УДК 66.067.17-986
DOI <https://doi.org/10.32838/TNU-2663-5941/2020.3-2/03>

Мовчанюк О.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Гомеля М.Д.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ПРОДУКТИВНІСТЬ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН В УМОВАХ ЗМІНИ ТИСКУ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Досліджено вплив робочого тиску в діапазоні 0,2–1,0 МПа, за температури 17°C на швидкість трансмембранного потоку в послідовних циклах навантаження-розвантаження нових целюлозних ультрафільтраційних мембран під час фільтрування дистильованої води в установці з транзитним потоком. Мембрани були виготовлені із водної суспензії хвойної вибіленої сульфатної целюлози та гідрофобізуючої суміші, витрата якої становила 10% від абсолютно сухого волокна.

Було проведено три випробування, кожне з яких відрізнялось максимальним значенням тиску (0,6; 0,8; 1,0 МПа). В межах кожного випробування було проведено три цикли навантаження-розвантаження. Тиск спочатку поступово збільшували (прямий хід), а після досягнення максимального значення знижували (зворотний хід). У першому і другому циклах здійснювалося часткове розвантаження (до 0,2 МПа).

Визначено особливості залежностей між робочим тиском і швидкістю трансмембранного потоку при частковому розвантаженні раніше навантаженого зразка мембрани і наступним новим навантаженням до тієї ж величини. Встановлено, що мембрани є в'язкоеластичними, а отримані деформації їх структури під дією тиску – переважно незворотними, в результаті чого знижується продуктивність мембран. Криві навантаження-розвантаження утворюють петлю гістерезису, що є ознакою пластичних властивостей мембран. Петля гістерезису кожного наступного циклу є нижчою за попередню, що свідчить про переважну незворотність деформацій структури мембрани. У першому циклі кожного випробування площа петлі гістерезису є найбільшою, що означає більшу усадку мембрани під дією тиску на початку її експлуатації. В третьому циклі площа петлі була найменшою. У разі збільшення значення максимального тиску зростає відносне зниження швидкості трансмембранного потоку на кожному наступному циклі порівняно з першим. Найбільш суттєвим є вплив на продуктивність за тиску 0,8 і 1,0 МПа. За результатами досліджень отримано математичні моделі.

Отримані результати допоможуть визначити область використання мембран та умови їх експлуатації, а також цілеспрямовано змінювати їх структуру для забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: целюлозна мембрана, ультрафільтрація, робочий тиск, швидкість трансмембранного потоку, петля гістерезису, структура мембрани, усадка.

Постановка проблеми. Сучасні мембранні процеси є високоселективними, енергетично низьковитратними, простими з погляду апаратурного оформлення, не мають негативних впливів на навколишнє середовище. Найбільш використовуваними є баромембранні процеси, рушійною силою яких є різниця тисків [1, с. 65–67].

Найбільш важливими характеристиками напівпроникних пористих мембран є загальна пористість і радіус пор, які визначають їх продуктивність і селективність. Для отримання цих характеристик застосовуються різні теоретичні методи, проте всі вони дають лише приблизну

картину, що іноді значно відрізняється від реальної [1, с. 73]. Тому дослідження роботи мембран експериментальними методами є важливим складником їх тестування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Теоретично об'ємний потік, що проходить крізь ультрафільтраційну мембрану, є прямо пропорційним до тиску, що прикладається. Константа проникності включає в себе всі види структурних факторів. Для ультрафільтраційних мембран величина константи проникності складає близько 0,1 м³ / (м² добу бар) для щільних і близько 10 м³ / (м² добу бар) для більш відкритих мембран [2, с. 293].

Однак реальні показники процесу відрізняються від теоретичних навіть у разі ультрафільтрації розчинників і досить розбавлених розчинів. Річ у тім, що в робочому стані, коли мембрани піддаються впливу тиску, процес фільтрації супроводжується ефектом «усадки» мембран, в результаті якого їх проникність знижується [3, с. 86–87; 4, с. 1035; 5, с. 12; 6]. На це також накладається ефект взаємодії розчинника з матеріалом мембрани. Таких складностей можна значною мірою уникнути в результаті підбору відповідних умов їх роботи, однак повністю виключити можливість їх прояву вдасться не завжди. Разом з тим, використовуючи такий прийом, як підвищення тиску, можна деякою мірою незворотною чином міняти первісну структуру пластичних мембран і як наслідок цього – частково їх основні властивості [3, с. 86–87].

