

Описание кинетики процесса мембранный очистки использованых рассолов

А.М.БРАЖНИКОВ, Б.В.ЩЕРБИНА, С.В.КАРПЫЧЕВ, Л.В.КАЛМЫКОВА, Н.В.МАКАРОВ

Московский технологический институт мясной и молочной промышленности, Москва, СССР

Е.Ф.ОРЕШКИН

Всесоюзный научно-исследовательский институт мясной промышленности, Москва, СССР.

Приведено математическое описание кинетики процесса мембранный очистки использованых рассолов после посола мясопродуктов. На основании полученных зависимостей дан анализ влияния параметров разделяемой системы на ход процесса с учетом явления уплотнения мембраны.

Description of the kinetics of the membrane purification of used brines

The kinetics of the membrane purification of used brines after meats curing is mathematically described. The analysis of the process as related to the parametres of the system being separated is given with account of the phenomenon of membrane packing.

В предыдущих сообщениях была показана целесообразность многократного использования рассолов. Однако при посоле происходит развитие различных форм микроорганизмов таких, как гнилостные и болезнетворные бактерии. Поэтому непосредственное многократное использование рассолов невозможно. По этой причине в большинстве случаев использованный рассол сливается в канализационную систему. В результате происходят потери воды, органических и минеральных компонентов, а также повышается агрессивность стоков по отношению к металлическому очистному оборудованию и окружающей среде, а наличие в рассоле поваренной соли затрудняет биологическую очистку сточных вод мясоперерабатывающих предприятий. В технологии посола различных продуктов предусматриваются мероприятия по очистке и регенерации использованных рассолов с целью их повторного применения в основном технологическом цикле путем как правило тепловой обработки или фильтрацией на фильтрах Зейтц. Однако широкого распространения эти методы не получили в силу большой энергоемкости процессов в первом случае и невозможности достижения гарантированной стерильности рассола во втором. В работах [6, 7, 8] была рассмотрена возможность регенерации использованных рассолов с помощью мембранных технологий и разработаны рекомендации по технологическим параметрам ведения процесса. В результате опытно-экспериментальных исследований был разработан способ регенерации рассола после посола мясопродуктов с помощью мембран серии УАМ [7]. Однако, следует отметить, что режимы, при которых осуществляются процессы мембранных очистки рассолов получены в основном на основании эмпирических данных, поэтому нет оснований считать их оптимальными, а отсутствие аналитического описания процессов мембранных очистки рассолов отрицательно сказывается на качестве проектно-конструкторских работ. В связи с этим нами предлагается математическое описание кинетики процесса мембранных очистки использованных рассолов. По опытным данным работы [6] были получены зависимости проницаемости мембранны УАМ-200 по использованному рассолу от времени для различных скоростей разделяемой смеси в надмембранный зоне. Эксперименты проводились на ultraфильтрационной ячейке с мешалкой (Рис I) при давлении в надмембранный зоне аппарата 0,4 МПа. Эти зависимости представлены на рис. 2. Из графика видно, что в первые часы работы мембранных аппаратов ее производительность снижается наиболее быстро, а сама зависимость производительности от времени имеет нелинейный характер. Это явление может быть объяснено в основном "усадкой" и "засорением" мембранны [1, 5], так как снижение производительности мембранны со временем невозможно объяснить только наличием слоя концентрационной поляризации у поверхности мембранны. Если рассматривать использованный рассол как малоконцентрированную белковую супензию, можно предположить, что гидродинамические условия в надмембранный зоне такие, что при достаточно больших числах Re слой концентрационной поляризации, образующийся вблизи поверхности мембранны почти полностью "снимается" потоком разделяемой системы, и основное влияние на ход процесса в первые часы работы оказывают "усадка" и "засорение" мембранны. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что для образования слоя концентрационной поляризации требуется определенное время [2, 3], поэтому в первые часы работы мембранных аппаратов,

то есть во время снижения его производительности наибольшими темпами, концентрационная поляризация не оказывает существенного влияния на ход процесса. Процесс засорения мембранны может быть с достаточной строгостью описан моделью, предложенной в работе [4] для случая течения бинарных жидкоких систем в пористой среде. Предполагая, что скорость изменения коэффициента фильтрации k пропорциональна разности между его текущим и установленным значениями, можно записать:

$$\frac{dk}{dt} = - \frac{k - k_1}{T}; \quad (1)$$

где $R = R^2 f / 8\mu$ —коэффициент фильтрации; k_1 —установившееся значение коэффициента фильтрации; t —время; T —константа; f —пористость мембранны; μ —вязкость фильтрата; R —радиус пор мембранны. Уравнение (1) дополняется условием неразрывности движения жидкости через поры:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 0; \quad (2)$$

