

УДК 543.422.27

К ВОПРОСУ ОБ ИЗОТЕРМИЧНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРВАПОРАЦИИ

М.А. Голуб, Е.П. Агеев

(кафедра физической химии)

Рассмотрен вопрос об изотермичности первапорации в случае структурно неоднородной мембраны, когда локальные массовые потоки значительно превышают среднеинтегральные. Показано, что в рамках модели с аксиальным теплоподводом невозможно объяснить реализуемость экспериментально наблюдаемых процессов. Отмечено, что локальные потоки в ряде случаев могут заметно снизить температуру испарения, но возникающий при этом тангенциальный теплоперенос компенсирует этот эффект, т.е. заметная неизотермичность отсутствует даже при больших локальных потоках пермеата.

Первапорация, или испарение через мембрану, является одним из распространенных методов мембранного разделения [1]. Процесс состоит в том, что на поверхности термостатируемой жидкости помещается тонкая полимерная пленка или мембрана с еще более тонким селективным слоем, которая с противоположной стороны контактирует с вакуумированной камерой. В этой камере поддерживается постоянное давление за счет удаления прошедших через мембрану паров испаряющихся компонентов. Поток пермеата определяется, в частности, равенством кондуктивного теплового потока со стороны жидкости тепловому потоку, отводимому паром.

Возникает вопрос: можно ли при наличии эндотермического фазового перехода считать первапорацию

изотермичной? В публикациях [2, 3] отмечается, что в случае, когда массовые потоки велики, перепад температур между поверхностями мембраны может составлять до десятков градусов Цельсия.

Однако реальные полимерные мембраны структурно неоднородны, и массоперенос происходит по дефектам и аморфным областям. На рис.1, приведена кинетика проницаемости хлороформа и раствора 4-нитро-4'-метоксистилябена через аморфно-кристаллическую пленку из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Производное стилябена обладает нулевой диффузионной подвижностью, поэтому уменьшение стационарной проницаемости в ~ 50 раз можно трактовать как результат блокировки дефектных областей крупными молекулами твердого соединения.

Кроме того, при проницании веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами (ПАВ), может происходить модификация структуры полимера, в результате которой будут возникать микротрещины, микрополости и даже микропоры [4, 5, 6], являющиеся каналами преимущественного массопереноса. Связано это с тем, что тонкие полимерные слои, как правило, находятся в механически напряженном состоянии, а наличие ПАВ в соответствии с эффектом Ребиндера способствует образованию и стабилизации микрогетерогенной дефектной структуры твердого тела. На рис.2 представлена кинетическая зависимость плотности потока воды и диметилсульфоксида (ДМСО) через промышленную асимметричную мембрану из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), модифицированную предварительным пропусканием раствора изопропанола (30 об. %) и ДМСО. Изопропанол является ПАВ по отношению к ПВТМС. При его сорбции снижается прочность полимера, и имеющиеся в тонком активном слое мембраны внутренние растягивающие напряжения

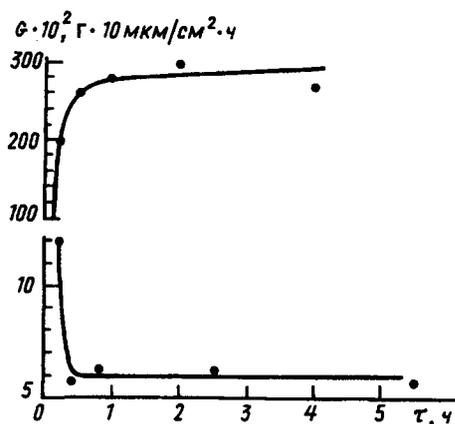


Рис. 1. Кинетика проникновения хлороформа (1) и раствора производного стилябена в хлороформе (2) через мембрану из ПЭТФ при 332 К

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов температуры испарения для воды при $Re = 73$

Поток массы, $кг/м^2 \cdot ч$	Температура жидкости, К	Толщина мембраны, $\mu м$	Температура испарения, К
1	283	1	281.606
		10	281.544
		50	281.270
	293	1	291.759
		10	291.698
		50	291.426
	323	1	322.062
		10	322.002
		50	321.737
5	283	1	275.656
		10	275.346
		50	273.958
	293	1	286.541
		10	286.232
		50	284.857
	323	1	318.207
		10	317.906
		50	316.568
10	283	1	267.087
		10	266.455
		50	263.637
	293	1	279.289
		10	278.663
		50	275.875
	323	1	313.127
		10	312.520
		50	309.815
100	283	1	Процесс невозможен
		50	-/-
		50	-/-
	293	1	-/-
		10	-/-
		50	-/-
	323	1	-/-
		10	-/-
		50	-/-

компонента испаряемой смеси. Термические напряжения могут приводить к релаксации материала, связанной с изменением надмолекулярной структуры полимера и его транспортных свойств.