Сучасні уявлення, що лежать в основі капілярно-фільтраційної моделі механізму напівпроникності, дозволяють зробити висновок про можливість отримання пористих селективних мембран для ультрафільтрації практично з будь-якого ліофільного матеріалу. Найбільше застосування отримали полімерні мембрани [7, с. 47–48].

У результаті дії високого тиску на полімерний матеріал спостерігаються значні остаточні деформації. Такі властивості полімерів називають в'язкоеластичними. Дослідження показали, що в'язкоеластичні властивості характерні і для ацетатцелюлозних мембран: у разі зняття тиску мембрана не повертається у вихідне становище. Усадка структури мембрани з плином часу, що особливо помітно в перші часи роботи, знижує її проникність і підвищує селективність. Через добу після зняття тиску характеристики мембрани не відновлюються до вихідних [7, с. 177].

Аналіз отриманих даних автора [7, с. 177] показав, що як критерій, що характеризує в'язкоеластичні властивості мембрани, а відтак і строк її служби, можна прийняти площу петлі гістерезису, що описується кривою залежності швидкості трансмембранного потоку від робочого тиску за послідовного збільшення тиску від нуля до деякого значення, а потім зміни тиску у зворотній послідовності.

Петлі гістерезису є емпіричними залежностями, які відображають реакцію матеріалу мембрани на зовнішні силові впливи і в цьому відношенні мають феноменологічний характер. Петлі гістерезису прийнято вважати природною властивістю реагування матеріалу на змінні за величиною зовнішні навантаження. Утворюються петлі гістерезису під час

досягнення рівня напружень, за яких відбуваються пластичні деформації [8, с. 1].

Петлі гістерезису для мембран з більш жорсткою структурою мають менші площі. Для таких мембран характерна більш висока стійкість у роботі. Більші площі петель гістерезису свідчать про швидке зниження проникності мембрани [7, с. 178].

Усадка мембрани може бути зворотною і незворотною. Незворотність усадки зумовлена змінами макроскопічної структури мембрани [9, с. 265]. Оборотноість усадки пов'язана з процесами, що протікають на всіх рівнях організації структурних мембран, а також з відповідною зміною стану розчинника в порах.

Кількість води, що відрізняється за властивостями і зазвичай називається зв'язаною, визначається хімічною природою мембранного матеріалу і, що не менш важливо, зовнішніми чинниками (тиском і температурою). Тому підвищення тиску сприяє збільшенню частки зв'язаної води, що характеризується більш високою в'язкістю. Це також призводить до того, що навіть за відсутності ефектів усадки структури мембрани може знижуватися її проникність [3, с. 167].

Дослідження [3, с. 167–168] роботи ультрафільтраційних ацетатцелюлозних мембран УАМ-100, УАМ-150, УАМ-200, УАМ-300 і УАМ-500 показали, що із підвищенням тиску різко знижується коефіцієнт гідравлічної проникності води, що свідчить про усадку структури мембрани. Автори дійшли висновку, що виявлене істотне зменшення загальної пористості і товщини цих анізотропних мембран зумовлено ущільненням крупнопористого підтримувального шару. Часткова незворотність утворених деформацій, а також зміна складу води в порах мембрани і призвели до суттєвого зниження проникності мембран.

За рівного середнього радіусу пор мембрана, що має більшу пористість, характеризується відповідно більшим коефіцієнтом гідравлічної проникності. Малоімовірно, щоб довжина пор при цьому зменшувалася, тому можна вважати, що під час усадки мембрани пори стають більш звивистими. Слід зазначити, що у разі найбільш тонкопористих мембран коефіцієнт гідравлічної проникності води зменшується приблизно в стільки ж разів, у скільки загальна пористість, а у крупнопористих мембран зниження цього коефіцієнта є більшим [3, с. 167–168].

Крім того, під час обробки ультрафільтраційних мембран дуже високими тисками можуть з'являтися мікротріщини в активному шарі, що сприяє різкому погіршенню їх напівпроникних властивостей [3, с. 168].

Аналіз раніше проведених досліджень демонструє суттєвий вплив робочого тиску на структуру полімерних мембран і, як результат, – на їх продуктивність. Але залежно від матеріалу і способу виготовлення мембран ступінь цього впливу може бути різним. Отже, оцінювати ступінь зміни структури мембрани під дією тиску необхідно для всіх мембран, що виготовлені з нових матеріалів або новими способами. Це надалі дозволить визначити сферу використання мембран та умови їх експлуатації, цілеспрямовано змінювати структуру мембран задля досягнення необхідних експлуатаційних характеристик, а врешті-решт – забезпечити оптимальні параметри роботи баромембранної установки.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження впливу змінного робочого тиску у послідовних циклах навантаження-розвантаження на швидкість трансмембранного потоку нових целюлозних ультрафільтраційних мембран під час фільтрування дистильованої води.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження було виготовлено лабораторні зразки целюлозних мембран, масою 1 м^2 80 г, за методикою [10, 11]. Композиція матеріалу мембрани складалася з хвойної вибіленої сульфатної целюлози та гідрофобізуючої суміші LPM–1,7/2, витрата якої становила 10% від абсолютно сухого волокна.

