выберем величину $\bar{\tau} \cdot \bar{\dot{\tau}}$, где $\bar{\tau}, \bar{\dot{\tau}}$ — средние значения касательного напряжения и его производной по времени на поверхности мембраны. На рис. 11 приведена зависимость указанной величины от

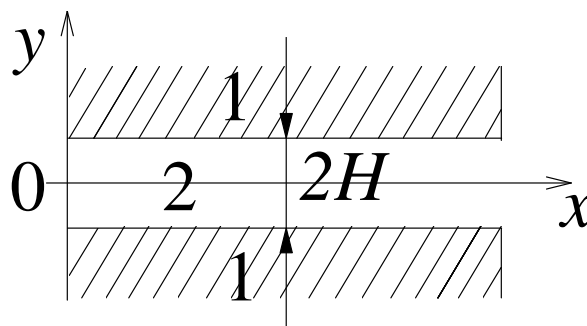


Рис. 10. Схематическое изображение проточной ячейки: 1 — мембраны; 2 — межмембранный зазор шириной $2H$

безразмерного параметра $\kappa = \sqrt{H^2 \lambda / (2\nu)}$, характеризующего частоту колебаний градиента давления. На рис. 11 видно, что существует оптимальное значение параметра $\kappa \cong 1,2$ при котором разрушающий эффект проявляется максимально. Теоретические результаты были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными Рухадзе Ш.Ш. при фильтрации раствора латекса. Экспериментальная кривая 2 (рис. 11) характеризует зависимость производительности мембраны от безразмерной частоты колебаний κ .

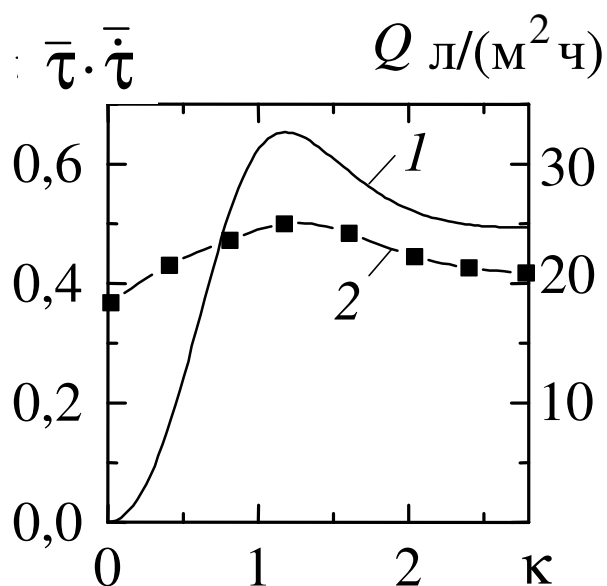


Рис. 11. Зависимость $\bar{\tau} \cdot \bar{\dot{\tau}}$ на поверхности мембраны от параметра κ (кривая 1) и экспериментальная зависимость проницаемости Q от параметра κ при фильтрации раствора латекса (кривая 2)

Очевидно, что производительность Q убывает с увеличением толщины осадка и, наоборот, падает с уменьшением толщины осадка. Согласно кривой 2 на рис. 11 производительность Q мембраны имеет максимальное значение при $\kappa \cong 1,2$, но именно при этом значении κ выбранный нами критерий разрушения динамической мембраны максимален, что показывает качественное согласие предложенной теории с экспериментальными данными.

В восьмой главе с использованием уравнений Нернста-Планка и модели «тонкопористой мембраны» описаны процессы ультра- и нанофильтрации растворов электролитов через неоднородную мембрану, один из двух слоев которой заряжен. Найдены распределения концентраций и электрического потенциала, зависимость коэффициента задержания электролита (селективности) и потенциала течения от параметров системы. Обнаружен эффект асимметрии по отношению к коэффициенту задержания и потенциалу течения при разной ориентации мембраны селективным заряженным слоем к направлению скорости фильтрации. Подробно исследованы случаи (1:1), (2:1) и (1:2) электролитов. В

результате теоретических расчетов показано, что коэффициент задержания двухслойной мембраны растет в следующем ряде бинарных электролитов: (1:2) – (1:1) – (2:1) для положительно заряженного

первого слоя и в обратном ряде этих же электролитов для отрицательно заряженного первого слоя. Произведено сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными, получено качественное соответствие результатов.

