

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Сальников Николай Александрович

**Мембранная очистка санитарно-гигиенической воды в замкнутой
системе водообеспечения**

05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский политехнический университет» на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии»

Научный руководитель: доцент, кандидат технических наук, профессор кафедры «ХимБиотех» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» Николайкина Наталья Евгеньевна

Официальные оппоненты:

профессор, доктор технических наук
Каграманов Георгий Гайкович

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра «Мембранной технологии», заведующий кафедрой

доцент, доктор технических наук
Таранцев Константин Валентинович

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», кафедра «Технологии и оборудование машиностроения», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

Защита состоится «16» декабря 2021 г. в 11.00 в ауд. 443 (конференц-зал) на заседании диссертационного совета РХТУ.05.06 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.05.06
к.т.н., доцент



Женса А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в химической и смежных отраслях промышленности остро стоит проблема ресурсосбережения, которая решается путем разработки процессов с минимальными отходами, в том числе при очистке сточных вод. Особенно остро данная проблема стоит в использующих процессы и аппараты химической технологии смежных специальных отраслях промышленности, где требуется максимально возможный возврат ценных компонентов, например при организации замкнутых эколого-технических систем, необходимых при создании искусственной среды обитания.

В условиях дефицита ресурсов и ужесточения природоохранного законодательства все большую актуальность приобретает организация максимально замкнутого водообеспечения, которая позволяет минимизировать образование сточных вод. В настоящей работе проведены исследования, позволяющие в условиях жесткого дефицита воды организовать замкнутый цикл водообеспечения при разделении растворов сложного состава, содержащих низкомолекулярные органические вещества, с применением метода обратного осмоса, реализуемого при значениях давления, не превышающих 1-1,5 МПа. В работе, в качестве примера, рассмотрено возможное использование разработанной схемы очистки на космических станциях при длительных пилотируемых космических экспедициях, где водные ресурсы подвергаются многократной регенерации с высоким коэффициентом извлечения.

Степень разработанности темы. Детальные исследования применения мембранных процессов для промышленности начались в середине XX века и отражены в работах С. Лоеба, С. Соурирадждана и получили дальнейшее развитие в работах Ю.И. Дытнерского, А.А. Ясминова, В.П. Дубяги, Ф.Н. Карелина, Е.Е. Каталевского, Р.Г. Кочарова, Н.И. Николаева и др. В конце XX века мембранные процессы применялись преимущественно для обессоливания воды, но в последнее время с появлением новых материалов и технологий изготовления диапазон применения мембранных процессов стремительно расширяется. Тем не менее имеются некоторые ограничения при использовании данных процессов. Так широко применяемая сегодня в промышленности обратноосмотическая аппаратура работает в проточном режиме и, при рекомендуемых производителями режимах функционирования, имеет сравнительно небольшие коэффициенты извлечения чистой воды, которые в ряде случаев могут быть увеличены. Для этого необходимы исследования по определению режимов, параметров и особенностей функционирования обратноосмотической аппаратуры при повышенном коэффициенте извлечения (регенерации) воды.

Цель работы

Осуществить решение новой научно-технической задачи регенерации воды методом обратного осмоса с высоким коэффициентом извлечения (возврата) чистой воды в замкнутом цикле санитарно-гигиенического водообеспечения.

Задачи исследования

1. Проведение анализа проблемы мембранной регенерации воды из растворов сложного состава и предложенных технических решений; обоснование построения системы регенерации санитарно-гигиенической воды методом обратного осмоса с высоким коэффициентом извлечения чистой воды.

2. Разработка физической модели процессов, происходящих в напорном канале обратноосмотического аппарата при очистке воды от примесей.

3. Проведение экспериментальных исследований процесса обратноосмотического разделения низкомолекулярных многокомпонентных смесей сложного состава, имитирующих реальную разделяемую систему, и модельных растворов.

4. Разработка методики расчета обратноосмотического аппарата, учитывающей условия проведения процесса очистки и закономерности поведения системы «разделяемый раствор – мембрана».

5. Разработка технологической схемы системы регенерации воды обеспечивающей минимизацию размеров и массы оборудования и затрат энергии на проведение очистки. Разработка и апробация прототипа системы регенерации санитарно-гигиенической воды с высоким коэффициентом извлечения воды.

Научная новизна

1. Предложены и апробированы режим и система регенерации воды из растворов низкомолекулярных органических веществ при ранее не исследованных рабочих давлениях (до 1 МПа) и степенях концентрирования загрязняющих органических компонентов в 50 раз с обеспечением степени извлечения (возврата) воды 97...98% при селективности разделения более 99%.

Способ и устройство обратноосмотической очистки санитарно-гигиенической воды защищены патентами РФ.

2. Выявлено, что при очистке воды от моющего средства осмотическое давление разделяемого раствора у поверхности мембраны определяется слоем связанных с мембраной компонентов моющего средства, что учтено при разработке физической модели процесса транспорта растворителя.

3. Показана ранее не исследованная возможность использования аналогии между массообменом и теплообменом при расчете внешнего массопереноса в каналах мембранной аппаратуры при числах Льюиса $Le = 80...110$, и определена поправка в виде функции $f(Le) = Le^n$, учитывающая различия коэффициентов переноса и, соответственно, диффузионного и теплового чисел Прандтля.

4. Разработана методика оценки осмотического давления раствора у поверхности мембраны и движущей силы процесса обратного осмоса, основанная на использовании паспортных характеристик мембраны (коэффициента проницаемости) и фактической производительности аппарата.

Практическая значимость работы

1. Показана эффективность применения низконапорного обратного осмоса для регенерации санитарно-гигиенической воды в условиях работы на космической станции при использовании общепринятых моющих средств.

2. Разработана методика расчета производительности обратноосмотического аппарата при высоких степенях извлечения воды и стремящейся к 100% селективности, основанная на использовании аналогии между массообменом и теплообменом и учитывающая взаимодействие разделяемого раствора с материалом мембраны. Разработанная методика принята АО «НИИхиммаш» к использованию при проектировании обратноосмотической аппаратуры.

3. Разработан и испытан прототип системы регенерации санитарно-гигиенической воды, который показал свою эффективность при высокой степени извлечения воды и малом

энергопотреблении и является основой для проектирования перспективных систем регенерации санитарно-гигиенической воды.