Дослідження проводили на установці з транзитним потоком за температури 17°C . Зміна тиску відбувалася в діапазоні від 0 до 1,0 МПа. Було проведено три випробування, кожне з яких відрізнялось максимальним значенням тиску (0,6; 0,8; 1,0 МПа). В межах кожного випробування було проведено три цикли навантаження-розвантаження. Тиск спочатку поступово збільшували (прямий хід), а після досягнення максимального значення тиску – знижували (зворотний хід).

У першому і другому циклах здійснювалося часткове розвантаження (до 0,2 МПа). Через кожні 0,2 МПа (0,1 МПа для випробування з максимальним тиском 0,6 МПа) фіксували об'єм перміату, що був отриманий за 10 хв, і розраховували швидкість трансмембранного потоку. Результати досліджень представлено на рис. 1.

Під час дослідження відразу стало зрозуміло, що виготовлені ультрафільтраційні мембрани не є пружними, і процес їх стиснення є переважно незворотним. Попри тривалість циклу та максимальне значення тиску у циклі, швидкість трансмембранного потоку з кожним наступним циклом зменшується, що можна пояснити зменшенням розміру пор мембрани під дією тиску та її загальної пористості. Відносне зниження питомої продуктивності за максимального робочого тиску з кожним циклом навантаження-розвантаження для всіх проведених випробувань наведено у таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що найбільше зниження швидкості трансмембранного потоку (56,7%) відбувається в III-му циклі навантаження за тиску 1,0 МПа.

У підсумку можна сказати, що в результаті проведених досліджень було встановлено наступне.

1. У разі випробування в умовах напруженого стану (на стиснення) навантаження целюлозних мембран в першому циклі характеризується залежністю між робочим тиском p процесу ультрафільтрації і швидкістю трансмембранного потоку $\gamma_1 = f_1(p)$, яка в дослідженому діапазоні тиску не є лінійною. Розвантаження мембран визначається новою функцією $\gamma_2 = f_2(p)$, яка також є нелінійною і не збігається з функцією $\gamma_1 = f_1(p)$.

2. Під час повторного циклу нова гілка навантаження не збігається з попередньою гілкою розвантаження, залежність між робочим тиском і швидкістю трансмембранного потоку знову визначається новою функцією $\gamma_3 = f_3(p)$.

Таблиця 1

Відносне зниження швидкості трансмембранного потоку

Максимальне значення тиску у циклі, МПа	Номер циклу	Питома продуктивність за максимального тиску, $(\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})) \cdot 10^2$	Відносне зниження питомої продуктивності за максимального тиску, %
1,0	I	22,4	–
	II	13,4	40,2
	III	9,7	56,7
0,8	I	18,4	–
	II	12,6	31,5
	III	9,7	47,3
0,6	I	17,3	–
	II	14,8	14,5
	III	13,0	24,9

Рис. 1. Залежність швидкості трансмембранного потоку від робочого тиску за максимального значення тиску 1,0 (а), 0,8 (б), 0,6 (в) МПа

3. Утворений гілками навантаження-розвантаження криволінійний сегмент утворює так звану петлю гістерезису [8, с. 1], що є ознакою в'язкоеластичних властивостей матеріалу мембран.

4. Петля гістерезису кожного наступного циклу є нижчою за попередню, що свідчить про переважну незворотність деформацій структури мембрани. При цьому деформації піддається, ймовірно, саме макроструктура мембрани.

5. У першому циклі кожного випробування площа петлі гістерезису є найбільшою, що означає більшу усадку мембрани під дією тиску на початку експлуатації мембрани. В третьому циклі площа петлі була найменшою.

6. За збільшення значення максимального тиску випробування зростає відносне зниження швидкості трансмембранного потоку на кожному наступному циклі порівняно з першим. За того

ж значення тиску швидкість трансмембранного потоку в кожному наступному циклі знижується, що свідчить про суттєву усадку мембрани.