На рис. 12 схематически изображен процесс фильтрации растворов электролитов в тупиковом режиме. Бислойная мембрана состоит из подложки (область 2) и селективного слоя (область 1), который имеет плотность заряда.

В области интенсивного перемешивания $0'$ (рис. 12) молярные концентрации катионов и анионов считались постоянными и выполнялось условие электронейтральности.

В диффузионном слое 0 и мембране 1, 2 течение электролита описывалось уравнениями Нернста-Планка и электронейтральности. В области пермеата 3 концентрация электролита считалась постоянной. Предполагалось, что во всех областях мембраны выполняется условие отсутствия тока. На границе перемешиваемый раствор-диффузионный слой задавались условия непрерывности концентрации и электрического потенциала. На межфазных границах мембрана-электролит использовались условия равенства электрохимических потенциалов.

Задача решена аналитически, найдены выражения для распределений концентраций и потенциала во всех областях фильтрации, вычислены селектив-

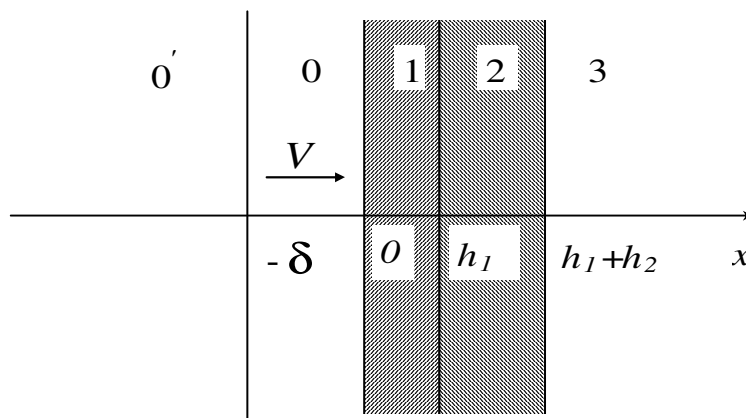


Рис. 12. Схематическое изображение процесса фильтрации: $0'$ – интенсивно перемешиваемый (питающий) раствор; 0 – неперемешиваемый диффузионный слой; 1 – заряженный слой мембраны; 2 – незаряженный слой мембраны; 3 – пермеат

ность и разность потенциалов. Обнаружен эффект асимметрии по отношению к селективности и разности потенциалов при переворачивании мембраны.

Зависимость коэффициента задержания положительно заряженной мембраны от числа Пекле приведена на рис. 13 для трех типов электролитов. На рис. 13 видно, что задержание выше, если заряженный слой мембраны повернут в сторону диффузионного слоя (ориентация 1,2). Это связано с различным уровнем концентрации электролита на границе селективного слоя при разной ориентации мембраны.

Задержание также растет от электролита к электролиту в следующем ряду: 1) $Z_+ = 1, Z_- = 2$; – 2) $Z_+ = 1, Z_- = 1$; – 3) $Z_+ = 2, Z_- = 1$. Это объясняется более сильным электростатическим отталкиванием двухзарядных катионов положительно заряженными фиксированными группами анионообменной мембраны и более сильным электростатическим притяжением двухзарядных анионов. Вследствие этого концентрация 2:1 электролита в пермеате будет меньше, а, значит, задержание – выше. В случае отрицательно заряженного селективного слоя (катионообменная мембрана) коэффициент задержания двухслойной мембраны будет изменяться в обратном порядке, так как более сильное электростатическое отталкивание, а, следовательно, и задержка, наблюдаются для электролита 1:2.