Научная новизна, практическая значимость и основные выводы опубликованы работах [1, 6, 7].

Методы исследования. Для решения задач, поставленных в диссертационной работе, были использованы общепринятые положения теории гидродинамики, тепло- и массообмена. Экспериментальные исследования проводились при использовании модельных растворов и реальной разделяемой среды. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с использованием специальных программных комплексов.

Положения, выносимые на защиту

1. Основные результаты экспериментальных исследований обратноосмотического разделения модельных растворов и реальной санитарно-гигиенической воды.
2. Физическая модель процесса массопереноса моющего средства в напорном канале обратноосмотического аппарата.
3. Способ расчета диффузионного сопротивления переносу массы в напорном канале обратноосмотического аппарата, основанный на использовании аналогии между массообменом и теплообменом, и методика расчета производительности обратноосмотического аппарата.
4. Способ и технологическая схема обратноосмотической регенерации санитарно-гигиенических вод со степенью извлечения воды 97-98%.

Достоверность и обоснованность научных положений и результатов исследования. Достоверность научных результатов обеспечивалась использованием современных научно-исследовательских методов и поверенных приборов. Обоснованность результатов исследований базировалась на соответствии данных, полученных в результате эксперимента, общепринятым теоретическим положениям. Обработка экспериментальных данных проводилась при помощи ЭВМ в среде MathCAD и с помощью программ, написанных на языке программирования Python. Для оценки точности и достоверности полученных результатов определялся толерантный интервал погрешностей.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIII - XVIII Международных конференциях «Авиация и космонавтика», г. Москва 2014 - 2019 гг.; XX, XXI Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, г. Королев, 2014, 2017 гг.; Научно-практической конференции имени Л.А. Костандова, г. Москва, 2014, 2015 гг.; XI, XII Научно-практической конференции «Пилотируемые полеты в космос» Звездный городок, 2015, 2017 гг.; XVI Конференции по космической биологии и медицине с международным участием, г. Москва, 2016 г.; XXI Международной научной конференции «Системный анализ, управление и навигация» г. Евпатория, 2016 г.

Публикации. По материалам работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале из перечня ВАК, 2 статьи в журналах, включенных в международную реферативную базу данных Scopus, 4 статьи в российских рецензируемых журналах. Получены патенты на изобретение и полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 162 страницах, включая приложения – 24 страницы, содержит 49 рисунков и 38 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена и обоснована актуальность исследования мембранной регенерации воды с высоким коэффициентом извлечения, сформулированы цель и задачи исследования, обозначена научная новизна и практическая значимость работы, приведены сведения об апробации работы и количестве публикаций.

В первой главе проведено сравнение эффективности наиболее распространенных методов очистки воды от низкомолекулярных органических веществ, содержащихся в моющих средствах (МС). Среди методов очистки выбран класс баромембранных процессов и показано, что наиболее рациональный процесс регенерации санитарно-гигиенической воды (СГВ) – обратный осмос. Проведено рассмотрение процесса и аппаратуры обратноосмотической очистки. Определено состояние исследований, разработки и реализации систем регенерации воды из растворов низкомолекулярных органических веществ. Обоснована необходимость проведения исследований процесса обратноосмотической регенерации СГВ, сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе предложен способ (RU 2625247) и схема (RU 174887) очистки СГВ для космической станции с коэффициентом извлечения воды 97-98% и селективностью до 99%, требующие апробации и экспериментальной проверки. В предложенной схеме, представленной на рисунке 1, используются следующие процессы химической технологии: центробежная сепарация жидкости от транспортного воздуха; фильтрование выходящего воздуха и отсепарированной жидкости; обратноосмотическая очистка воды от загрязнений; сорбционно-каталитическая доочистка фильтрата; электрохимическая консервация ионным серебром; ультрафиолетовая стерилизация воды. Для работы системы в условиях микрогравитации в ее состав введены эластичные емкости, имеющие переменный объем. Во время обратноосмотической очистки осуществляется отбор воды через мембрану, при этом подпитка циркуляционного контура проводится из емкости загрязненной воды. Концентрирование загрязнений в циркуляционном контуре проводится до максимально допустимой концентрации по моющему средству. Таким образом, при рабочем давлении в обратноосмотическом аппарате 0,8 МПа, концентрация раствора по моющему средству возрастает в 50 раз от 5 г/л в начале концентрирования до 250 г/л в конце цикла концентрирования. Коэффициент извлечения чистой воды рассчитывается по соотношению (1).

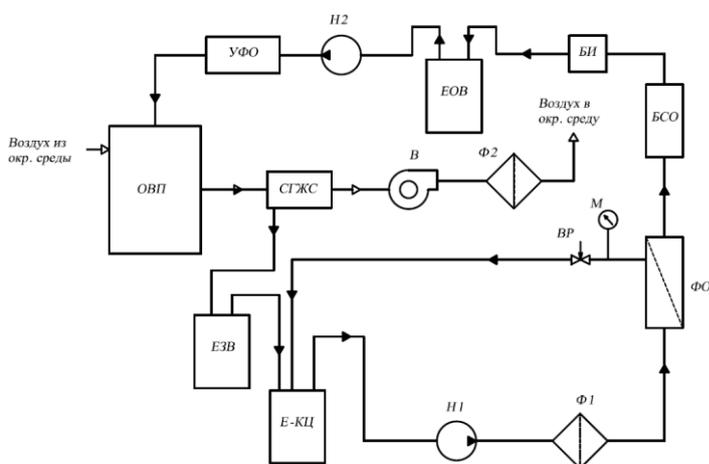


Рисунок 1 – Принципиальная схема очистки санитарно-гигиенической воды для пилотируемого космического аппарата: ОВП – отсек водных процедур; СГЖС – сепаратор газожидкостной смеси; В – вентилятор; ЕЗВ, ЕОВ, Е-КЦ – емкости загрязненной воды ($V=22$ л), очищенной воды ($V=22$ л) и постоянного объема для концентрирования загрязнений ($V=22$ л) соответственно; Н1, Н2 – насосы; Ф1 – предфильтр; ФО – обратноосмотический аппарат (фильтр); ВР – вентиль регулировочный; М – манометр; БСО – блок доочистки; БИ – блок консервации воды; УФО – устройство обеззараживания ультрафиолетом

$$K_{\text{извл}} = \frac{G_{\text{ов}}}{G_{\text{зв}}} = 1 - \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{ов}}$ и $G_{\text{зв}}$ – количество очищенной и поступившей на очистку воды соответственно; $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{кон}}$ – концентрация задерживаемых растворенных веществ в циркуляционном контуре в начале и конце процесса концентрирования соответственно.

