

Биотехнология, бионанотехнология и технология сахаристых продуктов

УДК 628.16.08

Профессор С.И. Лазарев, доцент В.Л. Головашин,
(ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет)
кафедра прикладной геометрии и компьютерной графики. тел (4752) 63-10-19
E-mail: tstu@admin.tstu.ru

профессор К.К. Полянский, доцент О.Ю. Мальцева
(Воронежский государственный университет инженерных технологий)
кафедра биохимии и биотехнологии. тел. (473)255-55-57
E-mail: biotehvsuet@mail.ru

Professor S.I. Lazarev, associate Professor V.L. Golovashin,
(Tambov State Technical University)
Department of applied geometry and computer graphics. phone (4752) 63-10-19
E-mail: tstu@admin.tstu.ru

professor K.K. Polanskii, associate Professor O.Yu. Maltseva
(Voronezh state university of engineering technologies)
Department of biochemistry and biotechnology. phone (473)255-55-57
E-mail: biotehvsuet@mail.ru

Исследование коэффициента задержания в процессе обратноосмотического разделения биологических растворов биохимических производств

An estimate of the detention in the process of reverse osmosis separation biological solutions biochemical industries

Реферат. Задерживаемое мембраной растворенное вещество при обратноосмотическом разделении биологических растворов у поверхности мембраны постепенно накапливается и образует пограничный слой, где его концентрация выше, чем в основном объеме. Повышенная концентрация растворенного вещества в растворе у поверхности мембраны обуславливает отток растворенного вещества от активного слоя мембраны в объем разделяемого раствора. Спустя некоторое время в системе устанавливается стационарное состояние. Конвективный поток растворенного вещества к поверхности мембраны будет уравниваться суммой потоков растворенного вещества через мембрану и от поверхности мембраны в объем раствора, т.е. в случае концентрационной поляризации образуется пограничный диффузионный слой. Установлено, что на концентрационную поляризацию при обратноосмотическом разделении водных биологических растворов биохимических производств оказывает влияние величина потока растворителя и коэффициент массопереноса. Выполненные экспериментальные исследования, позволили охарактеризовать, что с помощью процесса обратного осмоса можно эффективно разделять, очищать и концентрировать промышленные растворы биохимических производств. Данные по коэффициенту задержания позволяют оценить влияния концентрационной поляризации на эффективность обратноосмотического разделения промышленных растворов. В результате проведенной систематизации и оценки экспериментальных данных и зависимостей по коэффициенту задержания выявлено, что с повышением концентрации, коэффициент задержания растворенных веществ снижается. На основе анализа и модификации предложено уравнение для теоретического расчета коэффициента задержания. Теоретическое описание коэффициента задержания точно адекватно рассчитывается модифицированным уравнением Н.В. Чураева, Б.В. Дерягина и В.М. Старова. Получены численные значения эмпирических коэффициентов, позволяют рассчитывать и прогнозировать коэффициенты задержания для аналогичных мембранных процессах разделения промышленных растворов. Приведены значения полученных коэффициентов корреляции. Коэффициенты корреляции уточняют, что коэффициент задержания имеет сильную обратную зависимость от концентрации растворенного вещества, что подтверждает влияние концентрационной поляризации на коэффициент задержания мембран.

© Лазарев С.И., Головашин В.Л.,
Полянский К.К., Мальцева О.Ю., 2015

Summary. Retained on a membrane solute in reverse osmosis separation of biological fluids at the surface of the membrane gradually accumulates and forms a boundary layer, where its concentration is higher than in the bulk. Increased concentration of solute in the solution at the membrane surface causes a diffusive flow of solids from the membrane surface into the bulk solution. After some time in the system it is a stationary state. A convective flow of solute to the membrane surface will be balanced by the sum of the fluxes of solute through the membrane and from the membrane surface into the bulk solution, i.e. in the case of concentration polarization is formed an edge of the diffusion layer. It is established that the concentration-polarization in reverse osmosis separation of the aqueous biological fluids biochemical production is influenced by the flow rate of solvent and the mass transfer coefficient. Experimental study allowed to characterize that by using the process of reverse osmosis can effectively divided, clear, and concentrate industrial solutions biochemical industries. Data at a rate of detention allow to evaluate the influence of concentration polarization on the efficiency of the reverse osmosis separation of industrial solutions. As a result of systematization and evaluation of experimental data and dependencies at a rate of detention found that with increasing the concentration, the rate of detention of solutes decreases. Based on the analysis and modification of the proposed equation for theoretical calculation of detention. Theoretical description of the coefficient detention accurately adequately calculated the modified equation N. V. Churaev, B. V. Deryaguin and V. M. Starov. The numerical values of the empirical coefficients, to calculate and predict the odds of arrest for a similar membrane separation processes industrial solutions. Values obtained correlation coefficients. The correlation coefficients specify that the rate of detention has a strong inverse dependence on the concentration of the dissolved substance, which confirms the influence of concentration polarization on the coefficient detention membranes.