На рис. 14 приведена зависимость коэффициента селективности от безразмерной плотности заряда σ для всех трех исследованных типов электролитов. При равенстве конвективных скоростей, коэффициентов диффузии в растворе и равновесного распределения анионов и катионов (что соответствует рис. 14) наблюдаются следующие закономерности.

1) При нулевой плотности объемного заряда мембраны коэффициент задержания для всех типов электролитов принимает одно и тоже значение. Это объясняется равенством указанных выше параметров фильтрационной системы для разных типов ионов. Если эти параметры различны, то при нулевом заряде мембраны процесс фильтрации будет протекать по-разному для различных типов электролитов.

2) Для 1:1 электролита ($Z_+ = 1, Z_- = 1$) графики зависимости коэффициента задержания от плотности заряда мембраны симметричны относительно оси ординат. Для 1:2 ($Z_+ = 1, Z_- = 2$) и 2:1 ($Z_+ = 2, Z_- = 1$) электролитов графики для коэффициентов задержания получаются один из другого симметричным отображением относительно оси ординат, т.е. $\mathfrak{K}(-\sigma)|_{Z_+=1, Z_-=2} = \mathfrak{K}(\sigma)|_{Z_+=2, Z_-=1}$ (см. рис. 14). Это означает, что для лучшего задержания нужно использовать мембрану того знака заряда, который имеет многозарядный ион раствора электролита. Кроме того, из рисунка видно, что рост плотности заряда селективного слоя всегда приводит к росту по абсолютной величине коэффициента задержания электролита. Ненулевое значение коэффициента задержания при нулевом объемном заряде обеспечивается неэлектрическими механизмами задержания (структурным и диффузионным).

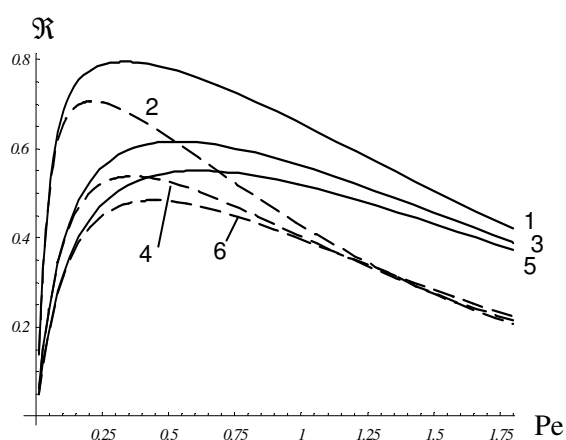


Рис. 13. Зависимость коэффициента задержания $\mathfrak{K}$ от числа Пекле Pe для разных электролитов: 1, 2 – ($Z_+ = 2, Z_- = 1$); 3, 4 – ($Z_+ = 1, Z_- = 1$); 5, 6 – ($Z_+ = 1, Z_- = 2$). Сплошные кривые – ориентация 1,2; пунктирные кривые – 2,1

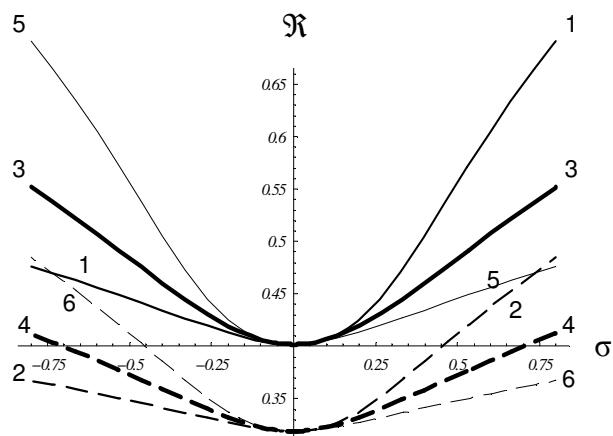


Рис. 14. Зависимость коэффициента задержания $\mathfrak{K}$ от безразмерной плотности объемного заряда мембраны σ для разных электролитов: 1, 2 – ($Z_+ = 2, Z_- = 1$); 3, 4 – ($Z_+ = 1, Z_- = 1$); 5, 6 – ($Z_+ = 1, Z_- = 2$). Сплошные кривые – ориентация 1,2; пунктирные кривые – 2,1