Висновки. Таким чином, досліджені целюлозні мембрани виявилися в'язкоеластичними, а деформації їх структури під дією робочого тиску – переважно незворотними, в результаті чого знижується проникність мембран. Найбільш суттєвий вплив робочого тиску на продуктивність мембран зафіксовано для максимальних його значень. За тиску 1,0 МПа на третьому циклі навантаження швидкість трансмембранного потоку знижується на 56,7%.

Подальші дослідження планується провести у напрямку вивчення впливу постійного тиску на продуктивність мембран впродовж тривалого часу, з визначенням періоду стабілізації їх експлуатаційних характеристик.

Список літератури:

1. Колзунова Л.Г. Баромембранные процессы разделения: задачи и проблемы. *Вестник ДВО РАН*. 2006. № 5. С. 65–76.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Москва : Мир. 1999. 513 с.
3. Брык М.Т., Цапук Е.А. Ультрафильтрация. Киев : Наукова думка, 1989. 288 с.
4. R. Ramli, N. Bolong. Effects of pressure and temperature on ultrafiltration hollow fiber membrane in mobile water treatment system. *Journal of Engineering Science and Technology*. 2016. Vol. 11. № 7. P. 1031–1040.

5. Босак В. З., Бурбан А. Ф., Вакулюк П. В., Стадний І. А., Сіжук О. В. Формування ультрафільтраційних полісульфонових мембран та дослідження їхніх властивостей. 2006. *Магістеріум*. Вип. 24. Хімічні науки. С 9–13.
6. Kitpati, S. Pilot scale experimental investigation of membrane filtration for water and wastewater reuse. Asian Institute of Technology. 2001.
7. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. Москва : Химия, 1978. 352 с.
8. Мороз А.И., Репников Л.Н. Анализ причин образования петель гистерезиса. 2002. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-prichin-obrazovaniya-petel-gistereza/viewer> (Дата звернення: 14.05.2020).
9. Хванг С.Т., Каммеймейер К. Мембранные процессы разделения. Москва : Химия, 1981. 463 с.
10. Гомеля М.Д., Мовчанюк О.М. Фільтрувальний матеріал для баромембранного очищення води. Вісник НТУУ «КПІ». Серія "Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження". 2014. № 1(12). С. 45–51.
11. Мовчанюк О.М., Гомеля М.Д., Рябчук І.В. Вологоміцний фільтрувальний матеріал : пат. 106564 Україна : МПК (2016.01) B01D 39/00, D21H 27/08 (2006/01), D21H 27/28 (2006/01). № u201511620 ; заявл. 24.11.2015., опубл. 25.04.2016, Бюл. № 8.

Movchaniuk O.M., Gomelya N.D. PERFORMANCE OF CELLULOSE MEMBRANES IN THE CONDITIONS OF CHANGE OF ULTRAFILTRATION PRESSURE

The influence of the working pressure in the range of 0.2–1.0 MPa, at a temperature of 17°C, on the transmembrane flow rate in successive loading and unloading cycles of new cellulose ultrafiltration membranes during the filtration of distilled water in a transit flow installation was studied. The membranes were made of an aqueous suspension of coniferous bleached sulphate cellulose and a water-repellent mixture, the consumption of which was 10% of the completely dry fiber.

Three tests were performed, each of which differed in the maximum value of pressure (0.6; 0.8; 1.0 MPa). Three load-unload cycles were performed within each test. The pressure was first gradually increased (forward stroke), and after reaching the maximum value was reduced (reverse stroke). In the first and second cycles, partial unloading (up to 0.2 MPa) was performed.

The peculiarities of the dependences between the working pressure and the transmembrane flow rate at partial unloading of the previously loaded membrane sample and the subsequent new load up to the same value are determined. Membranes have been found to be viscoelastic, and the resulting deformations of their structure under pressure are mostly irreversible, resulting in reduced membrane performance. The load-unload curves form a hysteresis loop, which is a sign of the plastic properties of the membranes. The hysteresis loop of each subsequent cycle is lower than the previous one, which indicates the predominant irreversibility of deformations of the membrane structure. In the first cycle of each test, the area of the hysteresis loop is the largest, which means more shrinkage of the membrane under the action of pressure at the beginning of its operation. In the third cycle, the area of the loop was the smallest. As the value of the maximum pressure increases, the relative decrease in the transmembrane flow rate increases with each subsequent cycle compared to the first. The most significant is the effect on performance at pressures of 0.8 and 1.0 MPa. According to the research results, mathematical models are obtained.

The obtained results will help to determine the area of use of membranes and conditions of their operation, as well as purposefully change their structure to ensure the required performance characteristics.

Key words: cellulose membrane, ultrafiltration, working pressure, transmembrane flow rate, hysteresis loop, membrane structure, shrinkage.