

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



ЛАТЫПОВ ДАМИР РАШИТОВИЧ

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРНЫМИ
ПЕРВАПОРАЦИОННЫМИ МЕМБРАНАМИ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ ИЗ
ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОЭФИРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ И
БОРНОЙ КИСЛОТ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор Клинов А.В.

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Сферы применения спиртов.....	12
1.2. Основные методы разделения азеотропных смесей.....	14
1.3. Принципы первапорационного разделения жидких смесей.....	19
1.4. История возникновения процесса первапорации, текущее положение и перспективы использования в промышленности.....	22
1.5. Виды процессов первапорации.....	25
1.6. Классификация материалов первапорационных мембран.....	29
1.7. Тенденции и перспективы первапорационного разделения в России и мире.....	37
1.8. Моделирование процесса первапорации.....	39
Выводы по главе 1.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	47
2.1. Экспериментальные исследования по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей.....	48
2.1.1. Методика изготовления полимерных полиуретановых мембран с селективным слоем на основе АЭФК и АЭБК.....	48
2.1.2. Экспериментальная первапорационная установка для разделения водно-спиртовых смесей.....	54
2.1.3. Методика проведения экспериментальных исследований по первапорационному разделению.....	57
2.1.4. Хроматографический метод анализа состава пермеата полученного в результате экспериментальных исследований.....	59
2.2. Экспериментальные исследования по определению сорбционной способности полимерных пленок на основе АЭФК и АЭБК.....	62

2.2.1. Методика изготовления полимерных полиуретановых пленок на основе АЭФК и АЭБК.....	63
2.2.2. Методика проведения испытаний по определению сорбционной способности полимеров.....	64
Выводы по главе 2.....	66
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРВОПОРАЦИОННОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ СМЕСИ ИЗОПРОПАНОЛ-ВОДА И ЭТАНОЛ-ВОДА.....	67
3.1. Поисковые исследования по первопорационному разделению смеси изопропанол-вода.....	68
3.2. Первапорационное разделение смеси этанол-вода.....	72
Выводы по главе 3.....	75
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРВАПОРАЦИИ НА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ АЭФК И АЭБК.....	76
4.1. Математическая модель процесса первапорации на основе концепции «Растворение-диффузия».....	76
4.2. Определение коэффициентов диффузии и концентраций насыщения воды и спиртов в исследуемых полиуретанах основе динамики набухания полимерных пленок.....	85
4.3. Определение параметров модели Флори-Хаггинса для расчета активностей компонентов разделяемой смеси в полимере.....	99
4.4. Моделирование процесса первапорации, сравнение расчетных и экспериментальных данных.....	106
Выводы по главе 4.....	110
ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И СОВМЕЩЕННОЙ СХЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕКТИФИКАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ	112

5.1. Техничко-экономический анализ процесса обезвоживания спиртов экстрактивной ректификацией.....	113
5.1.1. Обезвоживание изопропилового спирта.....	114
5.1.2. Обезвоживание этилового спирта.....	116
5.2. Техничко-экономический анализ процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов совмещенной схемой.....	118
5.3. Сравнение техничко-экономических показателей совмещенной и экстрактивной схем обезвоживания изопропилового и этилового спиртов.....	121
Выводы по главе 5.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Процессы разделения водно-спиртовых смесей широко применяются в промышленных технологиях химической, фармацевтической, пищевой и др. отраслей промышленности, а также в малотоннажной химии.

Традиционно для разделения жидких смесей используют процессы перегонки или ректификации. Термически нестабильные смеси разделяют с помощью вакуумной ректификации. Смеси с близко кипящими компонентами делят, усложняя аппаратную часть, увеличивая число ступеней разделения, а азеотропные смеси требуют применения специальных видов ректификации, таких как экстрактивная и азеотропная.

Для разделения азеотропных смесей, к которым часто относятся водно-спиртовые растворы, специальными видами ректификации необходимо подобрать разделяющий агент (азеотропный или экстрагирующий), при добавлении которого в исходную смесь происходит изменение летучести ее компонентов. Разделяющий агент во время проведения процесса выводится с одним из компонентов. Снижают потери разделяющего агента путем его регенерации и повторного использования. К недостаткам таких процессов относят сложность аппаратного оформления и большое энергопотребление.