ВЫВОДЫ

1. Развита ячеечная модель, позволившая вычислить гидродинамическую проницаемость композитных пористых сред (мембран), состоящих из цилиндрических или сферических частиц, покрытых пористым слоем с фрактальной структурой, с учетом условия разрыва касательных напряжений на межфазной поверхности жидкость-пористая среда. Изучено влияние физико-химических и геометрических параметров процесса фильтрации на производительность мембран. Исследованы различные предельные случаи, которые дают результаты, совпадающие с полученными ранее в других работах. Найденные точные аналитические выражения для гидродинамической проницаемости позволяют ставить и решать задачи о разделении растворов с помощью баромембранных процессов.
2. Аналитически исследован процесс обтекания композитных капсул, состоящих из пористой оболочки и твердого или жидкого ядра. Решена краевая задача, описывающая указанный процесс, найдены распределения поля скоростей и давления. Вычислена сила гидродинамического воздействия на капсулу.
3. Теоретически описан процесс ультрафильтрации водных растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различными молекулярными массами. Обнаружено, что экспериментальная зависимость скорости фильтрации от приложенного давления отклоняется от линейной. Создана математическая модель процесса, которая описывает эффект обратимой закупорки пор мембраны и соответствующее изменение скорости фильтрации. Сравнение теоретических и экспериментальных данных по ультрафильтрации растворов ПЭГ показало их хорошее согласие. Предложенная теория также позволяет вычислять коэффициент задержания ультрафильтрационных мембран как функцию перепада давления.
4. На основе барьерной теории разделения и вероятностно-ситовой модели закупорки пор мембраны создана динамическая модель фильтрации

в тупиковом режиме с учетом закупорки пор мембраны. Найдена зависимость производительности и задерживающей способности (селективности) от времени и параметров процесса. Показано, что существуют режимы фильтрации, при которых зависимость селективности от времени может иметь различный характер: убывающий, возрастающий, экстремальный.