Ключевые слова: биологический раствор, коэффициент задержания, мембрана, пограничный слой, концентрационная поляризация, обратный осмос.

Keywords: biological solution, factor arrest, membrane, boundary layer, concentration polarization, reverse osmosis.

Обратноосмотические процессы при разделении промышленных растворов биохимических производств пропускают растворитель в большей степени, но задерживают растворенное вещество. Задерживаемое мембраной растворенное вещество у поверхности мембраны постепенно накапливается в пограничном слое, где его концентрация возрастает. Повышенная концентрация у поверхности мембраны растворенных веществ повышает отток растворенных веществ от поверхности активного слоя мембраны в объем разделяемого раствора. Спустя некоторое время в системе устанавливается стационарное состояние. Конвективный поток растворенного вещества к поверхности мембраны будет уравновешиваться суммой потоков растворенного вещества через мембрану и от поверхности мембраны в объем раствора, т.е. в случае концентрационной поляризации образуется пограничный диффузионный слой. На концентрационную поляризацию при обратноосмотическом разделении биологических растворов биохимических производств оказывает влияние величина потока растворителя (J) и коэффициент массопереноса (k). Коэффициент массопереноса (k) зависит от гидродинамики потока в мембранном канале и связан числом Шервуда уравнением [1,2]:

$$S_h = \frac{k \cdot d_h}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c, \quad (1)$$

где Re – число Рейнольдса; Sc – число Шмидта; a , b и c – компоненты.

Вид течения раствора в мембранном канале ламинарный или турбулентный определяется числом Re . Переход от ламинарного к турбулентному в мембранном канале происходит

при числе Рейнольдса равным примерно 2000 и описывается следующим уравнением.

$$Re = \frac{d_h \cdot v}{V} = \frac{\rho v d_h}{\eta} \quad (2)$$

Число Шмидта:

$$Sc = \frac{V}{D} \quad (3)$$

где V – динамическая вязкость; d_h – гидродинамический диаметр; v – скорость течения раствора в мембранном канале; D – коэффициент диффузии.

Кроме увеличения скорости течения раствора, осуществляют пульсацию потока. Коэффициент массопереноса в основном зависит от коэффициента диффузии и скорости течения раствора в мембранном канале. Так коэффициент диффузии растворенных веществ можно увеличить повышением температуры, а также увеличением скорости течения раствора вдоль мембраны или за счет изменения формы и размеров модуля, уменьшая длину модуля и увеличивая гидродинамический диаметр. Особенно сильно действует концентрационная поляризация при обратноосмотическом разделении водных растворов спиртовых производств, поскольку большая величина потока растворителя (J), а коэффициент массопереноса очень маленький (k). Так как в процессе обратноосмотического разделения, коэффициент диффузии растворенных высокомолекулярных веществ и коллоиднообразующих веществ низкий [1-2].

Целью данной работы было исследовать влияния концентрации исходного раствора на коэффициент задержания процесса обратноосмотического разделения биологических растворов биохимических производств.