В качестве дополнения или полной альтернативы процессам ректификации предлагается использование мембранного процесса разделения – первапорации. Процесс основан на селективном проникновении одного из компонентов разделяемой жидкой смеси через мембрану. Разделение основано на взаимодействии компонентов смеси с материалом мембраны, в одном из вариантов благодаря сродству к материалу мембраны (органические мембраны), в другом за счет размера молекул (неорганические мембраны). Первапорация экологичный процесс разделения, однако большую привлекательность представляют совмещенные процессы на основе ректификации и первапорации позволяющие снизить энергопотребление. Ректификацией происходит

концентрирование растворов до преазеотропной области, а окончательное разделение, до высокой степени чистоты первапорацией. Исследования, направленные на поиск новых материалов первапориционных мембран, являются перспективными. В данной работе исследовалась возможность использования полимерных полиуретанов в качестве материала селективного слоя первапорационных мембран для разделения азеотропных водно-спиртовых смесей.

Степень разработанности темы. Достижения в химии полимеров в середине 20 века привели к появлению большого разнообразия синтетических полимеров, которые в свою очередь расширили номенклатуру мембран с различными сепарационными характеристиками, а также механической и термической стабильностью. Одним из таких полимеров обладающим уникальными свойствами являются полиуретаны, в которых комбинируя диольные и диизоцианатные соединения при синтезе полиуретанов можно управлять структурой и свойством полимера, что в следствие влияет на сепарационные характеристики мембран. За рубежом для производства материалов для мембран в качестве исходного компонента наиболее широко используется полибутадиеи с гидроксильными концевыми группами. Тем не менее, такие полиуретаны имеют низкую прочность при растяжении, а также показывают низкую производительность и коэффициент разделения. Поэтому для решения этой проблемы в данной работе предлагается в качестве сшивающего агента для первапорационных мембран использовать гиперразветвленные полиолы, обладающие высокой растворимостью и низкими характеристическими вязкости, что приводит к хорошей совместимости с системами, которые необходимо сшивать.

Ранее использование гиперразветвленного полиола в качестве сшивающего агента осуществлялось группой российских ученых во главе Давлетбаевой И.М. (КНИТУ) и Воротынцевым И.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), но в качестве газоразделительных мембранах.

Объект исследования. Первапорационное обезвоживание водно-спиртовых смесей (изопропанол-вода и этанол-вода).

Предмет исследования. Первапорационные полимерные мембраны с селективным слоем из полиуретанов на основе аминоэфиров ортофосфорной кислоты (АЭФК) и аминоэфиров борной кислоты (АЭБК).

Цели и задачи исследования. Совершенствование процессов разделения азеотропных водно-спиртовых смесей на основе использования первапорации как основного процесса, так и в совмещенных схемах с процессами ректификации.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Разработка методик изготовления первапорационных мембран и пленок из исследуемых полимеров для проведения экспериментальных исследований по первапорации и набуханию;

Проведение экспериментальных исследований по первапорационному обезвоживанию водно-спиртовых смесей для определения коэффициентов разделения и потоков через мембрану в зависимости от состава полимера и температуры процесса;

Проведение экспериментальных исследований по набуханию для определения коэффициентов диффузии и растворимости в полимере компонентов разделяемой смеси;

Разработка математической модели массопереноса через полимерные мембраны с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК, удовлетворительно описывающая процессы первапорационного разделения водно-спиртовых смесей;

Разработка совмещенной технологической схемы обезвоживания водно-спиртовых смесей с применением процесса первапорации для снижения энерго- и ресурсозатрат.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

Получены экспериментальные данные по коэффициентам разделения и потокам компонентов, при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов с

помощью полимерных мембран с селективным слоем из полиуретана на основе АЭФК и АЭБК в концентрационном диапазоне от 50 до 99 % масс. спирта, при температурах 40 и 60 °С и вакууме в пермеатной части 20 мм рт.ст.

Получены экспериментальные данные по динамике набухания и условиям сорбционного равновесия полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК с отдельными компонентами (вода, изопропиловый и этиловый спирты) и с водно-спиртовыми смесями (этанол-вода и изопропанол-вода) в концентрационном диапазоне от 0 до 99 % масс. спирта, при температурах 22, 40 и 60 °С.

