

УДК 678.01:53

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРИСТЕННОГО ЭФФЕКТА
ПРИ ТЕРМОДИФФУЗИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ**

A. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, П. П. Фролов

Жидкостная термодиффузия в вертикальных колонках неоднократно применялась для разделения растворов полимеров [1—6], однако выбор наиболее эффективных условий процесса производился эмпирически, без количественного теоретического анализа.

Феноменологическая теория термодиффузионного разделения жидких смесей, наиболее полно разработанная де Гроотом, ограничивается рассмотрением бинарных смесей, в которых вязкость η , а также коэффициенты термодиффузии D_t и диффузии D не зависят от температуры и концентрации [7]. Согласно этой теории при изменении температуры изменяется лишь плотность ρ разделяемой смеси, так что конвекция в колонке зависит только от градиента плотности, а распределение скоростей конвекции v внутри зазора колонки описывается следующим уравнением:

$$v(x) = \frac{g}{6\eta} \frac{d\rho}{dx} x \left(x - \frac{a}{2} \right) \left(x - a \right), \quad (1)$$

где a — ширина зазора, g — ускорение силы тяжести, а ось абсцисс x перпендикулярна стенкам колонки. В безразмерных переменных это распределение имеет вид:

$$\omega_0(\xi) = -\frac{1}{6} \xi \left(\xi - \frac{1}{2} \right) (\xi - 1), \quad (2)$$

где

$$\xi = \frac{x}{a}, \quad \omega_0 = \frac{v\eta}{a^3 g (d\rho/dx)} \quad (3)$$

В большинстве случаев можно считать, что

$$\frac{d\rho}{dx} = -\frac{\Delta\rho}{a} = \text{const}$$

и тогда

$$\omega_0 = \frac{v\eta}{a^2 g \Delta\rho}, \quad (4)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей раствора у холодной и горячей стенок.

Если учесть, что вязкость растворов полимеров даже приближенно нельзя считать постоянной, то эти формулы окажутся неприменимыми. При решении задачи о конвекции в щели термодиффузионной колонки с учетом переменной вязкости целесообразно в первую очередь рассмотреть влияние того фактора, изменение которого в условиях реального экспери-

мента приводит к наибольшему изменению вязкости. В растворах полимеров даже небольшие изменения концентрации могут привести к значительным изменениям вязкости, так как можно считать, что вязкость (по крайней мере в интервале умеренных концентраций) зависит от концентрации по экспоненциальному закону:

$$\eta = \eta_0 e^{kc}, \quad (5)$$

где k — постоянная величина [8, 9].

Известно, что при понижении температуры на несколько десятков градусов вязкость растворов полимеров увеличивается в несколько раз. Увеличение же концентрации вблизи холодной стенки термодиффузационной колонки повышает вязкость в несколько десятков раз и более. Следовательно, основную роль в изменении вязкости играет изменение концентрации полимера в растворе, а не изменение температуры. Зависимость η от градиента скорости также несущественна, так как течение жидкости в колонке происходит при очень малых значениях его. Например, для гептана в колонке с шириной зазора $a = 0,05 \text{ см}$ средний градиент скорости течения составляет $\sim 30 \text{ сек}^{-1}$. Поэтому для термодиффузационной колонки вязкость текущих жидкостей весьма мало отличается от их вязкости, экстраполированной к нулевому градиенту скорости сдвига. Строгий учет этого отличия приводит к поправочному множителю, очень близкому к единице.

По изложенным причинам в дальнейшем предполагается, что вязкость раствора полимера зависит только от его концентрации. Строго говоря, при этом скорость конвекции зависит не только от x , но и от вертикальной координаты z . Однако, ограничиваясь приближенным решением задачи, можно принять, что концентрация раствора, а следовательно, и его вязкость, не зависят от z , и использовать установившееся распределение концентраций в зависимости только от x или ξ при бесконвекционном термодиффузационном процессе. Как следует из [7], это распределение имеет вид:

$$c = c_0 \frac{pe^{-p\xi}}{1 - e^{-p}}, \quad (6)$$

где c_0 — начальная концентрация раствора, а параметр p :