При оценке экспериментальных данных по коэффициенту задержания от концентрации растворенных веществ для исследуемых типов мембран приведенных на рисунках 1-3, следует учитывать изменения обрабатываемого раствора в результате выделения растворителя. Значительная часть экспериментальных исследований по коэффициенту задержания растворенных веществ полупроницаемыми мембранами выполнена в результате, когда извлекался растворитель из раствора в незначительном объеме. В практическом случае обычно желательно выделить, возможно, большее количество воды, например, сконцентрировать раствор до возможно больших концентраций, чтобы реальнее оценить влияние концентрационной поляризации. Выделение воды ограничивается одной из трех причин: 1) высокой концентрацией растворенных веществ, при котором дальнейшее концентрирование (из-за уплотнения мембран, недостатков оборудования, больших расходов электроэнергии) становится невозможным; 2) сильное засорение мембран в результате концентрационной поляризации или адсорбции коллоидных частиц из раствора; 3) невысокий величинной коэффициента задержания мембран [4-6]. Очевидно, чтобы процесс можно было считать эффективным, задерживание определенных фракций должно с большим избытком превышать выделение (отходы) этих фракций. При сравнении системы обратного осмоса с другими мембранными методами разделения или очистки следует использовать значения коэффициента задержания, полученного при соответствующих средних концентрациях обрабатываемого раствора и ретентата. В большинстве случаев применения в первую очередь принимаются во внимание экономические факторы [7].

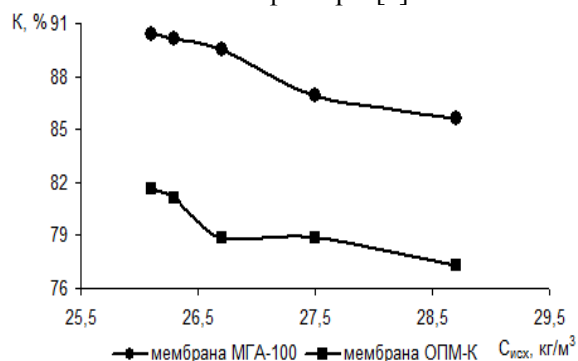


Рисунок 1. Зависимость коэффициента задержания обратного осмотического разделения водных растворов производства спирта из зернового сырья от исходной концентрации растворенных веществ на мембранах МГА-100 и ОПМ-К ($\Delta P=4,0$ МПа, $t=20^\circ\text{C}$, $W=0,25$ м/с)

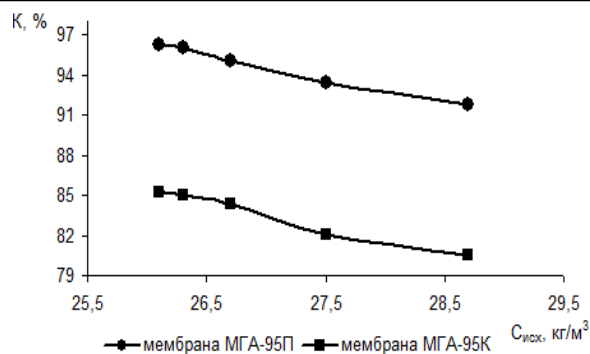


Рисунок 2. Зависимость коэффициента задержания обратного осмотического разделения водных растворов производства спирта из зернового сырья от исходной концентрации растворенных веществ на мембранах МГА-95П и МГА-95К ($\Delta P=4,0$ МПа, $t=20^\circ\text{C}$, $W=0,25$ м/с)

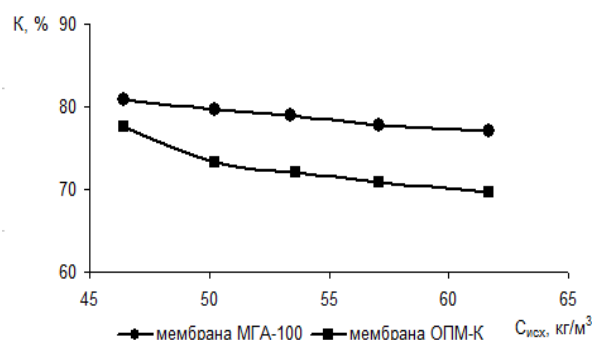


Рисунок 3. Зависимость коэффициента задержания мембран МГА-100 и ОПМ-К от исходной концентрации растворенных веществ в водных растворах производства спирта и дрожжей из свеклосахарной мелассы