По экспериментальным данным определены коэффициенты диффузии чистых компонентов (вода, этанол и изопропанол) в полимерных полиуретановых пленках на основе АЭФК и АЭБК, при температурах 22, 40 и 60 °С.

По экспериментальным данным определены параметры модели Флори - Хаггинса для расчета коэффициентов активности низкомолекулярных компонентов в полимере как в случае отдельных компонентов (вода, этанол и изопропанол) так и для бинарных водно-спиртовых смесей (этанол-вода и изопропанол-вода).

На основе теории «Растворение-диффузия», разработана математическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные первапорационного обезвоживания смесей изопропанол-вода и этанол-вода через полимерную полиуретановую мембрану в концентрационной области от 50 до 99 % масс. спирта при температурах 40 и 60 °С и вакууме в пермеатной части 20 мм рт. ст.

Разработана совмещенная технологическая схема обезвоживания водно-спиртовых смесей с применением процесса первапорации, выявлено возможное снижение энергозатрат на проведение процесса в сравнении с экстрактивной ректификацией.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы:

Получен массив экспериментальных данных характеризующих сепарационные характеристики полиуретанов на основе АЭБК и АЭФК.

Разработана математическая модель и идентифицированы её параметры, позволяющих проводить проектные и поверочные расчеты процессов

первапарации на мембранах с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АБЭК.

Разработана методика изготовления полимерных селективных слоев из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК, изготовлен мембранный модуль для экспериментального изучения процесса первапарации на плоских полимерных мембранах.

Проведен сравнительный анализ энергозатрат при получении обезвоженного изопропилового и этилового спиртов методами экстрактивной ректификации и совмещенной схемой с применением процессов ректификации и первапарации.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач проводился физический эксперимент, использовались методы физического и математического моделирования.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов экспериментальных исследований подтверждается их воспроизводимостью, использованием стандартных методов физико-химических испытаний (в том числе, рекомендованных нормативной документацией), корректной статистической обработкой. Разработанная математическая модель базируется на законах сохранения, термодинамики и теории массопереноса. Надежность математической модели подтверждается удовлетворительным согласованием рассчитываемых и экспериментальных данных в широкой области составов и условий проведения процесса первапарации.

Положения, выносимые на защиту:

- Экспериментальные данные по сепарационным характеристикам (коэффициенты разделения, потоки компонентов) полимерных полиуретановых мембран при первапарационном обезвоживании смеси изопропанол-вода и этанол-вода при различных температурах проведения процесса.
- Экспериментальные данные по сорбционной способности полимерных селективных слоев к компонентам разделяемых водно-спиртовых смесей.

- Экспериментальные данные по коэффициентам диффузии компонентов разделяемых водно-спиртовых смесей в полимерных селективных слоях.
- Математическая модель процесса первапорационного разделения водно-спиртовых смесей на полимерных мембранах с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК, разработанная в рамках концепции «Растворение-диффузия».

Апробация работы. Основные положения работы доложены на: VII Всероссийской студенческой научно-технической конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», Казань, 2024; VII международной молодёжной научной конференции «TATARSTAN UPXPRO 2023», Казань, 2023; XI Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2022 », Казань, 2022; VI Всероссийской студенческой научно-технической конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология», Казань, 2022.

Личный вклад автора заключается в разработке и изготовлении мембранного модуля для плоских полимерных мембран. Изготовлении полимерных полиуретановых пленок на основе АЭФК и АЭБК. Изготовлении полимерных первапорационных мембран с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК фазоинверсионным методом с помощью формования из раствора. Проведении экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных, аналитическое измерение составов и свойств разделяемых смесей. Участие в создании математической модели для описания процесса переноса через полимерную мембрану. Проведении расчетов, сопоставлении их с экспериментальными данными, идентификации параметров модели. Разработке совмещенной схемы для обезвоживания изопропилового и этилового спиртов и её сравнительного анализа с экстрактивной ректификацией, на основе энергетических затрат.