$$p = \frac{D_t}{D} \Delta T, \quad (7)$$

где ΔT — разность температур между горячей и холодной стенками. Параметр p связан с максимальным характеристическим временем θ_m , определяющим длительность установления данного распределения и выражаемым соотношением:

$$\theta_m = \frac{a^2}{D(\pi^2 + (p^2/4))}. \quad (8)$$

Если, например, $a = 0,05 \text{ см}$, $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, $D_t = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}\cdot\text{град}$, $\Delta T = 50 \text{ град}$, то $\theta_m = 39,4 \text{ сек.}$, т. е. при термодиффузии без конвекции установившийся режим наступил бы довольно быстро после начала процесса. Использование формулы (6) для приближенного решения задачи о термодиффузии с конвекцией допустимо по той причине, что конвективное движение происходит весьма медленно и поэтому мало влияет на относительное распределение концентраций в вертикальном сечении.

Задачу о распределении скоростей для этого случая можно формулировать аналогично задаче, решенной де Гроотом. Течение описывается уравнениями Навье-Стокса и является квазистационарным. Плотность раствора представляет собой линейную функцию x , т. е. $d\rho / dx = \text{const}$. Вязкость раствора зависит, согласно (5), от концентрации, которая определяется из (6).

Из уравнений Навье — Стокса:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial P}{\partial z} + g\rho = \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta(x) \frac{\partial v}{\partial x} \right], \quad (9)$$

где P — давление в жидкости, следует:

$$g \frac{d\rho}{dx} = \frac{d^2}{dx^2} \left[\eta(x) \frac{dv}{dx} \right] \quad (10)$$

и далее, с учетом (6), (7)

$$-\frac{a^2 g \Delta \rho}{\eta_0} = \frac{d^2}{d\xi^2} \left[\frac{1}{\varphi(\xi)} \frac{d\nu}{d\xi} \right], \quad (11)$$

где

$$\varphi(\xi) = \exp \left[-\frac{k c_0 p}{1 - \exp(-p)} \exp(-p\xi) \right]. \quad (12)$$

Если ввести функцию безразмерной скорости

$$\omega(\xi) = \frac{v \eta_0}{a^2 g \Delta \rho}, \quad (13)$$

то дифференциальное уравнение (11) перейдет в

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \left[\frac{1}{\varphi(\xi)} \frac{d\omega}{d\xi} \right] = -1. \quad (14)$$

Решение уравнения (14), удовлетворяющее граничным условиям и уравнению неразрывности

$$\omega(0) = \omega(1) = 0; \quad \int_0^1 \omega(t) dt = 0, \quad (15)$$

примет следующий вид:

$$\omega(\xi) = \int_0^1 \left(A_1 + A_2 t - \frac{t^2}{2} \right) \varphi(t) dt, \quad (16)$$

где A_1 и A_2 — константы, зависящие от вида функции φ .

Для очень малых p значения $\omega(\xi)$ стремятся к соответствующим значениям $\omega_0(\xi)$, уменьшенным в e^{kc_0} раз, так как начальная вязкость раствора полимера, согласно (5), равна $\eta_0 e^{kc_0}$. Для смесей низкомолекулярных веществ значение p редко превышает 0,5, а для растворов полимеров оно может достигать нескольких единиц или даже десятков, так как в этих растворах D_t и D — величины одного порядка [10, 11].

Числовой расчет значений функции $\omega(\xi)$ в интервале $0 \leq \xi \leq 1$ был выполнен на электронно-вычислительной машине «Минск» для нескольких значений p , примерно соответствующих фактическим условиям термодиффузионного разделения растворов полимеров. Для этого расчета была экспериментально определена концентрационная зависимость вязкости растворов полизобутилена со средневязкостным молекулярным весом $\sim 6 \cdot 10^5$ в гептане. Обработка экспериментальных данных при 50° и экстраполяция к $dv/dx = 0$ привела к соотношению:

$$\eta = 4 \cdot 10^{-3} e^{2.803c}, \quad (17)$$

где c выражено в $g/100 \text{ см}^3$ и η — в пузах. Растворы полизобутилена в гептане при $c < 3,5 \text{ г/100 см}^3$ не обладают предельным напряжением сдвига.

