

Оценка параметров процесса газоудаления из объема мембраны.

Г.И.Лапушкин, Г.Н.Фрейберг

Московский физико-технический институт (государственный университет)

В настоящее время для промышленных целей широко используются технологии осмотической мембранной дистилляции (ОМД). Технология ОМД является затратной как из-за стоимости мембран, так и по причине использования дорогих и энергопотребляющих насосов (до 90 атм). В работах [1-3] была показана возможность использования дешевых мембран с каналами до 1 мкм а также значительного повышения производительности мембран за счет нагрева объема рабочего процесса. Но достаточно важной проблемой остается [3] получение технического вакуума в порах мембраны и поддержание его в течение длительного времени.

В настоящей работе сделана попытка оценить возможность дегазации мембран и получения технического вакуума в порах путём подачи в систему деаэрированной воды. Такая вода может быть получена в деаэраторе за счет нагрева, интенсивного перемешивания и возможно понижения давления в системе путем откачки атмосферы. Свойства деаэраторов хорошо изучены в теории теплофикационных систем и здесь не рассматриваются.

Для начала оценим объем воздуха, который содержится в 1 м² мембраны. Толщина мембраны может варьировать в пределах доли микрона – единицы микрон, можно взять толщину 10 мкм как максимум. Если считать, что весь объем мембраны занимает воздух (согласно [2] в обычной мембране более 90% составляет объем пор), то получаем 10 мл воздуха, причем с большим запасом, в несколько раз.

Согласно данным [4], растворимость N₂ в воде при 283.15°K, выраженная в единицах сольномоляльной концентрации составляет 0.84*10⁻³, для O₂ при той же температуре 1.64*10⁻³. Учитывая, что O₂ в два раза лучше растворяется и при этом его самого меньше в 4 раза, чем N₂, можно сделать вывод, что растворимость воздуха в основном определяется растворимостью азота. Простой расчет объема воды, необходимой для полного растворения 8 мл N₂ (так как примерно столько содержится в 10 мл воздуха), дает величину 0.008*283/(22.4*273*0.84*10⁻³)=0.44 л (исходя из объёма одного моля газа при н.у. 22.4 л и с учетом поправки на температуру). Практически невозможно провести растворение до состояния равновесия, так как это потребует слишком много времени, поэтому нужно брать значительный избыток воды; из расчетов можно сделать вывод, что требуется не менее 4 л деаэрированной воды на 1 м² мембраны.

Также очень важно оценить время дегазации мембраны. Процесс дегазации состоит из двух этапов – перемещения молекул вдоль канала поры и самого процесса растворения. Для начала оценим длину свободного пробега по формуле из [5]: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n_0\sigma} = 0.08-0.09$ мкм, где n₀ – число Лошмидта; для оценки кинетического сечения σ были использованы справочные данные [6]: d_{N₂}= 3.22Å°, d_{O₂}=3.02Å°, постоянная Сазерленда не учитывалась. Эта длина в несколько раз меньше эффективного диаметра поры, но в то же время при снижении давления на порядок длина пробега будет больше диаметра поры. Получается, что нужно проводить расчет для двух различных режимов перемещения молекулы вдоль канала. Согласно формуле Эйнштейна-Смолуховского [5] среднее время прохождения молекулы вдоль поры составит $\tau = \frac{L^2}{6D}$, где

коэффициент диффузии D можно оценить по формуле $D = \frac{1}{3}\lambda\bar{v}$, где $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ – средняя скорость движения молекул, равная 433-463 м/с. В итоге D≈0.14 см²/с и получаем $\tau \approx 10^{-8}$ с. Для оценки длина перемещения L, равная половине толщины мембраны, была взята 1 мкм. Используется именно половина длины поры, так как процесс идет с двух сторон мембраны и мы считаем, что молекула движется в ту сторону, которая ближе.

Для упрощенной оценки эффузии, можно представить её как диффузию с длиной свободного пробега, равной диаметру поры. Тогда $\lambda=0.5$ мкм, D≈0.7 см²/с – откуда следует, что в режиме эффузии транспорт молекул к водному мениску будет еще более быстрым.

Остается только оценить время растворения воздуха в воде. Согласно [4] для O₂ энтальпия растворения составляет -12.12 кДж/моль, для N₂ значение очень близкое: -12.67 кДж/моль, что можно было изначально ожидать, предполагая сходные механизмы взаимодействия. Величину

энергии активации можно грубо оценить исходя из этой величины, так как молекулы O_2 и N_2 неполярные, вследствие чего трудно ожидать отталкивания этих молекул от молекул воды, разрывать связи тоже не требуется, кроме может быть водородных, довольно слабых, поэтому можно ожидать достаточно низких значений энергии активации. Согласно [6] можно записать выражение для константы скорости реакции взаимодействия с поверхностью: $k = \frac{\bar{v} S}{4V} e^{-\frac{E_a}{RT}}$, где S – площадь водного мениска, а V – объем реакционного сосуда, легко заметить, что это частное даёт величину L – половину длины поры. В этой формуле \bar{v} – средняя скорость, которая уже была вычислена, энергию активации оценили в 12 кДж/моль (скорее всего это сильно завышенная оценка). В этом случае получается константа порядка 10^6 с^{-1} , и тогда время полупревращения для такой реакции составит порядка 10^{-6} с .

Все полученные значения времени очень малы по сравнению с практической длительностью процесса, поэтому можно ожидать, что процесс будет очень быстрым и длительной выдержки не потребуются. При этом важно интенсивно перемешивать поданную в объем деаэрированную воду, чтобы газ в порах не накапливался в водном мениске.

Учитывая, что процесс ОМД будет проводиться при повышенной температуре, где давление паров воды составит 30-300 тор, требования к техническому вакууму не очень жесткие, достаточно, чтобы давление остаточной атмосферы внутри поры было ниже на порядок и не превышало 3-30 тор, что легко достижимо таким способом.

При необходимости можно также повысить давление с двух сторон мембраны, что повысит растворимость газа, в первом приближении пропорционально приложенному давлению (закон Генри).

Таким образом, расчеты убедительно показывают, что достижение и поддержание технического вакуума в порах мембран достижимо путем растворения газов с помощью деаэрированной воды. Это можно выполнять в автоматическом режиме, по мере необходимости. Судя по данным [1] достаточно даже одного раза в неделю.

Литература.

1. *Фрейберг Г.Н.* Экспериментальные и теоретические исследования эффективности применения вакуума в осмотической мембранной дистилляции. // Мембраны и мембранные технологии. 2013. Т 3, № 4. С. 301–307.
2. *Jianhua Zhang* // Theoretical and experimental investigation of membrane distillation. 2011.
3. *Фрейберг Г.Н.* // Труды МФТИ. 2011. Т. 3, № 3. С. 45.
4. *Барбетова Л.П.* Растворимость газов (N_2 , O_2 , Ar) в смесях воды, метанола, этанола с этиленгликолем, пропиленгликолем, глицерином и растворах $(C_2H_5)_4NBг$ в этиленгликоле, их плотность и вязкость при 263-318К.// Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. 1984, Иваново.
5. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. М. Наука. 1975. с. (552).
6. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М. Высшая школа. 1984. с. (463).