где x —координата в направлении движения фильтрата; p —давление в надмембранный зоне аппарата. Совместное решение уравнений (1) и (2) при начальных и граничных условиях:

$$\begin{cases} p(0,t) = p_0 = 0; & k(x,0) = k_0 = \frac{R^2 f_0}{8\mu}; \\ p(l,t) = p > 0; & k(x,\infty) = k_1 = 0; \end{cases} \quad (3)$$

имеет вид:

$$k(t) = \frac{R^2 f_0}{8\mu} e^{-\frac{t}{T}}; \quad (4)$$

где l —толщина полупроницаемой мембранны. Уравнение (4) описывает процесс "засорения" жестких мембран коллоидными частицами дисперсной фазы, размеры которых близки к размерам пор мембранны. Величина T , входящая в уравнение (4) может быть определена из следующих соображений. Предположим, что поток частиц, "забивающих" поры мембранны, стационарен, то есть λ —интенсивность поступления коллоидных частиц, засоряющих мембранны, —величина постоянная ($d\lambda/dt = 0$). Пусть в момент времени $t = 0$ число пор в мембранны равнялось n_0 . Тогда в момент времени t/λ число пор мембранны уменьшится на единицу и станет равным $(n_0 - 1)$, при этом чем меньше свободных пор в мембранны, тем меньше вероятность засорения следующей по счету поры. Таким образом скорость "засорения" мембранны пропорциональна числу свободных пор, а величина T может быть определена как отношение начального числа пор n_0 к интенсивности потока частиц λ , "засоряющих" мембранны.

$$T = \frac{n_0}{\lambda}; \quad (5)$$

Очевидно, что $n_o = f_o S / \kappa R_o^2$, где f_o - пористость мембраны; S - ее поверхность; R_o - радиус пор. Аналогично $\lambda = \beta C_k Q S$, где β - коэффициент пропорциональности; C_k - счетная концентрация коллоидных частиц, "засоряющих" мембрану, Q - скорость ультрафильтрации. Таким образом

$$T = \frac{f_o \mu}{\pi R_o^2 \beta C_k G(p,t) p} ; \quad (6)$$

где $G(p,t)$ - геометрический фактор мембраны; p - давление в надмембранный зоне; μ - вязкость фильтрата; t - время. Чтобы получить зависимость проницаемости от времени для мембран, подверженных "усадке" и "уплотнению" за счет действия рабочего давления, необходимо в уравнение (4) ввести корректирующий множитель, учитывающий влияние этих явлений на ход процесса. При этом необходимо отметить, что достаточно надежных данных по "уплотнению" и "усадке" мембран мало. В работе [1] для описания "уплотнения" обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран предложена зависимость вида:

$$J(t) = J_0 t^{-m} ; \quad (7)$$

где $J(t)$ - поток фильтрата в момент времени t ; J_0 - начальный поток фильтрата; t - время; m - показатель уплотнения. Однако, на наш взгляд, уравнение (7) может быть применено только для описания процесса уплотнения обратноосмотических мембран, являющихся по существу непористыми и работающими при давлениях на один, два порядка выше, чем ультрафильтрационные пористые мембранны. Кроме того, из уравнения (7) следует, что при $t = 0$ $J(0) = \infty$, хотя сама формула предполагает конечность величины $J(0) = J_0$, а при $t \rightarrow \infty$ $J(\infty) = 0$. Однако наши исследования и [5] показали, что это не так. Процесс "усадки" ультрафильтрационных мембран серии УАМ происходит наиболее интенсивно в первые 2-2,5 часа работы, а затем их работа стабилизируется. При этом проницаемость мембраны по дистиллированной воде снижается приблизительно на 50%, что подтверждается результатами исследований в работах [2, 5]. Зависимость относительной проницаемости мембраны УАМ-200 от времени при рабочем давлении 0,4 МПа, представлена графически на рис. 3. Для описания процесса усадки нами предлагается эмпирическая зависимость вида:

$$q = \frac{Q(t)}{Q(0)} = \frac{at + b}{ct + d} ; \quad (ad \neq cb) ; \quad (8)$$