Результаты расчета приведены на рис. 1, на котором для сравнения дан также график $\omega_0(\xi)$, описывающий течение с постоянной вязкостью. На рис. 2 приведены графики установившегося распределения концентраций для тех же значений p , а также график зависимости $\eta = f(\xi)$, рассчитанный по формулам (17) и (6) для $p = 1$ и $c = 0,5 \text{ г/100 см}^3$.

Если значение p относительно мало, то разность концентраций у горячей и холодной стенок в одном горизонтальном сечении невелика, и из-за

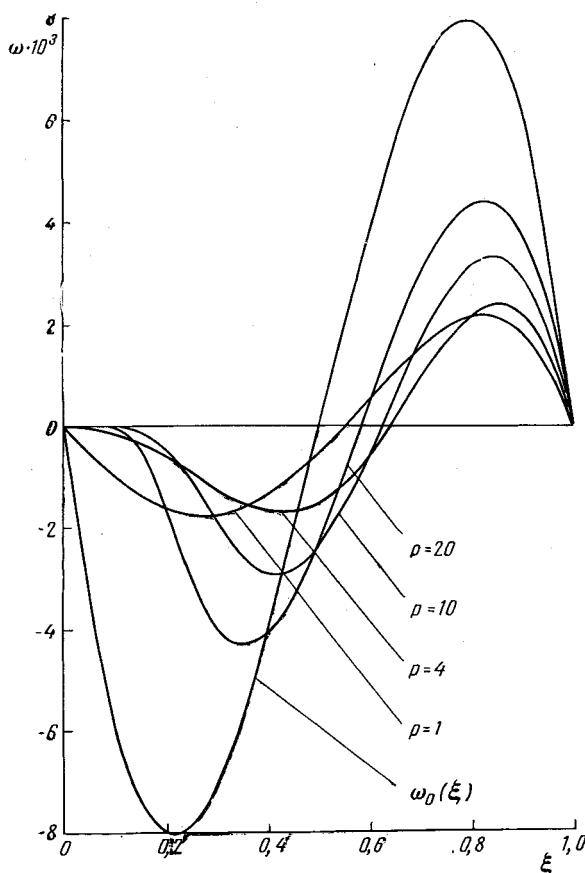


Рис. 1. Профили безразмерной скорости конвекции, рассчитанной для растворов полиизобутилена в гептане

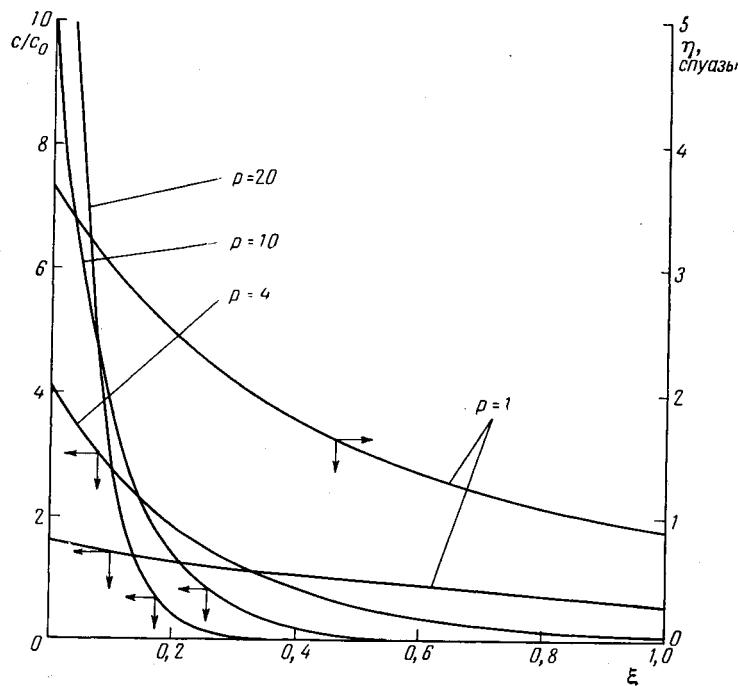


Рис. 2. Распределение концентраций и вязкостей по ширине щели при бесконвекционной термодиффузии

