

УДК 628.316.12

І.А. Буртна, Л.І. Ружинська, Д.В. Литвиненко

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПЕРВАПОРАЦІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ БІНАРНИХ РОЗЧИНІВ

The paper develops the mathematical model of pervaporation of the organic component through a non-porous polymer membrane in the round crossing. We also present a system of equations describing the process of pervaporation separation of binary solutions.

Вступ

Початок ХХІ ст. ознаменував досягнення надзвичайно важливого рубежу: вперше в історії людства більше половини населення світу проживає у містах. Така урбанізація є неминучою, однак, не завжди її можна приписати до позитивних факторів розвитку сучасного суспільства. Так, одними з головних проблем, які несе з собою урбанізація, є екологічні проблеми міст. Усі міста світу щорічно скидають у довкілля більше 500 км³ промислових і побутових стоків та, навіть враховуючи те, що сучасний розвиток дає можливості для ефективнішого управління водними ресурсами, проблеми та завдання часто випереджають нашу спроможність їх вирішувати.

Розвиток сучасних технологій водоочищення призвів до використання мембран як засобу для очищення води. Потенціал використання мембран великий, оскільки вони забезпечують можливість видалити забруднення, які не завжди ефективно видаляються іншими технологіями. Серед методів мембранного очищення стічних вод особливе місце займає процес дифузійного випаровування через мембрану – первапорація.

Сьогодні первапорація ще не досить широко використовується у промисловості, а більшість досліджень цього процесу направлені на вивчення нових мембранних матеріалів та їх модифікацію. Однак на рівні з вибором мембранного матеріалу актуальним є питання вивчення впливу технологічних параметрів на ефективність розділення [1].

Питання математичного моделювання процесу первапорації розглядається переважно у закордонних публікаціях [2–5], проте, їх аналіз дає змогу говорити про те, що в основному автори розглядають тільки задачу масообміну, не описуючи теплову [2, 3, 5].

Постановка задачі

Мета – розробити математичну модель процесу первапорації органічного компонента через непористу полімерну мембрану в каналі круглого перерізу з постановкою відповідно теплової та масообмінної задачі для подальшого розрахунку й аналізу отриманих результатів.

Аналіз теплових і масообмінних особливостей процесу первапорації

Розглянемо полімерну, з непористого матеріалу з регулярною структурою, сформовану у вигляді трубки мембрану, яка використовується у первапораційному мембранному апараті (рис. 1). Вона являє собою пустотілий циліндр

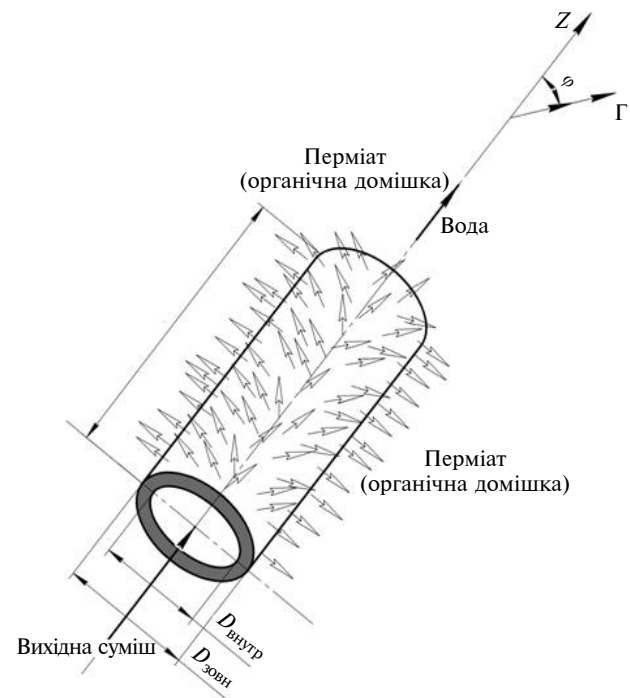


Рис. 1. Схема мембранного елемента

з такими геометричними розмірами: довжиною L ($L \gg D_{\text{зовн}}$); зовнішнім і внутрішнім діаметрами $D_{\text{зовн}}$ і $D_{\text{внутр}}$ відповідно. Мембрана є симетричною відносно осі z .

Усередину трубки подається вихідна суміш з температурою $t_{\text{вих.сум}}$ і концентрацією органічної домішки $c_{\text{вих.сум}}$, яка складається з двох компонентів – води й органічної домішки. Матеріал мембрани (з коефіцієнтом теплопровідності $\lambda_{\text{пол}}$) поглинає органічну домішку, присутню у вихідній суміші. Органічна домішка, що продифундувала крізь мембрану, починає випаровуватись із зовнішньої поверхні мембранного елемента в парогазову суміш, яка має температуру $t_{\text{пг}}$ і концентрацію органічної домішки $c_{\text{пг}}$. Переріз мембранного елемента із зазначенням фізичних параметрів речовин наведено на рис. 2.