Рассмотрена физическая модель процесса обратноосмотической очистки, (рисунок 2), согласно которой движущей силой для транспорта воды через мембрану является перепад давления в соответствии с выражением (2), а отвод задержанных мембраной веществ от ее поверхности осуществляется молекулярно-конвективной диффузией. В выражении (2) неизвестным для расчета является значение осмотического давления концентрируемого раствора на границе раздела фаз «раствор-мембрана», определяемое концентрацией растворенных веществ $W_{2гр}$. Показано, что органические составляющие разделяемого раствора могут связываться с поверхностью мембраны, создавая дополнительное сопротивление массопереносу.

$j = K_1 \cdot (\Delta P - \Delta \pi) = K_1 \cdot \Delta P_{\text{мемб}}, \quad (2)$
 где j – удельная производительность мембраны по воде, кг/(м²·ч); K_1 – коэффициент проницаемости мембраны по воде, кг/(м²·ч·атм); $\Delta P_{\text{мемб}} = (\Delta P - \Delta \pi)$ – перепад давления на мембране, атм.; ΔP – разность давлений в напорном канале аппарата и канале фильтрата, атм.; $\Delta \pi$ – разность значений осмотического давления в напорном канале и канале фильтрата, атм.

При обратноосмотической очистке с потоком отбираемого через мембрану растворителя (воды) $j_v^{\Delta P_{\text{мемб}}} = j_1$ к

поверхности мембраны переносятся растворенные вещества в количестве $j_v^{\Delta P_{\text{мемб}}} \times W_{2\infty}$. При селективности мембраны, приближающейся к 100%, такое же количество растворенных веществ отводится от поверхности мембраны за счет молекулярной и конвективной диффузии:

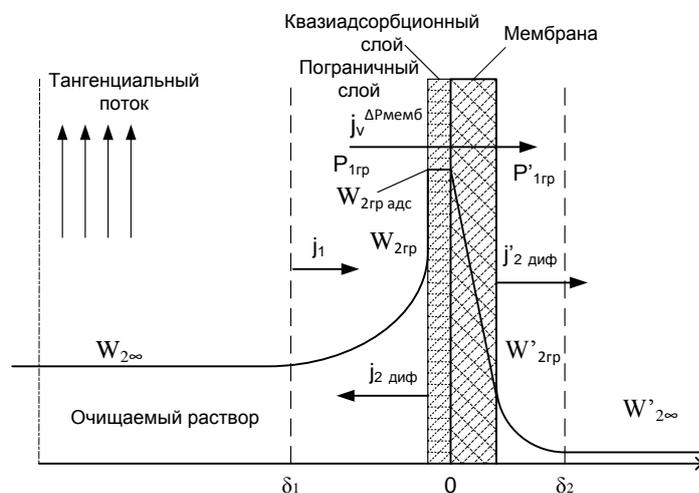


Рисунок 2 – Физическая модель процесса обратноосмотической очистки:

$j_2 \text{ диф}$ и $j'_2 \text{ диф}$ – поток растворенных веществ от поверхности мембраны в напорном канале аппарата и полости фильтрата соответственно; $W_{2\infty}$, $W'_{2\infty}$ – концентрация растворенных веществ в ядре потока разделяемого раствора и в фильтрате соответственно; $W_{2гр}$, $W'_{2гр}$ – концентрация растворенных веществ у поверхности мембраны в напорном канале и полости фильтрата соответственно; $W_{2гр, адс}$ – концентрация связанных с поверхностью мембраны растворенных веществ на границе раздела фаз «раствор-мембрана»; $P_{1гр} = P_{\text{рабоч}} - \pi_{гр}$, – давление на границе раздела фаз «раствор-мембрана» в напорном канале, равно разности рабочего давления в аппарате и осмотического давления у поверхности мембраны; $P'_{1гр} = P_{\phi} - \pi'_{гр}$; – давление на границе раздела фаз «жидкость-мембрана» в полости фильтрата, равно разности гидростатического и осмотического давления у поверхности мембраны; штриховая линия условно показывает диффузионный пограничный слой

$$j_{2 \text{ диф}} = j_v^{\Delta P_{\text{мемб}}} \times W_{2\infty} = \rho\beta (W_{2\text{гр}} - W_{2\infty}) \quad (3)$$

где ρ – плотность разделяемого раствора, кг/м³; β – коэффициент массоотдачи, м/с.

При анализе процесса массопереноса используется принцип суперпозиции двух процессов: селективного переноса через обратноосмотическую мембрану и диффузии в напорном канале. При этом необходимо учитывать различия молекулярных масс растворителя и растворенных веществ, величины которых могут отличаться в 20-30 раз. Интенсивность отвода задержанных веществ от поверхности мембраны (j_2) зависит от гидродинамики течения жидкости в напорном канале, сопровождаемого отсосом части потока через мембрану, и определяется молекулярной и конвективной диффузией:

$$j_{2 \text{ диф}} = j_{2 \text{ диф.молек}} + j_{2 \text{ диф.конв}}, \quad (4)$$

где $j_{2 \text{ диф.молек}} = j_{2 \text{ диф}} \times W_{2 \text{ гр}}$.

Оценка фактической гидродинамической обстановки в напорных каналах обратноосмотической аппаратуры весьма затруднительна и осложняется наличием в каналах сепарирующей сетки и значительной разницей геометрических размеров канала ($l/d, \approx 500$).