неравномерности распределения вязкости происходит значительное уменьшение скоростей конвекции. Кривая $\omega_0(\xi)$, соответствующая постоянной вязкости, имеет только одну точку перегиба при $\xi = 0,5$ и симметрична относительно этой точки. На графиках $\omega(\xi)$ этой симметрии нет и для относительно больших p (4, 10, 20) отчетливо видна еще одна точка перегиба при меньших ξ , отделяющая область медленного паростанции безразмерной скорости $\omega(\xi)$ вблизи $\xi = 0$ от области более быстрого ее изменения. Как видно из рис. 2, при больших p почти весь растворенный полимер концентрируется в тонком высоковязком слое, прилегающем к холодной стенке. Скорость конвекции в пристенном слое становится с ростом p исчезающе малой. Чем больше p , тем в более узком слое собирается большая часть полимера и тем с большей точностью можно считать этот слой неподвижным даже в рамках излагаемой приближенной теории. Если же учесть, что при больших концентрациях полимера раствор может обладать и предельным напряжением сдвига, то окажется, что пристенный слой станет совсем неподвижным.

В остальной части зазора колонки (за пределами пристенного слоя) при больших p циркулирует разбавленный маловязкий раствор. Наличие пристенного слоя тем меньше оказывается на конвекции в остальной части колонки, чем больше p (рис. 1).

Таким образом, слишком интенсивная термодиффузия в горизонтальном направлении, соответствующая очень большим значениям p , фактически концентрирует весь растворенный полимер в неподвижном или почти неподвижном пристенном слое. Вследствие этого, по существу, прекращается термогравитационное разделение по высоте колонки [5]. Это обстоятельство ограничивает применимость термодиффузионного фракционирования полимеров в растворе лишь такими системами полимер — растворитель, где отношение D_t/D невелико и существенно зависит от молекулярного веса растворенного полимера.

Выходы

1. Приближенно решена задача о распределении скоростей конвекции в жидкости, вязкость которой экспоненциально зависит от концентрации в зазоре вертикальной термодиффузионной колонки.

2. В случае растворов полимеров, вязкость которых также экспоненциально зависит от концентрации, при достаточно эффективном термодиффузионном процессе почти весь растворенный полимер концентрируется в пристенном загущенном слое у холодной стенки, вследствие чего разделение по высоте колонки очень затрудняется и часто становится практически невозможным.

3. Наличие предельного напряжения сдвига у разделяемых жидких смесей еще больше затрудняет или делает вообще невозможным процесс термодиффузионного разделения растворов полимеров.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Kössler, J. Krejsa, J. Polymer Sci., **29**, 69, 1958; **35**, 308, 1959; **57**, 509, 1962.
2. G. Langhammer, H. Pfenning, K. Quitsch, Z. Elektrochem., **62**, 458, 1958.
3. G. Langhammer, H. Förster, Z. phys. Chem., **15**, 212, 1958.
4. Т. Н. Хазанович, Докл. АН СССР, **157**, 165, 1964.
5. М. М. Кусаков, А. Ю. Кошевник, Д. Н. Некрасов, В. Ф. Чиркова, И. М. Шульпина, Докл. АН СССР, **158**, 1152, 1964.
6. D. L. Taylor, J. Polymer Sci., **A2**, 611, 1964.
7. S. R. de Groot, L'effet Soret. Diffusion thermique dans les phases condensées, Amsterdam, 1945.
8. М. М. Кусаков, Изв. Отд. техн. наук, **1944**, № 10—11, 672.

9. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
10. F. C. Whitmore, J. Appl. Phys., 31, 1858, 1960.
11. K. Nachtigall, G. Meyerhoff, Z. phys. Chem., 30, 34, 1961.

HYDRODYNAMIC THEORY OF WALL-EFFECTS AT THERMODIFFUSIONAL SEPARATION OF POLYMER SOLUTIONS

A. Yu. Koshevnik, M. M. Kusakov, P. P. Frolov

Summary

It was found approximate solution of the hydrodynamic problem about the distribution of convection rate of polymer solution in the clearance of vertical thermodiffusional column when the solution viscosity is exponential function of the concentration. At effective enough thermodiffusion nearly all dissolved polymer is concentrated in layer of low mobility near cold wall which hinder the distribution along the height of the column. The limiting shear stress in this layer even more hinders or even makes it impossible thermodiffusional separation of polymer solutions.