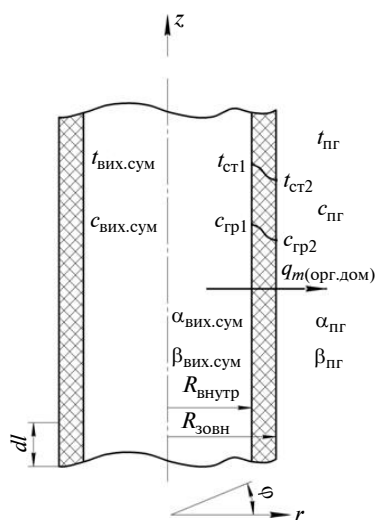


Рис. 2. Переріз мембранного елемента

Формулювання математичної моделі

Первапарація – складний процес, який поєднує тепло- і масоперенесення. Фактично модель процесу первапарації включає сорбцію органічного компонента мембраною на вхідній її стороні (розчинення матеріалу мембрани в органічній домішці), що супроводжується набуванням мембрани; дифузію через мембрану органічного компонента та випаровування (десорбцію) органічного компонента в парогазову фазу на вихідній поверхні мембрани. Процеси масо-

перенесення в мембрані пов'язані з теплоперенесенням. Інтенсивність випаровування органічної домішки з зовнішньої поверхні мембрани залежить від температури. Таким чином, математична модель процесу первапарації має включати диференціальні рівняння, які описують процеси теплоперенесення та масоперенесення.

Математична модель процесу первапарації органічного компонента через непористу мембрану з потоку модельної рідини має бути сформована з урахуванням змінних у ході процесу коефіцієнта масоперенесення та концентрації органічних домішок у вихідній суміші, що омиває мембрану.

У математичній моделі використовується циліндрична система координат з початком координат, розміщеним у перерізі входу вихідної суміші в мембранний елемент, де z – вісь симетрії, вісь r збігається по напрямку з радіусом, а φ – вісь обертання навколо власної осі циліндра (кутова координата).

Розв'язання математичної моделі дає можливість визначити концентраційне та температурне поля органічного компонента і виявити фактори, які впливають на швидкість виділення органічної домішки.

Задача теплоперенесення

Розглянемо нестационарний процес теплопровідності в мембрані циліндричної форми з внутрішнім радіусом $r_{\text{внутр}}$, зовнішнім радіусом $r_{\text{зовн}}$, яка поглинає тепло через свою внутрішню бокову поверхню та віддає його зовнішньому середовищу через зовнішню бокову поверхню.

Диференціальне рівняння нестационарної теплопровідності в циліндричній системі координат матиме такий вигляд:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right).$$

Тепловий потік вихідної суміші направлено в радіальному напрямку (вдоль осі r), вісь z суміщена з віссю труби, теплопровідністю вздовж осі z нехтуємо, температурне поле буде одновимірним, тому матимемо

$$\frac{\partial t}{\partial z} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0.$$

Крім того, оскільки температури на зовнішній і внутрішній поверхнях труби незмінні, ізотермічні поверхні циліндричні і мають з трубою спільну вісь, температура не повинна змінюватись також вздовж φ , тобто

$$\frac{\partial t}{\partial \varphi} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial^2 t}{\partial \varphi^2} = 0.$$

Із врахуванням останніх припущень отримаємо

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right),$$

де $a = \frac{\lambda_{\text{пол}}}{c_{\text{р пол}} \rho_{\text{пол}}}$; $c_{\text{р пол}}$ – питома теплоємність полімеру мембрани, кДж/кг·К; $\rho_{\text{пол}}$ – густина матеріалу полімерної мембрани, кг/м³; $\lambda_{\text{пол}}$ – коефіцієнт теплопровідності мембрани, Вт/м·К; t – температура в конкретній точці, К; r – координата точки, м; τ – час протікання процесу, с.

Задача масоперенесення

Запишемо в загальному вигляді диференційне рівняння молекулярної дифузії органічної домішки в стінці мембранного елемента. Це рівняння виражає розподіл концентрацій органічного компонента в середовищі, яке рухається при несталому процесі масообміну. На несталість процесу вказує складник $\frac{\partial C}{\partial \tau}$, який показує зміну концентрації з часом. Для циліндричної системи координат 2-ий закон Фіка матиме вигляд

$$\frac{dC}{d\tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right).$$

Масообмін направлено в радіальному напрямку (вздовж осі r), вісь z суміщена з віссю труби, масообміном вздовж осі z нехтуємо, тому отримаємо