где a, b, c, d - опытные константы; t - время. По нашему мнению зависимость такого вида точнее отражает характер "усадки" ультрафильтрационных мембран, чем уравнение (7), предложенное Лондэйлом [1]. При этом, когда $t = 0$ величина $q = b/d$, а когда $t \rightarrow \infty$ $q = a/c$. Таким образом, для мембраны УАМ-200 при $p = 0,4$ МПа $b = d$, $2a = c$, а зависимость (8) приобретает вид:

$$q = \frac{at + b}{2at + b} ; \quad (9)$$

В более общем случае можно записать:

$$q = \frac{at + b}{rat + b} ; \quad (r > 1) ; \quad (10)$$

где r -коэффициент, характеризующий степень "усадки" мембраны, зависящий от величины рабочего давления. Из уравнений (4) и (10) следует, что для мембран, подверженных "усадке", таких как мембранные серии УАМ, закон изменения их производительности во времени может быть представлен в виде:

$$Q(t) = Q(0) e^{-\frac{t}{T}} \frac{at + b}{rat + b} ; \quad (II)$$

где $Q(t)$ -производительность мембраны по фильтрату в момент времени t ; $Q(0)$ -начальная производительность, которая может быть определена из модифицированного уравнения Пуазейля [9]:

$$Q(0) = \frac{R_o^2 f_o}{8 \mu l_o \Psi} e^{-\frac{p}{E}} \cdot p ; \quad (I2)$$

где R_o -радиус пор; f_o -пористость мембраны; μ -вязкость фильтрата; l_o -толщина мембраны; p -давление в надмембранный зоне; Ψ -коэффициент извилистости пор; E -коэффициент жесткости мембраны. Для процесса стерилизации рассола после посола мясопродуктов путем пропускания его через мембрану УАМ-200 при давлении 0,4 МПа и числах Re для потока рассола в надмембранный зоне аппарата 3695 ± 4618 нами были получены следующие значения параметров в формулах (II) и (I2): $Q(0) = 20 \text{ л/м}^2 \text{ час}$; $T = 273,6 \cdot 10^3 \text{ с}$; $a = 0,5$; $b = 390 \text{ с}$; $r = 2$. При этих значениях параметров уравнения (II) и (I2) дают удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными (рис. 2). Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что при мембранный очистке малоконцентрированных суспензий, таких как использованные рассолы, наибольшее влияние на снижение производительности мембранныго аппарата в первые часы работы оказывает процесс "усадки" мембраны, описываемый уравнением (10), а затем происходит медленное "засорение" мембраны коллоидными частицами и микроорганизмами. При этом предполагается, что гидродинамические условия в надмембранный зоне аппарата практически полностью исключают возможность образования слоя повышенной концентрации коллоидных частиц и микроорганизмов вблизи поверхности мембраны. Процесс "засорения" может быть описан уравнением (4). Совместное влияние обоих процессов на снижение проницаемости ультрафильтрационной мембраны учтено в уравнении (II), которое дает возможность рационального выбора времени рабочего цикла мембранныго аппарата, предназначенногдля очистки использованных рассолов. Кроме того, уравнения (6), (II) и (I2) дают возможность для анализа совместного влияния основных параметров мембраны и разделяемой системы на ход процесса мембранный очистки использованных рассолов при достаточно высоких числах Рейнольдса для потока разделяемой малоконцентрированной суспензии в надмембранный зоне аппарата.