Будем считать, что поток массы определяется диффузией испаряемого компонента через полимер и его дальнейшим отводом в вакуумированное пространство.

Пренебрежем испарением в порах мембраны. Примем, что поток массы при заданных концентрации и разряжении известен из эксперимента и не зависит от тепловых процессов. Это означает, что из теплового баланса будем определять не среднеинтегральный поток, а перепад температур.

Целью моделирования является проверка изотермичности первапорации через структурно-неоднородную мембрану. Подвод тепла к поверхности мембраны возможен только со стороны жидкости, поскольку в силу малой толщины и низкой теплопроводности мем-

Т а б л и ц а 2

Результаты расчетов температуры испарения для воды при $Re = 746$

Поток массы, $кг/м^2 \cdot ч$	Температура жидкости, К	Толщина мембраны, $\mu м$	Температура испарения, К
1	283	1	282.699
		10	282.638
		50	282.364
	293	1	292.731
		10	292.670
		50	292.398
	323	1	322.795
		10	322.735
		50	322.470
5	283	1	281.482
		10	281.173
		50	279.798
	293	1	291.646
		10	291.340
		50	289.976
	323	1	321.971
		10	321.672
		50	320.343
10	283	1	279.923
		10	279.304
		50	276.544
	293	1	290.265
		10	289.650
		50	286.912
	323	1	320.931
		10	320.332
		50	317.664
100	283	1	кристаллизация
		10	-/-
		50	-/-
	293	1	-/-
		10	-/-
		50	-/-
	323	1	299.556
		10	293.306
		50	264.814

локально разрушают материал с образованием микропор среднего радиуса $\sim 10^{-8}$ м [5]. Как видно из рис. 2, обработка мембраны раствором ПАВ привела к возрастанию плотности потока примерно на два порядка. Следовательно, при сравнительно небольших средних потоках пара возможны на несколько порядков большие локальные потоки. Это обстоятельство делает необходимым рассмотрение вопроса о температурном поле. Локальные градиенты температур могут оказаться причиной термических напряжений, разрушающих материал даже без наличия поверхностно активного

браны тангенциальным потоком из окружающей среды можно пренебречь. Действительно, коэффициент теплопроводности большинства полимерных материалов составляет величину порядка 0.1 Вт/мК. Примем радиус мембраны равным 5 см, а ее толщину 10 мкм. Тогда радиальное и нормальное тепловое сопротивления составят величины порядка 0.5 и 10^{-4} К/Вт соответственно.

Так как теплота испарения увеличивается с понижением температуры, то в переходном режиме температура зеркала испарения (в данном случае вакуумированной поверхности мембраны) будет понижаться вплоть до того момента, когда пропорциональный перепаду температур кондуктивный поток тепла в точности компенсирует эндотермичность испарения. Движущая сила теплоподвода – разность температур жидкости и зеркала испарения; движущая сила отвода пара – разность парциального давления пара (давления, равновесного температуре испарения) и остаточного давления в вакуумированном пространстве.

Если жидкость расположена над мембраной, а пар отводится снизу, то свободной конвекции нет, и при отсутствии мешалки имеет место только кондуктивный теплообмен. В случае использования мешалки свободной конвекцией можно пренебрегать при любой конфигурации системы.

Таким образом, уравнение теплового баланса может быть записано в виде:

$$\alpha (T - T_w) = \frac{\lambda_2}{\delta} (T_w - T_{eq}) = \Delta_v H J, \quad (1)$$

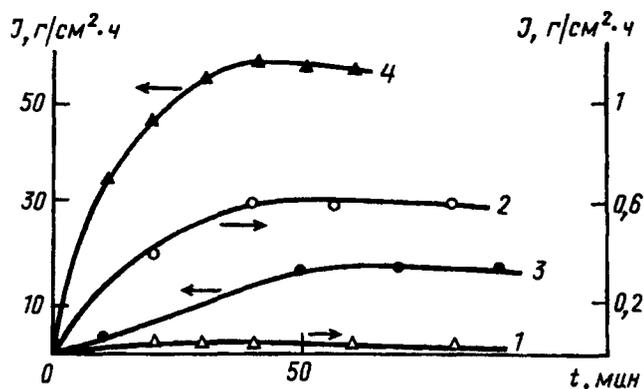


Рис. 2. Поток воды и диметилсульфоксида (ДМСО) через асимметричную мембрану из ПВТМС, модифицированную предварительным пропуском раствора изопропанола (30 об. %) и ДМСО. Немодифицированная мембрана: 1 – ДМСО, 2 – вода; модифицированная мембрана: 3 – ДМСО, 4 – вода

здесь α – коэффициент теплоотдачи, T – температура жидкости вдали от мембраны, T_w – температура поверхности мембраны, обращенной к жидкости, λ_2 – коэффициент теплопроводности мембраны, δ – ее толщина, T_{eq} – равновесная температура испарения, $\Delta_v H$ – теплота испарения при T_{eq} , J – плотность потока пара (считается известной из эксперимента).