В соответствии с законом Фика (1 – вода; 2 – растворенное вещество) для одномерного течения относительно неподвижных координат

$$j_1 - W_1(j_1 + j_2) = -\rho D \frac{dW_1}{dy} \quad (5)$$

У поверхности массопереноса поток задерживаемых веществ равен нулю ($j_{2\text{гп}}=0$), тогда

$$j_{1\text{гп}} - W_{1\text{гп}} \cdot j_{1\text{гп}} = -\rho D \left(\frac{dW_1}{dy} \right)_{\text{гп}} \quad (6)$$

Одномерная задача. При изменении параметров только по нормали к поверхности мембраны результаты интегрирования соотношения (6) по толщине пограничного слоя δ можно представить в виде:

$$j_{1\text{гп}} = -\frac{\rho D}{\delta} \cdot \ln\left(\frac{W_{2\text{гп}}}{W_{2\infty}}\right) = \frac{\rho D}{\delta} \cdot \ln\left(\frac{W_{2\infty}}{W_{2\text{гп}}}\right) \quad (7)$$

Так как поток массы за счет молекулярной диффузии составляет $j_{1\text{гп}} \times W_{2\text{гп}}$, то после преобразований получаем выражение (8)

$$j_{1\text{гп}} \cdot \frac{W_{2\text{гп}}}{W_{2\text{гп}} - W_{2\infty}} = \frac{\rho D}{\delta} \cdot \frac{\ln(1+B)}{B}, \quad (8)$$

где $B = \frac{W_{2\infty} - W_{2\text{гп}}}{W_{2\text{гп}}}$; $\frac{D}{\delta} = \beta_0$; $\beta_0 W_{2\text{гп}} = \beta_0 \rho \cdot \frac{\ln(1+B)}{B}$.

Путем умножения на $d_{\text{экв}}/D$, может быть получено выражение

$$Nu_D^* = Nu_D \cdot W_{2 \text{ гр}} = Nu_{D0} \cdot \frac{\ln(1+B)}{B} \quad (9)$$

Влияние поперечного потока учитывается при помощи фактора проницаемости B или фактора вдува (отсоса) b . Фактор проницаемости получается путем объединения в комплекс выражения $Nu_D \frac{z_1 - W_{1\text{гп}}}{z_1}$, чисел Re , Re_v и Pr_D и умножения на отношение $\frac{\rho_{\text{гп}}}{\rho_{\infty}}$:

$$B = \frac{Re_v Pr_D}{Nu_D \frac{z_1 - W_{1\text{гп}}}{z_1}} = \frac{\rho_{\text{гп}} \nu_{\text{гп}}}{\rho_{\infty} u_{\infty} St_D \frac{z_1 - W_{1\text{гп}}}{z_1}}, \quad (10)$$

где $Nu_D \frac{z_1 - W_{1гр}}{z_1}$ – безразмерный коэффициент массоотдачи, отнесенный к молекулярной составляющей потока массы; $St_D \frac{z_1 - W_{1гр}}{z_1}$ – критерий конвективного массопереноса (число Стентона), отнесенный к молекулярной составляющей потока массы ($z_1 = j_1/j$). При селективности мембраны, приближающейся к 100%, $z_1 \rightarrow 1$, и выражение $Nu_D \frac{z_1 - W_{1гр}}{z_1}$ упрощается и принимает вид $Nu_D \cdot W_{2гр}$.

Модель пограничного слоя. В диссертации предложено проводить анализ процесса обратного осмоса (определение коэффициента массоотдачи) с использованием теории пограничного слоя и аналогии между массообменом и теплообменом. Переходя от одномерной модели (9) к модели пограничного слоя, можно получить следующее уравнение подобия для массоотдачи:

$$Nu_D^* = Nu_D \cdot W_{2гр} = \frac{\beta \cdot d_3}{D} \cdot W_{2гр} = Nu_{D0} \cdot f_1(B) \cdot f_2\left(\frac{\rho_\infty}{\rho_{гр}}\right) \cdot f_3(Le) \quad (11)$$

Здесь: $Nu_D = \frac{\beta \cdot d_3}{D}$ – диффузионное число Нуссельта (в зарубежной литературе число Шервуда Sh); Nu_{D0} – диффузионное число Нуссельта при малом потоке массы ($j \rightarrow 0$, $B \rightarrow 1$); $Le = a/D$ – число Льюиса (критерий подобия полей концентраций и температур); a – коэффициент температуропроводности; d_3 – эквивалентный диаметр канала; D – коэффициент диффузии растворенного вещества в очищаемой жидкости; ρ_∞ , $\rho_{гр}$ – плотность раствора в ядре потока напорного канала и на границе раздела фаз «раствор-мембрана».

Путем использования диффузионного числа Нуссельта, построенного по молекулярной составляющей потока массы $Nu_D^* = \frac{\beta \cdot d_3}{D} \cdot W_{2гр}$, и числа Сполдинга (фактора массоотдачи), представленного соотношением (12), учитывается разница граничных условий массообмена и теплообмена.

$$B = \frac{W_{1гр} - W_{1\infty}}{1 - W_{1гр}} \quad (12)$$

Здесь $W_{1\infty}$; $W_{1гр}$ – массовая доля компонента, проходящего через мембрану (в нашем случае воды) в ядре потока и у поверхности мембраны соответственно. В данном случае селективность мембраны принимается стремящейся к 100%.

Соотношения (13) и (14) описывают функции f_1 и f_2 в выражении (11).

$$f_1(B) = \left(\frac{\sqrt{1+B} - 1}{0,5B}\right)^2; \quad (13) \quad f_2\left(\frac{\rho_\infty}{\rho_{гр}}\right) = \left(\frac{2}{1 + \left(\frac{\rho_\infty}{\rho_{гр}}\right)^{0,5}}\right)^2 \quad (14)$$

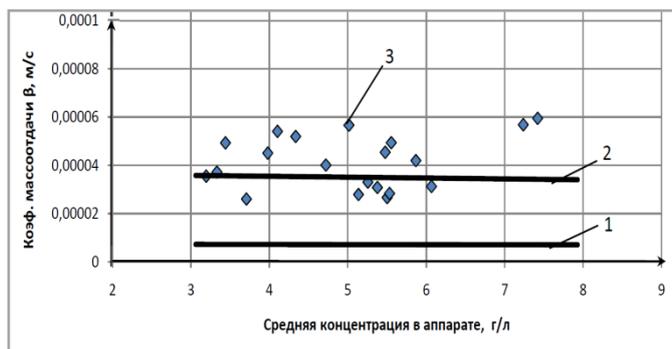
В случае очистки СГВ от моющего средства можно в первом приближении принять, что $f_1(B) \rightarrow 1$ и $f_2\left(\frac{\rho_\infty}{\rho_{гр}}\right) \rightarrow 1$, т.е. справедлива аналогия Колборна:

$$Nu_D^* = Nu_{D0} \cdot W_{2гр} \cdot f_3(Le) = Nu_0 \cdot \left(\frac{Pr_D}{Pr}\right)^n \cdot W_{2гр} \cdot f_3(Le)$$