Коэффициент задержания является важной характеристикой обратного осмотического процесса разделения растворов. Оценим характер влияния концентрации растворенных веществ на коэффициент задержания с теоретической точки зрения (рисунки 1-3). Из полученных экспериментальных данных наблюдается, что повышение концентрации растворенного вещества влечет к повышению нелинейной зависимости коэффициента задержания по всем видам исследуемых полупроницаемых обратного осмотических мембран (в экспериментально исследуемом интервале). Эту зависимость можно объяснить следующей гипотезой: растворенные вещества с начальной концентрацией адсорбируются на поверхности пор и аморфной части мембран, дальнейшее увеличение концентрации приводит к более плотному объемному заполнению пор мембран растворенными веществами, причем не исключено в какой-то мере блокирование пор. Также, дальнейшее увеличение концентрации растворенных веществ приводит раствор в более упорядоченное состояние, то есть образуются молекулярные агрегаты и другие более сложные

пространственные структуры, состоящие из молекул и ионов, а возможно и из молекул структурированной воды, как в примембранном слое, так и в поровом пространстве мембраны, что влечет за собой повышение коэффициента задержания обратноосмотической мембраной. Если идет дальнейшее повышение концентрации растворенных веществ, то это влечет повышение количества переносимого растворенного вещества через мембрану, что, следовательно, снижает коэффициент задержания.

На коэффициент задержания влияет и физическая природа полупроницаемой мембраны. В каждом конкретном случае его значения несколько выше, на одной из мембран выше по сравнению с другой. Это связано с различным видом физического взаимодействия растворенного вещества с активным слоем и разной пористой структурой активного слоя этих мембран [8-10].

Математическое выражение, описывающее коэффициент задержания получено на основе дифференциальных уравнений конвективной диффузии и неразрывности потока, и является интегральной величиной зависящей от многих факторов: концентрации исходного раствора, температуры раствора, рабочего давления, материала мембраны, гидродинамической обстановки в канале и над мембраной, и ряда других. Теоретический учет всех параметров влияющих на коэффициент задержания в настоящее время является практически невозможным, поэтому при расчетах используют ряд поправочных коэффициентов. В результате анализа проведенных экспериментальных исследований было принято решение использовать для теоретического расчета коэффициента задержания математическое уравнение Дерягина Б.В., Чураева Н.В., Старова В.М. и Мартынова Г.А. [14].

$$k = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{\nu \cdot h}{D_m}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{\nu \cdot \delta}{D_0}\right)} \quad (4)$$

где D_0 , D_m - коэффициенты молекулярной диффузии растворенного вещества как в свободном объеме, так и в мембране, на которые влияет исходная концентрации растворенного вещества и температуры исследуемого раствора.

Коэффициент молекулярно диффузии в мембране растворного вещества рассчитывали как:

$$D_m = k_\delta \cdot D_0 \quad (5)$$

где k_δ - коэффициент распределения растворенного вещества между мембранной и растворителем:

$$k_\delta = 1/\gamma \quad (6)$$

вычисляется при проведении экспериментальных исследований сорбционных свойств обратноосмотических мембран.

В результате проведенных преобразований для наших исследуемых биологических растворов формула (4) примет следующий вид:

$$k = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 \cdot C^n} - 1 \right) [1 - \exp(-G \cdot k_2)] \cdot \exp(-G \cdot k_3)} \quad (7)$$

где: k_1 , k_2 , k_3 , n - эмпирические коэффициенты, зависящие от вида мембраны и типа исследуемого раствора.

В результате эмпирической обработки полученных экспериментальных данных были определены конкретные значения величин эмпирических коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 , n для обратноосмотических мембран и растворенных веществ, находящихся в исследованных биологических растворах (таблица 1).

Т а б л и ц а 1
Значения величин эмпирических коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 , n приведенных в уравнении (2.4)

Раствор	Мембрана	k_1	n	k_2	k_3
Производство спирта из зернового сырья	МГА-100	0,035	1,76	0,04	-0,9
	ОПМ-К	0,665	0,21	0,99	-0,15
Производство спирта и дрожжей из мелассы	МГА-100	141,4	0,67	0,0006	-0,336
	ОПМ-К	209,3	0,58	0,13	0,31

Проведенный сравнительный анализ полученных экспериментальных и расчетных значений по коэффициентам задержания на обратноосмотических мембранах показало приемлемый результат. Расхождение между значениями по коэффициенту задержания лежит в пределах $\pm 10\%$.⁽⁴⁾

Для оценки влияния параметров процесса на коэффициент задержания по методике, изложенной в приложении были рассчитаны коэффициенты корреляции [11-12] коэффициента задержания от концентрации исходного раствора, полученные значения приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что коэффициент задержания имеет сильную обратную зависимость от концентрации растворенного вещества, что подтверждает влияние концентрационной поляризации на коэффициент задержания мембран.