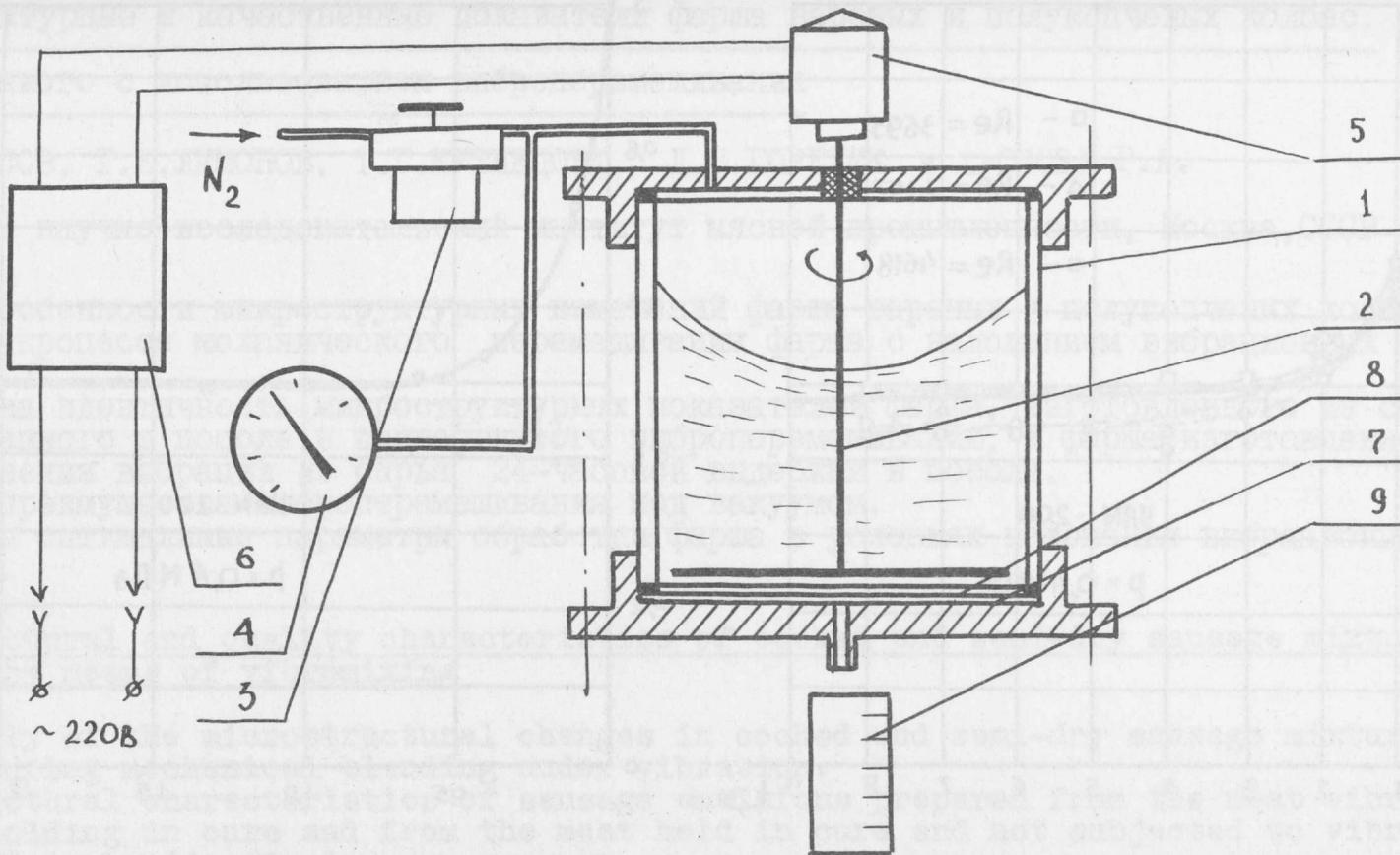


Рис. I. Схема ультрафильтрационной установки. 1-ультрафильтрационная ячейка; 2-мешалка; 3-редуктор газового балона; 4-манометр; 5-электродвигатель; 6-автотрансформатор; 7-металлокерамическая пористая подложка ФНС-5; 8-мембрана УАМ-200; 9-мерный сборник фильтрата.

Fig. I. A sketch of ultrafiltration apparatus. 1-ultrafiltration chamber; 2-stirrer; 3-reducing valve; 4-manometer; 5-electric engine; 6-transformer; 7-metallic-ceramic porous plate FNS-5; 8-membrane UAM-200; 9-collection cup.