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0.$$

Крім того, концентрації органічного компонента на зовнішній і внутрішній поверхнях мембранного елемента незмінні, поверхні ци-

ліндричні, мають з трубою спільну вісь, тому концентрація не має змінюватись також вздовж φ , тобто матимемо

$$\frac{\partial C}{\partial \varphi} = 0 \quad \text{та} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} = 0.$$

Тоді запишемо

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right).$$

Геометричні умови однозначності

Мембранний елемент має форму порожнистого циліндра, симетричного відносно осі z , із зовнішнім діаметром $D_{\text{зовн}}$, внутрішнім $D_{\text{внутр}}$, довжиною L ($L \gg D_{\text{зовн}}$). Оскільки мембранний елемент має циліндричну форму, для його опису використовуємо циліндричну систему координат: z – вісь симетрії, вісь r збігається по напрямку з радіусом, а φ – вісь обертання навколо власної осі циліндра (кутова координата).

Фізичні умови однозначності

При формулюванні математичної моделі приймаємо такі припущення:

1. Внутрішній об'єм мембранного елемента повністю заповнений вихідним розчином.
2. Рух рідини, що знаходиться всередині мембранного елемента, ламінарний. Профіль швидкостей повністю розвинений.
3. Профіль температур – рівномірний.
4. Тепловий потік і потік маси направлені вздовж осі r .
5. Градієнти температур і концентрацій в напрямку φ відсутні.
6. Мембрана має регулярну структуру.

Вхідна суміш має температуру $t_{\text{вих.сум}}$ і концентрацію органічної домішки $c_{\text{вих.сум}}$. Коефіцієнт тепловіддачі вихідної суміші – $\alpha_{\text{вих.сум}}$, коефіцієнт масовіддачі – $\beta_{\text{вих.сум}}$. Полімерна мембрана має коефіцієнт теплопровідності $\lambda_{\text{пол}}$, густину $\rho_{\text{пол}}$; коефіцієнт дифузії органічної домішки крізь мембрану D . Температура на внутрішній поверхні мембрани $t_{\text{ст1}}$, концентрація органічних домішок на внутрішній по-

верхні $c_{гр1}$. Температура на зовнішній поверхні мембрани $t_{ст2}$, концентрація органічних домішок на зовнішній поверхні $c_{гр2}$. Парогазова суміш має температуру $t_{пг}$ і концентрацію органічної домішки $c_{пг}$.

Початкові умови

Формулювання початкових умов теплової та масообмінної задач полягає у визначенні закону розподілу температури та, відповідно, концентрації всередині тіла в початковий момент часу.

У початковий момент часу $\tau = 0$ розподіл температур по товщині мембрани записується у такому вигляді:

$$\text{при } \tau = 0 \quad t_{\text{н}} = t_{\text{н}}(r).$$

Розподіл концентрацій органічної домішки по товщині мембрани може бути записаний так:

$$\text{при } \tau = 0 \quad c_{\text{н}} = c_{\text{н}}(r).$$

Граничні умови

Граничні умови для теплової задачі розглядаються на внутрішній та зовнішній поверхнях мембрани мембранного елемента. Для цієї задачі визначено граничні умови третього роду. При цьому задається закон теплообміну між поверхнею тіла і зовнішнім середовищем.

Граничні умови:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } r = r_{\text{внутр}} \quad \alpha_{\text{вих.сум}}(t_{\text{вих.сум}} - t) = -\lambda_{\text{пол}} \frac{\partial t}{\partial r} \\ \text{при } r = r_{\text{зовн}} \quad \alpha_{\text{пг}}(t - t_{\text{пг}}) = -\lambda_{\text{пол}} \frac{\partial t}{\partial r} \end{array} \right\},$$

де $\alpha_{\text{вих.сум}}$ – коефіцієнт тепловіддачі вихідної суміші, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$; $\alpha_{\text{пг}}$ – коефіцієнт тепловіддачі парогазової суміші, $\text{Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$; $t_{\text{вих.сум}}$ – температура вихідної суміші, К ; $t_{\text{пг}}$ – температура парогазової суміші, К ; $\lambda_{\text{пол}}$ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу мембрани, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$; t – температура в конкретній точці, К ; r – координата точки, м .

Граничні умови для масообмінної задачі розглядаються на внутрішній та зовнішній поверхнях мембрани мембранного елемента. Для цих умов задаються концентрації органічної домішки на границі середовищ і закон масообміну між поверхнею тіла та зовнішнім середовищем.