Т а б л и ц а 2

Значения коэффициентов корреляции
от концентрации

Вид растворенного вещества	Тип мембраны	Коэффициент корреляции
Производство спирта из зернового сырья	МГА-100	-0,979
	ОПМ-К	-0,916
Производство спирта и дрожжей из мелассы	МГА-100	-0,995
	ОПМ-К	-0,944

В заключение проведенных экспериментальных исследований по обратноосмотическому разделению биологических растворов биохимических производств можно сделать следующие выводы:

1. Полученные экспериментальные данные, позволяют констатировать, что с помощью процесса обратного осмоса можно эффективно

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мулдер М., Япольский С.И., Дубяга В.П. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
- 2 Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛипринт, 2007. 208 с.
- 3 Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232с.
- 4 Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
- 5 Терпугов Г.В. Очистка сточных вод технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 96 с.
- 6 Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Сорковский Образовательный Журнал. 1999. № 9. С. 27–32.
- 7 Baker R.W. Membrane technology and applications. H.: WILEY, 2004. 538 p.
- 8 Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes // Membrane Science and Technology. 2003. V. 9. P. 360.
- 9 Pabby A. K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. CRC, 2008. 316 p.
- 10 Drioli E., Criscuoli A., Curcio E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities // Membrane Science and Technology. 2005. V. 11. P. 316.
- 11 Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1988. 552 с.
- 12 Власов В.К., Королев Л.Н., Сотников А.Н. Элементы информатики. М.: Наука, 1988. 320 с.

разделять, очищать и концентрировать биологические растворы биохимических производств. Данные по коэффициенту задержания позволяют охарактеризовать влияния концентрационной поляризации на эффективность обратноосмотического разделения промышленных растворов.

2. На основе анализа и модифицирования предложено уравнение для теоретического расчета коэффициента задержания. Получены численные значения эмпирических коэффициентов, позволяют теоретически рассчитывать и прогнозировать коэффициенты задержания в аналогичных мембранных процессах разделения промышленных растворов. Приведены значения коэффициентов корреляции для характеристики коэффициентов задержания при обратноосмотическом разделения промышленных растворов биохимических производств.

REFERENCES

- 1 Mulder M., Yapolskii S.I., Dubyaga V.P. Vvedenie v membrannuyu technologiiy [Introduction to the membrane technology]. Moscow, Mir, 1999. 513 pp. (In Russ.).
- 2 Svitsov A.A. Vvedenie v membrannuyu technologiiy [Introduction to the membrane technology]. Moscow, DeLiprint, 2007. 208 pp. (In Russ.).
- 3 Dubyaga V.P., Perepechkin L.P., Katalevskii E.E. Polimernye membrany [Polymeric membranes]. Moscow, Khimiya, 1981. 232c. (In Russ.).
- 4 Dytnerskii Yu.I. Obratnyi osmos [Reverse osmosis and ultrafiltration]. Moscow, Khimiya, 1978. 352 pp. (In Russ.).
- 5 Terpugov G.V. Ochistka stochnykh vod [Wastewater treatment process fluids companies using inorganic membranes]. Moscow, MITKhT, 2000. 96 p. (In Russ.).
- 6 Shaposhnik V.A. Membrane methods of separation of mixtures. *Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal*. [Soros Educational Journal], 1999, no. 9, pp. 27-32. (In Russ.).
- 7 Baker R.W. Membrane technology and applications. WILEY, 2004. 538 p.
- 8 Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes. Membrane Science and Technology, 2003, vol. 9, pp. 360.
- 9 Pabby A. K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. CRC, 2008. 316 p.
- 10 Drioli E., Criscuoli A., Curcio E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities. Membrane Science and Technology, 2005, vol. 11, pp. 316.
- 11 Vasil'ev F.P. Chislennyye metody resheniya [Numerical methods for solving extreme problems]. Moscow, Nauka, 1988. 552 p. (In Russ.).
- 12 Vlasov V.K., Korolev L.N., Sotnikov A.N. Elementy informatiki [Elements of computer science]. Moscow, Nauka, 1988. 320 p. (In Russ.).