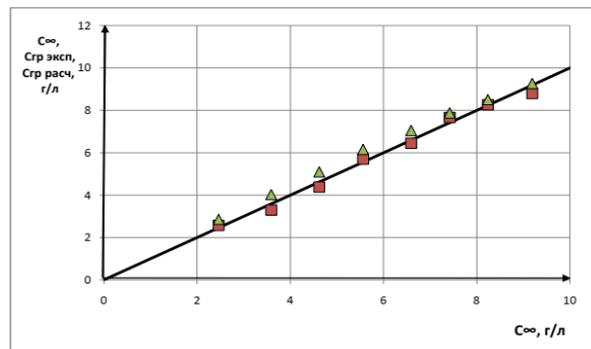
Nu_{D0} определяется из критериальных уравнений для теплообмена с заменой теплового числа Прандтля (Pr) на диффузионное (Pr_D).

Сравнение экспериментальных и расчетных значений коэффициента массоотдачи β (рисунок 3а) и концентрации (рисунок 3б) для обратноосмотического разделения модельных

растворов NaCl подтвердило необходимость введения поправки $f_3(Le) = Le^{0,33}$ (для рулонных модулей) вследствие существенного различия в значениях чисел Pr и Pr_D .



а)



б) ($Re = 60$; $P_{раб} = 0,8$ МПа)

а) 1 - расчет без поправки $f_3(Le)$; 2 - расчет с учетом поправки $f_3(Le)$; 3 - экспериментальные данные, для обратногоосмотического разделения модельных растворов NaCl;

б) — - расчетные концентрации NaCl в ядре потока; ■ - концентрация NaCl на границе раздела фаз «раствор-мембрана», полученная с использованием экспериментальных данных; ▲ - концентрация NaCl на границе раздела фаз «раствор-мембрана», рассчитанная с использованием аналогии между массообменом и теплообменом

Рисунок 3 – Результаты сравнения значений коэффициента массоотдачи (а) и концентрации (б) в напорном канале рулонного модуля для обратногоосмотического разделения модельных растворов NaCl

Предложена методика расчетно-экспериментального определения перепада давления на мембране обратногоосмотического аппарата – движущей силы процесса обратногоосмотической очистки, с помощью которой можно определить осмотическое давление раствора у поверхности мембраны, используя паспортные характеристики мембранных модулей или экспериментальные данные и фактическую производительность аппарата. Оценку ресурса обратногоосмотических модулей предложено проводить с использованием закона «фильтрации с образованием осадка». Оценить остаточный ресурс аппарата при регенерации жидкости заданной загрязненности можно, определив интенсивность снижения производительности, обусловленной константой «фильтрации», для определения которой необходимо провести эксперимент.

В третьей главе рассматриваются результаты экспериментальных исследований и расчетов массопереноса в напорном канале аппарата при обратногоосмотической регенерации модельных растворов NaCl и MS, проводится оценка погрешностей измерений.

Исследования регенерации модельных растворов NaCl

Для проверки возможности использования предложенной физической модели процесса и аналогии между массообменом и теплообменом при высоких числах Льюиса ($Le = a/D = 80...110 \gg 1$) проведены эксперименты по регенерации воды из модельных растворов NaCl с концентрацией от 2 г/л до 8 г/л и расходом раствора в циркуляционном контуре от 40 л/ч до 300 л/ч ($Re = 10\div 130$).

Результаты исследований (рисунок 3б) подтвердили отсутствие существенного проявления концентрационной поляризации в напорных каналах аппарата. Показано, что для рулонного модуля использование поправки $f(Le) = Le^{0,33}$ дает возможность, учитывая различия в коэффициентах переноса (a/D) и, соответственно, диффузионного и теплового чисел Прандтля, проводить расчет коэффициента массоотдачи β (рисунок 3а), а аналогия между массообменом и

теплообменом может применяться для расчета концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны.

С использованием аналогии между массообменом и теплообменом показано, что при очистке модельных растворов NaCl методом низконапорного обратного осмоса молекулярно-диффузионный отвод соли не зависит от скорости циркуляции при $Re = 10\div 130$. Расчет обратноосмотической очистки растворов NaCl можно вести по средним значениям концентрации по длине напорного канала.

Исследования регенерации растворов моющего средства

Результаты экспериментов по обратноосмотическому разделению растворов общепринятого МС в воде, содержащих низкомолекулярные органические вещества и минеральные составляющие, показали эффективность применения низконапорного обратного осмоса и реализуемость метода регенерации воды при высоких степенях извлечения воды и селективности полиамидных мембран 99%.

При расчетах принималось, что раствор моющего средства является бинарной смесью, состоящей из воды и ключевого компонента моющего средства – лауретсульфата натрия. Концентрация МС варьировалась от 5 г/л до 250 г/л, а расход раствора МС в напорном канале аппарата – от 40 л/ч до 660 л/ч.

В ходе исследований выявлено (рисунок 4), что с увеличением скорости течения разделяемого раствора от 0,01 м/с до 0,24 м/с, постоянном рабочем давлении процесса и концентрации растворенных веществ, наблюдается рост удельной производительности мембраны, что свидетельствует о проявлении концентрационной поляризации у мембранной поверхности.

На рисунке 5 приведены результаты сравнения экспериментальных значений и результатов расчетов концентрации МС в каналах рулонного обратноосмотического модуля типоразмера 2521 при значениях концентрации МС от 10 г/л до 60 г/л, числах Re от 7 до 130 и рабочем давлении в аппарате 0,8 МПа. Выявлено, что экспериментальные значения концентрации примерно в два раза превышают значения, рассчитанные с применением аналогии между массообменом и теплообменом, что свидетельствует о наличии дополнительного сопротивления массопереносу – слоя связанных с мембраной компонентов МС. Слой связанных с мембраной компонентов МС оказывает основное сопротивление транспорту отбираемого через мембрану компонента раствора.