Для масовіддачі можна записати рівняння, аналогічне до рівняння тепловіддачі:

$$dM = \beta_y (y - y_{\text{мп}}) dF d\tau.$$

Враховуючи, що

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } r = r_{\text{внутр}} \quad c = c_{\text{гр1}} \\ \text{при } r = r_{\text{зовн}} \quad c = c_{\text{гр2}} \end{array} \right\}$$

можна виразити процеси масообміну на границі розподілу

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } r = r_{\text{внутр}} \quad \beta_{\text{рід}}(c_{\text{рід}} - c_{\text{гр1}}) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \\ \text{при } r = r_{\text{зовн}} \quad \beta_{\text{пг}}(c_{\text{гр2}} - c_{\text{пг}}) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \end{array} \right\},$$

де $\beta_{\text{рід}}$ – коефіцієнт масовіддачі вихідної суміші, $\text{м}/\text{с}$; $c_{\text{рід}}$ – концентрація органічної домішки у вихідній суміші, $\text{кг}/\text{м}^3$; $c_{\text{гр1}}$ – концентрація органічної домішки на внутрішній стінці мембранного елемента, $\text{кг}/\text{м}^3$; $c_{\text{гр2}}$ – концентрація органічної домішки на зовнішній стінці мембранного елемента, $\text{кг}/\text{м}^3$; $c_{\text{пг}}$ – концентрація органічної домішки у парогазовій суміші, $\text{кг}/\text{м}^3$; D – коефіцієнт дифузії органічної домішки в матеріалі мембрани, $\text{м}^2/\text{с}$; c – концентрація органічної домішки в конкретній точці, $\text{кг}/\text{м}^3$; r – координата точки, м .

Остаточно математична модель процесу перапорації записується у такому вигляді:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda_{\text{пол}}}{c_{\text{р пол}} \rho_{\text{пол}}} \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right); \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right); \quad (2)$$

$$t_{\text{н}} = t_{\text{н}}(r); \quad (3)$$

$$c_H = c_H(r); \quad (4)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } r = r_{\text{внутр}} \\ \alpha_{\text{вих. сум}}(t_{\text{вих. сум}} - t_{\text{ст1}}) = -\lambda_{\text{пол}} \frac{\partial t}{\partial r}; \\ \text{при } r = r_{\text{зовн}} \\ \alpha_{\text{пг}}(t_{\text{ст2}} - t_{\text{пг}}) = -\lambda_{\text{пол}} \frac{\partial t}{\partial r} \end{array} \right\}; \quad (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } r = r_{\text{внутр}} \quad \beta_{\text{рід}}(c_{\text{рід}} - c_{\text{рп1}}) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \\ \text{при } r = r_{\text{зовн}} \quad \beta_{\text{пг}}(c_{\text{рп2}} - c_{\text{пг}}) = -D \frac{\partial c}{\partial r} \end{array} \right\}. \quad (6)$$

Розв'язання рівнянь (1)–(2) при початкових (3)–(4) і граничних (5)–(6) умовах дасть можливість визначити розподіл темпера-

тур і концентрацій по товщині мембрани залежно від розмірів мембрани, режимів руху вихідної та парогазової сумішей, температури вихідної і парогазової сумішей, концентрації органічної домішки у вихідній та парогазовій сумішах.

Висновки

Отримана математична модель процесу первапорації органічного компонента через непористу мембрану в каналі круглого перерізу може використовуватися для різних первапораційних установок очищення стічних вод. Крім того, також цю модель можна застосовувати при моделюванні процесів розділення азеотропних сумішей.

Для аналізу ефективності подальшого використання розробленої математичної моделі слід провести дослідження її адекватності.

1. Буртна І.А., Литвиненко Д.В. Мембранна технологія очистки стічних вод від органічних домішок // Східно-Європейський журнал передових технологій. Сер. Екологія. – 2010. – Вип. 6/10 (48). – С. 4–6.
2. Alvarez M.E.T., Moraes E.B., Maciel M.R.W. Prediction and Estimation Techniques for Modeling Pervaporation Process // 16th European Symp. on computer Aided Process Engineering and 9th Intern. Symp. on Process System Engineering. – Amsterdam: Elsevier B.V. – 2006. – P. 619–624.
3. Moraes E.B., Alvarez M.E.T., Periotto F.R. and Wolf-Maciel M.R. Modeling and Simulation for Pervaporation Process: An Alternative for removing Phenol from Wastewater // Separation Process Development Laboratory / School of Chemical Engineering. University of Campinas, Brasil. – www.aidic.it/icheap9/webpapers/285Moraes.pdf
4. Villaluenga J.P.G., Cohen Y. Numerical Model of Non-Isotermal Pervaporation in a Rectangular Channel // J. of Membrane Science. – 2005. – **260**. – P. 119–130.
5. Sumesh P.T., Bhattacharya P.K. Analysis of Phase Change During Pervaporation with Single Component Permeation // ScienceDirect / Colloids and Surfaces: Physico-chem. Eng. Aspects. – 2006. – **290**. – P. 263–272.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
22 березня 2011 року