В уравнении (1) есть две неизвестные величины: T_w и T_{eq} . Кроме того, $\Delta_v H = \Delta_v H (T_{eq})$, величина λ_2 считается неизменной.

В соответствии с [7], теплоотдача в системах с мешалками может быть описана как

$$Nu = \alpha (d_m / \lambda_1) = 0.36 Re^{0.67} Pr^{1/3} (\mu / \mu_w)^{0.14} d_m / d, \quad (2)$$

где Nu – число Нуссельта, d_m – диаметр мешалки, d – диаметр аппарата (мембраны),

$$\lambda_1 = \lambda \left(\frac{T + T_w}{2} \right) \quad \text{– коэффициент теплопроводности жидкости,}$$

$$Re = \frac{\rho n d_m^2}{\mu} \quad \text{– центробежный критерий Рейнольдса,}$$

$$Pr = C_p \mu / \lambda_1 \quad \text{– число Прандтля,}$$

$$\mu = \mu \left(\frac{T + T_w}{2} \right) \quad \text{– динамическая вязкость жидкости}$$

$$\rho = \rho \left(\frac{T + T_w}{2} \right) \quad \text{– плотность жидкости,}$$

$$C_p = C_p \left(\frac{T + T_w}{2} \right) \quad \text{– удельная теплоемкость жидкости.}$$

Процедура определения коэффициента теплоотдачи вследствие его зависимости от T_w является итерационной. То же касается определения T_{eq} . Сложность задачи определяется исключительно двойной итерационной процедурой и необходимостью использования корреляционных зависимостей физико-химических параметров от температуры.

В расчет были заложены физико-химические и теплофизические характеристики воды и ряда органических соединений. Существенных отличий в численных экспериментах, проведенных для разных веществ, замечено не было. Из этого следует, что и расчеты для смесей будут аналогичными. Как видно из табл. 1, 2, даже при интенсивном перемешивании возможны значительные отличия T и T_{eq} (10 К и более). Особо следует отметить, что для высоких мас-

совых потоков возможны физически бессмысленные решения, означающие, что в рамках модели процесс вообще не реализуется (табл. 1, 2): отрицательные абсолютные температуры (процесс невозможен), и температуры испарения ниже температур кристаллизации (кристаллизация). В связи с этим можно сделать вывод о невозможности изотермии при больших потоках и умеренных перемешиваниях. Следует особо обратить внимание на то, что при некоторых значениях параметров, как видно из таблицы, невозможно получить поток J . Это связано с недостаточным аксиальным теплоподводом к мембране.

Теперь обратимся к тепловым процессам в структурно неоднородной мембране. Как показано в [8], доля суммарной поверхности образовавшихся пор составляет величину порядка 0.5%. Если принять, что основной поток массы идет через поры, то локальный поток превосходит средний в ~ 200 раз. Если считать теплоподвод к порам нормальным (как это делалось выше для всей мембраны), то даже при небольших средних массовых потоках следовало бы ожидать кристаллизацию вследствие охлаждения и прекращение массопереноса. На самом деле этого не происходит по следующим причинам. Исчерпав тепло, поступающее через поперечное сечение поры, испаряющаяся жидкость будет его собирать со всей прилегающей поверхности мембраны. Поскольку диаметр окрестности поры $R \sim \delta$, то в данном случае тангенциальный поток является значимым, и превышение локального массового потока над средним в точности компенси-

руется теплом, подводимым тангенциально. Этот дополнительный теплоподвод связан с локальными неаксиальными градиентами температуры. Действительно, в стационарном состоянии подведенное к мембране тепло должно быть полностью израсходовано, т.е. усреднение остается справедливым.

Таким образом, локальные потоки в ряде случаев могут заметно снизить температуру испарения, но возникающий при этом тангенциальный теплоперенос компенсирует этот эффект. Это означает, что сильной неизотермичности не следует ожидать даже при больших локальных потоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хванг С.-Т., Каммермайер К.* Мембранные процессы разделения. М., 1981.
2. *Bandini S., Sarti G.C., Gostoli C.* // Proceedings of Third International Conference on Pre-vaporation Processes in the Chemical Industry. 1988. Nancy, P. 117.
3. *Tadashi Uragami, Katsumi Takigawa, Takeshi Morikawa.* // *ibid* P. 117.
4. *Агеев Е.П., Неверов А.Н., Струсовская Н.Л., Савельева Н.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1982. 23. С. 75.
5. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // ЖФХ. 1987. 61. С. 1903.
6. *Агеев Е.П.* // Коллоидный журнал. 1992. 2. С. 3.
7. *Паелов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л., 1970.
8. *Агеев Е.П., Вершубский А.В.* // Теоретические основы химической технологии. 1992. 26. С. 662.

Поступила в редакцию 16. 09. 96