При очистке растворов МС, рабочем давлении более 0,6 МПа и числах Re менее 50, заметно проявление концентрационной поляризации (КП). При этом, влияние данного явления на производительность аппарата гораздо меньше, чем сопротивление слоя связанных с мембраной компонентов МС. В связи с тем, что КП способствует образованию слоя связанных с мембраной

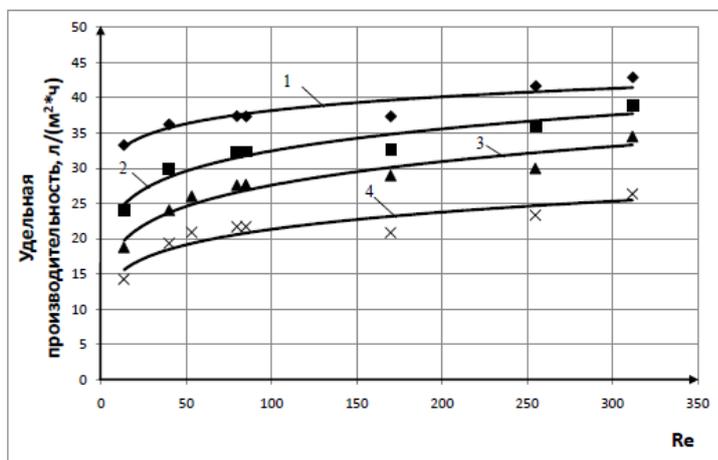


Рисунок 4 – Зависимость производительности обратноосмотической мембраны РМ33К от интенсивности течения разделяемого раствора в аппарате ($u = 0,01\div 0,24$ м/с) и концентрации моющего средства (МС) в циркуляционном контуре при очистке растворов МС «Адажио» ($P_{раб} = 0,8$ МПа): 1 – $C_{МС} = 10$ г/л; 2 – $C_{МС} = 30$ г/л; 3 – $C_{МС} = 40$ г/л; 4 – $C_{МС} = 60$ г/л

растворенных веществ, рекомендуется учитывать данное обстоятельство при расчетах аппаратуры и сводить к минимуму проявление КП.

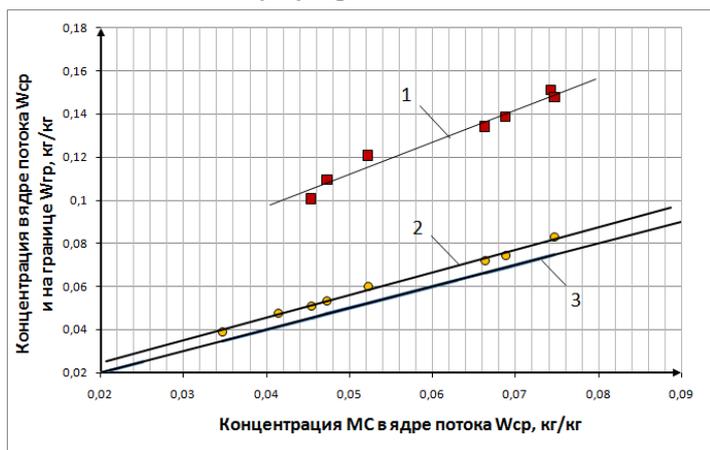


Рисунок 5 – Сравнение экспериментальных значений с результатами расчетов концентрации моющего средства (МС) в каналах рулонного модуля типоразмера 2521 при очистке растворов МС: 1 – значения концентрации МС на границе раздела фаз «раствор-мембрана», полученные по соотношению (2) с использованием экспериментальных данных при $K_I = K_{H2O}$; 2 – значения концентрации МС на границе раздела фаз «раствор-мембрана», рассчитанные с использованием аналогии между массообменом и теплообменом; 3 – расчетная концентрация МС в ядре потока

$$Q_{ф. уд} = K_{МС} \cdot \Delta P_{мемб} = K_{МС} \cdot (\Delta P_{раб} - \pi_{ср}), \quad (15)$$

где $Q_{ф. уд}$ – удельная производительность обратноосмотического аппарата, кг/(м²·ч); $\pi_{ср}$ – среднее значение осмотического давления разделяемого раствора в аппарате, атм; $K_{МС}$ [кг/(м²·ч·атм)] – коэффициент водопроницаемости мембраны, учитывающий сопротивление мембраны, слоя связанных с мембраной растворенных веществ и их концентрацию в разделяемом растворе. $K_{МС}$ может быть определен по уравнению (16).

$$K_{МС} = K_0 - 0,015 \cdot C_{вх} = 5 - 0,015 \cdot C_{вх} \quad (16)$$

K_0 – коэффициент проницаемости мембраны по дистиллированной воде после образования слоя связанных с мембраной компонентов МС (определяется экспериментально), кг/(м²·ч·атм).

Разработана и принята к использованию в АО «НИИхиммаш» методика для расчета производительности обратноосмотической аппаратуры. Для проведения расчета без учета концентрационной поляризации необходимо задаться средней концентрацией в напорном канале аппарата и вести расчет по уравнению (15) методом последовательных приближений. При расчетах с использованием аналогии между массообменом и теплообменом дополнительно определяется диффузионное число Нуссельта Nu_D (Sh) по критериальным уравнениям для теплообмена с использованием Pr_D (Sc) и учетом поправки $f(Le)$, а также, задаются значением функции от фактора проницаемости $f(B)$. Разработанная методика реализована на языке программирования Python.

Предложено проводить расчет производительности обратноосмотического аппарата при очистке воды от низкомолекулярных органических веществ типа составляющих моющих средств, применяя соотношение (2) с заменой коэффициента K_I на эмпирический коэффициент водопроницаемости $K_{МС}$, учитывающий влияние компонентов моющего средства на процесс мембранного разделения.

Коэффициент водопроницаемости $K_{МС}$ учитывает сопротивление мембраны и слоя связанных с мембраной растворенных веществ. Расчетные значения производительности аппарата хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными на рисунке 6 и обобщаются, с учетом приближающейся к 100% селективности, выражением (15).

В четвертой главе представлены результаты испытаний прототипа системы регенерации СГВ, представленной на рисунке 1. Подтверждено, что при очистке растворов МС и натурной СГВ методом низконапорного обратного осмоса, селективность мембраны РМ33К остается постоянной и составляет 98-99,8%; достигнута степень извлечения чистой воды из сточной СГВ 0,97. Качество регенерированной воды соответствует требованиям нормативов. Оценка показателей производительности обратноосмотических мембран РМ33К подтвердила закономерность «фильтрация с образованием осадка» при очистке воды от МС и загрязнений.