Публикация работы. Основное содержание работы опубликовано в 16 научных работах, из них 9 публикаций входит в перечень рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. Диссертация по своим целям и задачам, содержанию, научной новизне и методам исследований, соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в пунктах: 2. Теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов; 4. Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратного оформления.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 107 источников. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, включает 20 таблиц, 55 рисунков, 2 приложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-19-00136 и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Автор выражает благодарность сотруднику ФГБОУ ВО «КНИТУ» к.т.н., доценту Фазлыеву А.Р. за помощь в работе.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Сферы применения спиртов

Спирты важные химические вещества, используемые во многих отраслях промышленности, к спиртам предъявляются строгие требования по качеству и степени чистоты.

Наибольшую ценность для химической промышленности имеют абсолютированные спирты. Сложностью при производстве и регенерации абсолютированных спиртов является образование азеотропных смесей с водой. В большинстве случаев подобные смеси разделяют азеотропной ректификацией, при которой в водно-спиртовую смесь добавляют третий компонент, например циклогексан или бензол. Дополнительные экономические затраты разделения связаны с необходимостью дальнейшей очистки спирта от примесей. Появляется необходимость в использовании дополнительного оборудования и подбора условий проведения процесса.

Первапорационное мембранное разделение является перспективным процессом для разделения водно-спиртовых смесей. Молекулы спирта имеют больший размер в сравнении с молекулами воды. С помощью первапорационного разделения на гидрофильных мембранах можно разделять водно-спиртовые смеси и получать абсолютированный спирт, за счет разделения на молекулярном уровне.

Наиболее перспективным и экономически целесообразным является использование совмещенной схемы разделения, при которой простой перегонкой спирты концентрируют до преазеотропной области, а с помощью первапорационного разделения получают абсолютированный спирт. Схема позволяет отказаться от использования дополнительных компонентов и оборудования, необходимого для их регенерации.

Наиболее востребованными спиртами являются этиловый и изопропиловый. Абсолютированный этиловый спирт должен соответствовать ряду требований,

указанных в нормативных документах. Одним из основных является содержание спирта, согласно ГОСТу в абсолютированном этиловом спирте, доля этилового спирта, должна быть не менее 99 % масс. Изопропиловый спирт регламентируется ГОСТ 9805-84 «Спирт изопропиловый», согласно данному ГОСТу в абсолютированном изопропиловом спирте, доля изопропилового спирта, должна быть не менее 99,7% масс.

В космической и строительной сфере абсолютированный этиловый [1] и изопропиловый [2] спирты применяются при изготовлении аэрогеля, являющегося инновационным теплоизоляционным материалом. Производство аэрогеля сложный процесс, вначале при помощи химических реакций гель полимеризуется и из него получается промежуточный желеобразный продукт. Из данного продукта с помощью абсолютированного спирта удаляется вода. Полное удаление воды, залог получения качественного продукта, поэтому в процессе используется именно абсолютированный спирт.

В фармацевтической промышленности абсолютированный этиловый спирт применяется при изготовлении фармацевтической субстанции спирта этилового. В состав фармацевтической субстанции входит вспомогательное вещество и этиловый спирт с концентрацией 99,5 % масс. и выше, определенные в соответствии с Федеральным законом от 12 апреля 2010 года N 61-ФЗ "Об обращении лекарственных средств". На основе фармацевтической субстанции производятся многие вакцины и лекарственные препараты. С 1 января 2021 года в Российской Федерации вступили в силу поправки в законы №171-ФЗ и 61-ФЗ, регулирующие производство и оборот этанола. Согласно новым правилам фармацевтические компании изготавливающие лекарственные средства и поставщики должны производить фармацевтической субстанции исключительно из собственного сырья.

В автомобильной промышленности абсолютированный этиловый спирт используется при производстве этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ). ЭТБЭ высокоэффективная и безопасная антидетонационная присадка, используется для улучшения эксплуатационных свойств топлива и сокращения выбросов в

окружающую среду автомобильным транспортом. Синтез ЭТБЭ проходит в реакции изобутилена и этилового спирта, высокое содержание воды в этиловом спирте снижает скорость реакции и выход основного продукта. Согласно исследованиям [3], наибольшая конверсия в реакции происходит при содержании воды в этиловом спирте до 1 % масс..