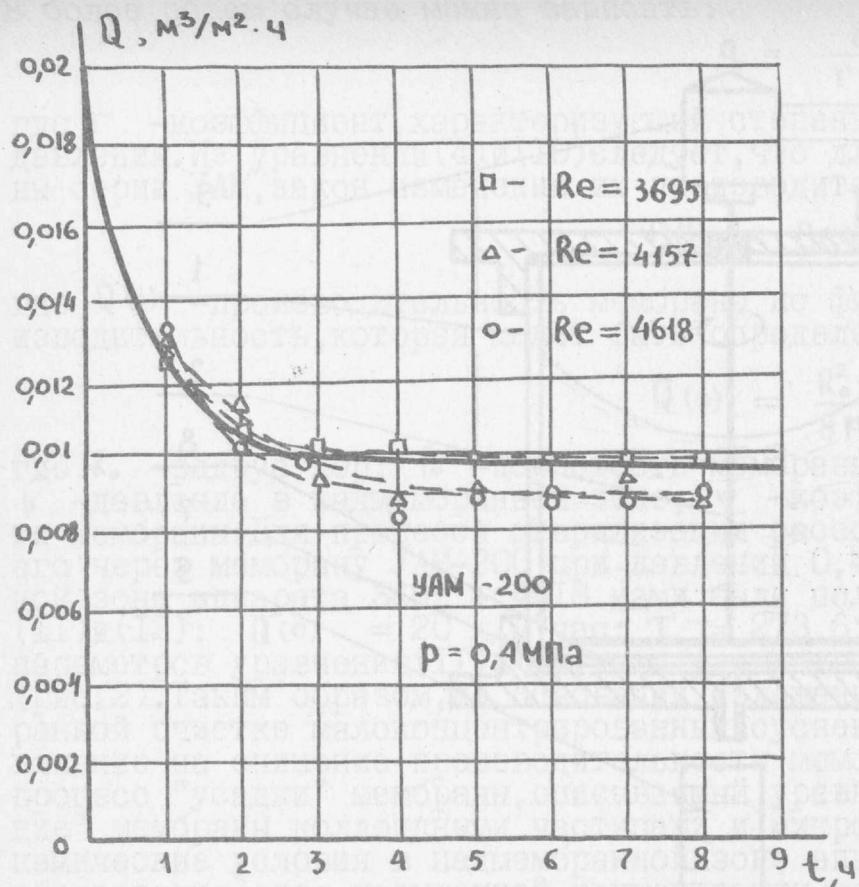


Рис.2. Зависимость производительности мембранных аппаратов от времени.

— — — опытные кривые
— — теоретическая кривая по уравнению
(II) и (I2).

Fig.2. Productivity of membrane apparatus versus time.

— — — empirical curves
— — theoretical curve by eq.(11) and (12)

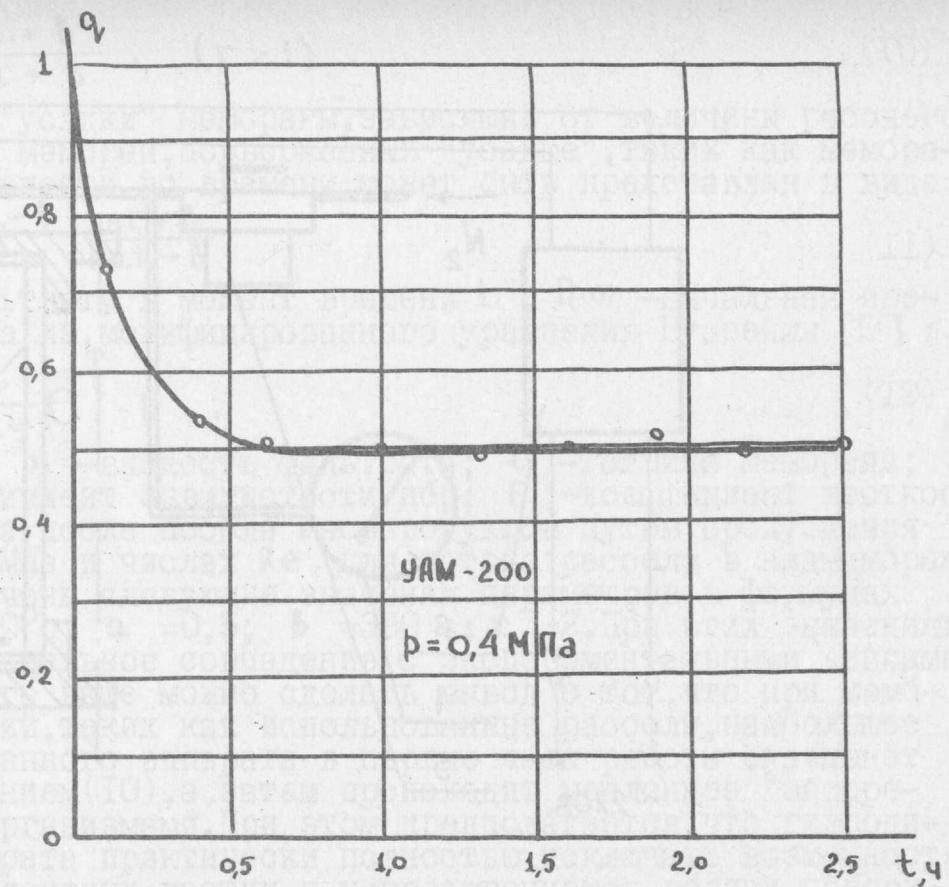


Рис.3. Зависимость относительной проницаемости мембраны УАМ-200 от времени.

Fig.3. A plot of the membrane relative permeability versus time.