В пятой главе описаны направления использования предложенных в настоящей диссертации процесса и системы регенерации воды, основанные на низконапорном обратном осмосе. Проведена оценка экономического эффекта от введения водных процедур и системы регенерации СГВ на Международной космической станции, который может составить до 6,5 млн. долларов США в год. Оценена возможность применения предложенного решения для наземного использования в виде специальных и мобильных установок оборотного водоснабжения промышленных предприятий и в быту в засушливых районах.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Расчётно-экспериментально обоснована необходимость и экономическая целесообразность создания физико-химической системы регенерации СГВ с использованием процесса низконапорного обратного осмоса. Разработаны и защищены патентами РФ способ (RU 2625247) и система (RU 174887), реализующие практически полный (до 98-99%) процесс обратноосмотической очистки СГВ от моющих средств и других загрязнений с коэффициентом извлечения воды 97-98%.

2. Разработана физическая модель процесса транспорта растворителя в обратноосмотическом аппарате и сопряженного конвективно-диффузионного массопереноса в омывающей мембрану потоке очищаемой двухкомпонентной (вода – моющее средство) жидкости.

Показана возможность использования основанной на теории пограничного слоя аналогии между массообменом и теплообменом для расчета массоотдачи в омывающей мембрану потоке при высоких значениях числа Льюиса ($Le = a/D = 80...110 \gg 1$), значительной разности молекулярных масс (в 20-30 раз) растворителя и растворенных веществ, сложных напорных каналах с сепарирующей сеткой и значительной разницей геометрических размеров канала ($l/d, \approx 500$). Предложенная поправка в виде функции от числа Льюиса $f(Le) = Le^{0,33}$ (для рулонного

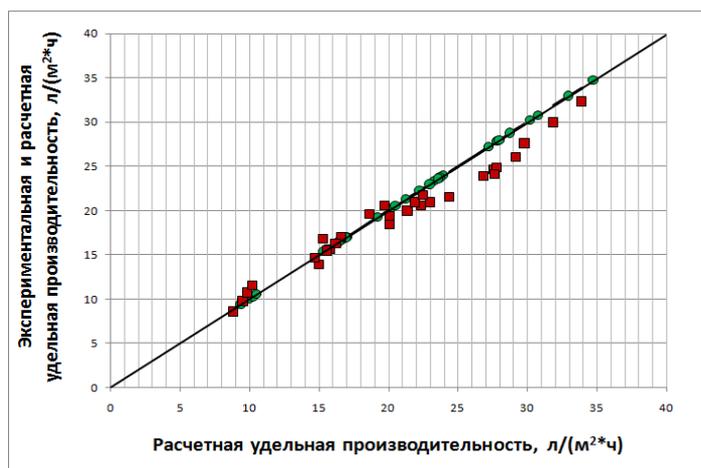


Рисунок 6 – Производительность обратноосмотического модуля КСН 2521Т при регенерации растворов моющего средства: — — результаты расчетов по концентрации у поверхности мембраны с использованием аналогии между массообменом и теплообменом; ● — результаты расчетов по средней концентрации растворенных веществ в канале; ■ — экспериментальные значения производительности

модуля) дает возможность, учитывая различия в коэффициентах переноса и, соответственно, диффузионного и теплового чисел Прандтля, проводить расчет коэффициента массоотдачи β .

3. Экспериментальные исследования процесса обратноосмотической очистки модельных растворов и натурной санитарно-гигиенической воды, проведенные в следующих диапазонах изменения параметров процесса: рабочего давления: 0,2-0,8 МПа; концентрации: 5-250 г/л; числа Рейнольдса: 10-300, – подтвердили справедливость предложенной физической модели процесса и обеспечили получение следующих новых результатов.

3.1 Предложена методика расчетно-экспериментального определения осмотического давления раствора у поверхности мембраны.

3.2 Обнаружено явление образования слоя связанных с мембраной компонентов моющего средства, определяющего его концентрацию и осмотическое давление у поверхности мембраны, для определения и учета которого получены расчетные соотношения.

3.3 Исследования, проведенные на модельных растворах NaCl, подтвердили достоверность закономерностей, полученных при работе с моющим средством, и корректность обобщения результатов.

4. Разработана методика расчета обратноосмотической аппаратуры для высоких степеней извлечения воды, основанная на использовании аналогии между массообменом и теплообменом и полученных в настоящей работе эмпирических соотношениях для слоя связанных с мембраной растворенных веществ. Методика реализована на языке программирования Python и принята в АО «НИИхиммаш» к использованию для расчетов производительности обратноосмотической аппаратуры.

5. Испытания прототипа системы регенерации СГВ подтвердили достоверность модельных исследований и позволили получить данные для расчета производительности и ресурса разработанной системы.

Принципиальными результатами являются подтверждение возможности достижения степени извлечения воды 97-98%, селективности очистки до 99,7% и соответствие качества очищенной воды нормативам ГОСТ Р 50804-95 на СГВ для космической станции.

6. Проведена оценка экономического эффекта от регенерации СГВ на борту МКС. При стоимости доставки 1 кг грузов 22000 долларов США экономический эффект от функционирования системы регенерации СГВ для экипажа из 3-х человек может составить до 6,5 млн. долларов США в год.

7. Основная цель проведенных в диссертации работ достигнута. Полученные результаты используются при проектировании системы регенерации СГВ для перспективной космической станции и могут быть использованы на Земле в засушливых районах, на химических предприятиях и объектах специального назначения.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

Статьи в журналах, включенных в базу данных Scopus

1. **Сальников Н.А.**, Николайкина Н.Е., Бобе Л.С. Применение низконапорного обратного осмоса для организации оборотного водоснабжения // Экология и промышленность России. – 2021. – т. 25. № 4. – С. 14-20.

2. **Сальников Н.А.**, Николайкина Н.Е. Оценка характеристик отечественных обратноосмотических модулей для организации оборотного водоснабжения малотоннажных производств // Экология и промышленность России. – 2018. – т. 22. № 3. – С. 22-27.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

3. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С., Николайкина Н.Е., Рыхлов Н.В. Исследование насоса-сепаратора газожидкостной смеси для санитарно-гигиенического отсека космической станции // Известия МГТУ «МАМИ». Серия «Химическое машиностроение и инженерная экология». – 2014. – т. 3. № 2 (20). – С. 9-15.