1.2. Основные методы разделения азеотропных смесей

Экстрактивная ректификация

Экстрактивная ректификация заключается в использовании дополнительного специального подобранного компонента (труднолетучего) для разделения близко кипящей или азеотропной смеси. Данный компонент называют разделяющим или экстрактивным агентом, он позволяет разделить смесь на достаточно чистые компоненты за счет избирательного растворения в нем менее летучего компонента смеси. Экстрактивный агент изменяет его коэффициент летучести, позволяя разделить исходную смесь. Выбирают экстрактивный агент на основе методов опирающихся на данные о свойствах компонентов, либо на данные о свойствах смеси (образуемой компонентами и предполагаемыми разделяющими агентами). На рисунке 1 представлена диаграмма равновесия и влияние добавки экстрактивного агента при разделении смеси близкокипящих компонентов и азеотропную смесь с помощью экстрактивной ректификации.

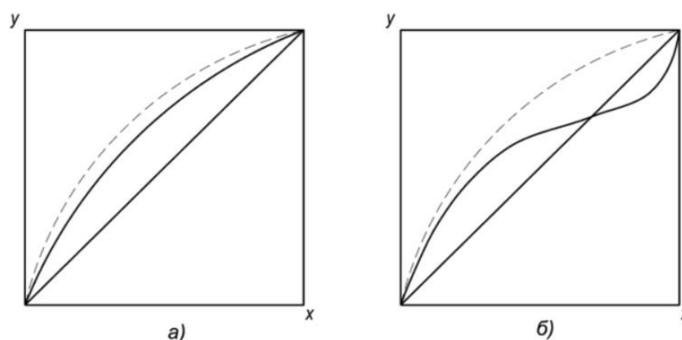


Рисунок 1 – Влияние добавки экстрактивного агента на равновесие при разделении (влияние экстрактивного агента изображено пунктирной линией): а) близкокипящих компонентов; б) азеотропной смеси

На рисунке 2 представлена схема установки для экстрактивной ректификации. В разделяемую смесь $A+B$ добавляют экстрактивный агент C (труднолетучий). Экстрактивный агент C подается на верхнюю тарелку и вместе с флегмой стекает вниз по колонне 1, он увлекает за собой менее летучий компонент B , экстрагируя его. Экстрактивный агент понижает упругость паров компонента B способствуя разделению исходной смеси. С верхней части колонны 1 отбирается компонент A с заданной чистотой, а в кубовой части колонны 1 смесь компонентов $B+C$. С помощью насоса данная смесь поступает в ректификационную колонну 2, где происходит разделение, верхним продуктом отбирают компонент B , а нижним продуктом компонент C . Из кубовой части колонны 2 экстрактивный агент C насосом с помощью насоса поступает в колонну 1, замыкая цикл.

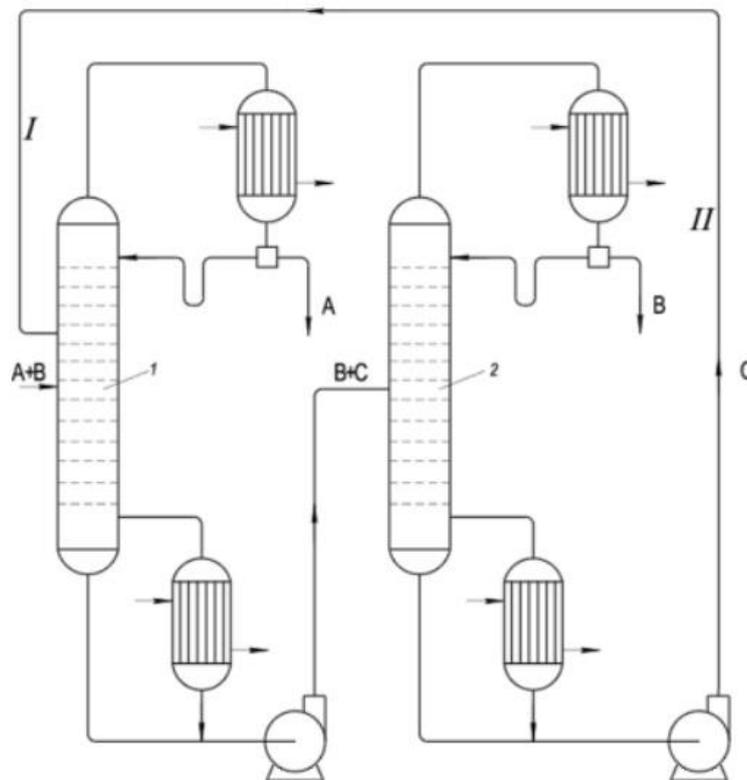


Рисунок 2 – Схема установки экстрактивной ректификации с регенерацией экстрактивного агента