5. Описан процесс микрофильтрации в проточном режиме при образовании и течении слоя осадка с неньютоновскими реологическими свойствами на поверхности мембраны. Выявлено влияние реологических свойств осадка на производительность мембраны.
6. Теоретически исследовано влияние пульсаций давления на процессы образования слоя концентрационной поляризации и гель-слоя на поверхности мембраны. Предложен критерий образования и разрушения гель-слоя, и определены оптимальные частоты и амплитуды, при которых толщина диффузионного слоя имеет наименьшее значение.
7. Разработана математическая модель процессов нано- и ультрафильтрации разбавленных водных растворов электролитов через анизотропные двухслойные заряженные мембраны. Впервые теоретически описан эффект асимметрии транспортных характеристик заряженной мембраны, возникающий при изменении ее ориентации относительно направления потока. Проведенное сравнение модельных теоретических и экспериментальных исследований задерживающей способности модифицированных мембран (с заряженным селективным слоем) в процессе ультрафильтрации растворов бинарных электролитов показало их качественное соответствие.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Васин С.И., Старов В.М., Филиппов А.Н. Движение в жидкости твердой сферической частицы покрытой пористым слоем // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. №3. С. 298 - 306.
2. Васин С.И., Старов В.М., Филиппов А.Н. Гидродинамическая проницаемость мембраны как совокупности пористых частиц (ячеечная модель) // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. №3. С. 307 - 311.
3. Васин С.И., Рухадзе Ш.Ш., Старов В.М. Влияние пульсаций давления в межмембранном канале на мембранные процессы // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. №3. С. 304 - 308.
4. Васин С.И., Старов В.М. Микрофльтрация суспензии в плоском канале с образованием осадка с неньютоновскими реологическими свойствами // Коллоид. журн. 1998. Т.60. №3. С. 306 - 314.
5. Васин С.И., Филиппов А.Н. Теория фильтрации растворов неэлектролитов через бипористую мембрану с учетом кинетики забивки пор // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. №3. С. 299 - 304.
6. Васин С.И., Филиппов А.Н. Гидродинамическая проницаемость мембраны как совокупности жестких частиц, покрытых пористым слоем (ячеечная модель) // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. №3. С. 305 - 309.
7. Churaev N.V., Holdich R.G., Prokopovich P.P., Starov V.M., Vasin S.I. Reversible adsorption inside pores of ultrafiltration membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. V. 288. P. 205 – 212.
8. Filippov A.N., Vasin S.I., Starov V.M. Mathematical modeling of the hydrodynamic permeability of a membrane built up from porous particles with a permeable shell // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, V. 282-283C. 2006, P. 272 – 278.
9. Vasin S.I., Filippov A.N., Starov V.M. Hydrodynamic permeability of membranes built up by particles covered by porous shells: cell models // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. V. 129. С. 83 - 96.
10. Васин С.И., Филиппов А.Н. Ячеечные модели течений в концентрированных средах, состоящих из жестких непроницаемых цилиндров, покрытых пористым слоем // Колоид. журн. 2009. Т.71. №2. С. 149 - 163.
11. Васин С.И., Филиппов А.Н. Проницаемость сложнопористых сред // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. №1. С. 32 - 46.
12. Васин С.И. Ячеечные модели пористых сред, состоящих из непроницаемых сферических частиц, покрытых неоднородным пористым слоем // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. №3. С. 297 - 304.
13. Васин С.И. Проницаемость сред, состоящих из непроницаемых цилиндров, покрытых неоднородным пористым слоем // Коллоид. журн. 2010. Т.72. №3. С. 304 - 313.
14. Филиппов А.Н., Кононенко Н.А., Васин С.И., Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Черняева М.А. Экспериментальное и теоретическое исследование эффектов асимметрии транспортных свойств модифицированных ультрафильтрационных мембран // Коллоидн. журн. 2010. Т.72. №6. С. 839 -850.

15. Yadav P. K., Tiwari A., Deo S., Filippov A.N., Vasin S.I. Hydrodynamic permeability of membranes built up by spherical particles covered by porous shells: effect of stress jump condition // *Acta Mechanica*. 2010. V. 215. P. 193 –209.
16. Deo S., Filippov A., Tiwari A., Vasin S., Starov V. Hydrodynamic permeability of aggregates of porous particles with an impermeable core // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011. V. 164. P. 21 - 37.
17. Васин С.И., Харитонов Т.В. Обтекание пористой сферической капсулы однородным потоком жидкости // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. №1. С. 20 – 25.
18. Васин С.И., Харитонов Т.В., Филиппов А.Н.. Течение вязкой жидкости в модельной пористой среде с фрактальной структурой // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 2. С. 155 – 163.
19. Васин С.И., Шерышева Е.Е., Филиппов А.Н. Проницаемость среды, образованной цилиндрическими волокнами с фрактальным пористым адслоем // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 2. С. 164 – 172.
20. Васин С.И., Харитонов Т.В. Обтекание капсулированной капли жидкости инородным потоком // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 3. С. 291 - 296.
21. Васин С.И., Филиппов А.Н., Шерышева Е.Е. Ячеечная модель бипористой среды (мембраны) // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 3. С. 297 - 302.
22. Васин С.И., Филиппов А.Н. Разделение водных растворов электролитов на асимметричных мембранах, один из слоев которых заряжен // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 1. С. 15 - 24.
23. Васин С.И. Пористая сферическая капсула в однородном потоке жидкости // *Вестник Нижегородского Университета им. Н.И. Лобачевского*. 2011. №4. Часть 3. С. 675 - 676.