Патенты

4. Пат. 2625247 Российская Федерация, МПК C02F 1/44. Способ обратноосмотической очистки санитарно-гигиенической воды в замкнутом контуре в условиях невесомости / Бобе Л.С., Кочетков А.А., Рыхлов Н.В., **Сальников Н.А.**, Коробков А.Е., Цыганков А.С., Халилуллина Х.Ш., Рукавицин С.Н.; заявитель и патентообладатель АО «НИИхиммаш». - № 2015137625; заявл. 04.09.2015; опубл. 12.07.2017.

5. Пат. 174887 Российская Федерация, МПК C02F 9/02, 1/44, 1/32, 1/38, 1/50. Устройство обратноосмотической очистки санитарно-гигиенической воды в замкнутом контуре в условиях невесомости / Бобе Л.С., Кочетков А.А., Рыхлов Н.В., **Сальников Н.А.**, Коробков А.Е., Цыганков А.С., Халилуллина Х.Ш., Рукавицин С.Н.; заявитель и патентообладатель АО «НИИхиммаш». - № 2016134638; заявл. 25.08.2016; опубл. 09.11.2017.

Статьи в рецензируемых журналах

6. Бобе Л.С., **Сальников Н.А.** Анализ и расчет процесса низконапорного обратного осмоса при регенерации санитарно-гигиенической воды // Космическая техника и технологии. – 2019.– № 2 (25) – С. 28 – 36.

7. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С., Кочетков А.А., Железняков А.Г., Андрейчук П.О., Шамшина Н.А. Применение мембранной аппаратуры для регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Космическая техника и технологии. – 2018. – № 4 (23). – С. 29-39.

8. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С., Кочетков А.А., Синяк Ю.Е. Регенерация санитарно-гигиенической воды на перспективных космических станциях // Авиакосмическая и экологическая медицина. – 2017. – Т. 51. № 5. – С. 47–54. DOI: 10.21687/0233-528X-2017-51-5-47-54.

9. **Сальников Н.А.**, Николайкина Н.Е. Исследование очистки санитарно-гигиенической воды в замкнутой системе водообеспечения летательных аппаратов // Научный вестник МГТУ ГА. – 2016. – № 225. – С. 157-164.

Статьи в сборниках трудов и конференций

10. Бобе Л.С., **Сальников Н.А.**, Федосеев Г.А. Оценка влияния гидродинамики на массообмен в обратноосмотическом аппарате системы регенерации санитарно-гигиенической воды космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» - М.: МАИ (НИУ), 2019. – С. 148-149.

11. Аракчеев Д.В., Бобе Л.С., **Сальников Н.А.**, Кочетков А.А. Технологии регенерации санитарно-гигиенической воды // Авиакосмическая и экологическая медицина: Научный форум, посвященный 100-летию со дня рождения академика О.Г. Газенко. XVII Конференция по космической биологии и авиакосмической медицине с международным участием – М.: РАН, 2018. – Т. 52. № 7 (спецвыпуск) – С. 10-11.

12. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С. Расчет диффузионно-конвективного массопереноса в обратноосмотическом модуле системы регенерации воды для космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 17-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» - М.: МАИ (НИУ), 2018. – С. 344-345.

13. **Сальников Н.А.** Разработка, испытания и расчет аппаратуры для регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Тезисы докладов XXI Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов – Королев: ПАО «РКК «Энергия им. С.П. Королева», 2017. – Т.1. – С. 212-213.

14. Бобе Л.С., Кочетков А.А., **Сальников Н.А.**, Андрейчук П.О., Железняков А.Г., Шамшина Н.А. Проектный анализ энерго- и массозатрат при реализации водных процедур и стирки одежды на борту космической станции // Пилотируемые полеты в космос: Материалы XII Международной научно-практической конференции «Пилотируемые полеты в космос» - Звездный городок: ФГБУ «НИИ ЦПК им. Ю.А. Гагарина», 2017. – С. 34-35.

15. Бобе Л.С., **Сальников Н.А.** Анализ влияния диффузионного сопротивления на производительность обратноосмотического аппарата при регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 16-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» - М.: МАИ (НИУ), 2017. – С. 295-296.

16. Бобе Л.С., **Сальников Н.А.** Анализ энерго- и массозатрат разрабатываемых систем санитарно-гигиенического обеспечения для космической станции // Системный анализ, управление и навигация: Тезисы докладов XXI Международной научной конференции – Евпатория: МАИ (НИУ), 2016. – С. 58-60.

17. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С., Кочетков А.А., Синяк Ю.Е. Особенности регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Авиакосмическая и экологическая медицина: XVI Конференция по космической биологии и медицине с международным участием – М.: РАН, 2016. – С. 204-205.

18. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С. Расчетно-экспериментальный анализ массообмена в пограничном слое мембраны при обратноосмотической очистке санитарно-гигиенической воды на космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 15-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» - М.: МАИ (НИУ), 2016. – С. 134-136.

19. Бобе Л.С., Коробков А.Е., Кочетков А.А., Рыхлов Н.В., **Сальников Н.А.** Перспективы регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Пилотируемые полеты в космос: Материалы XI Международной научно-практической конференции «Пилотируемые полеты в космос» - Звездный городок: ФГБУ «НИИ ЦПК им. Ю.А. Гагарина», 2015. – С. 52-54.

20. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С. Исследование процесса обратного осмоса для регенерации санитарно-гигиенической воды на космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 14-я Международная конференция «Авиация и космонавтика - 2015» - М.: МАИ (НИУ), 2015. – С. 82-84.

21. **Сальников Н.А.**, Рукавицин С.Н. Регенерация санитарно-гигиенической воды на космической станции // Тезисы докладов XX Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов – Королев: ПАО «РКК «Энергия им. С.П. Королева», 2014. – С. 511-513.

22. **Сальников Н.А.**, Бобе Л.С. Обоснование разработки системы регенерации санитарно-гигиенической воды для космической станции // Ракетные и космические системы (сборник тезисов докладов): 13-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» - М.: МАИ, 2014. – С. 179-181.