При подборе экстрактивного агента необходимо учитывать свойства системы, также экстрактивный агент должен соответствовать ряду требований:

- Обладать селективностью (изменять взаимную летучесть компонентов);
- Должен существенно отличаться по температуре кипения от компонентов смеси;
- Не должен образовывать азеотропов с компонентами смеси;
- Легко регенерироваться;
- Иметь низкую стоимость, быть безопасным и доступным;
- Иметь инертность по отношению к компонентам смеси;
- Не вызывать коррозию оборудования, не разлагаться при нагревании.

К недостаткам экстрактивной ректификации можно отнести экономические и капитальные затраты связанные с увеличением нагрузки при испарении в кубе экстрактивной колонны и последующую регенерацию экстрактивного агента.

Азеотропная ректификация

Азеотропная ректификация отличается от экстрактивной ректификации тем, что экстрактивный агент, избирательно растворяет в себе один из компонентов смеси изменяет его летучесть (не образуя азеотропа) и выводится из ректификационной колонны в виде кубового продукта, а азеотропный (разделяющий) агент наоборот создает с одним из компонентов или несколькими компонентами азеотроп, который может выводиться из ректификационной колонны как в виде кубового продукта, так и в виде дистиллята, но обязательным условием является то, что один из компонентов исходной смеси должен отбираться практически в чистом виде. Для азеотропной ректификации возможны три варианта разделения смесей.

При первом варианте разделения азеотропной смеси А+В используют азеотропный агент С, образующий с одним из компонентов новую азеотропную смесь, обладающую минимальной температурой кипения. Образованная азеотропная смесь обладает большей летучестью и выводится из

ректификационной колонны в виде дистиллята, а второй практически чистый исходный компонент удаляется из ректификационной колонны в виде кубового продукта.

При втором варианте разделения азеотропной смеси А+В используют азеотропный агент С, образующий с одним из компонентов новую азеотропную смесь, обладающую максимальной температурой кипения. Образованная азеотропная смесь обладает меньшей летучестью и выводится из ректификационной колонны в виде кубового продукта, а второй практически чистый исходный компонент удаляется из ректификационной колонны в виде дистиллята.

При третьем варианте разделения азеотропной смеси А+В используют азеотропный агент С, образуют азеотропную смесь с обоими компонентами, но ключевым отличием новой азеотропной смеси является иное отношение исходных компонентов А и В. Образованная летучая азеотропная смесь из трех компонентов (А, В и С) выводится из ректификационной колонны в виде дистиллята, а один из исходных практически чистых компонентов удаляется из ректификационной колонны в виде кубового продукта.

К азеотропному агенту предъявляется ряд требования при подборе, он должен:

- Обладать селективностью;
- Легко регенерироваться;
- Иметь низкую стоимость, быть безопасным и доступным;
- Не вызывать коррозию оборудования, не разлагаться при нагревании.

Азеотропный агент подбирают основываясь на втором законе Вревского, он определяет смещение состава смеси при изменении внешних условий [4]:

Если давление (температура) системы раствор—пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше;

Если давление (температура) системы раствор—пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

К недостаткам азеотропной ректификации также, как и к недостаткам экстрактивной ректификации относятся экономические и капитальные затраты на дополнительное оборудование для разделения и регенерации азеотропного агента. Дополнительно можно отнести сложность подбора азеотропных агентов, а также токсичность некоторых из них.

Разделение при переменном давлении

Одним из немногих специальных видов разделения являющихся экологически безопасным, является процесс ректификационного разделения при переменном давлении (РПД), к нему в том числе относится ректификационное разделение под вакуумом.

Принцип разделения РПД заключается в том, что изменение давления процесса может изменять относительную летучесть компонентов смесей образующих азеотроп, либо смесей с близкими температурами кипения. При разделении некоторых смесей применение РПД приводит к значительному изменению состава азеотропной смеси или увеличению относительной летучести близкикипящих компонентов, позволяющее разделить исходную смесь без использования разделяющих агентов. Принцип разделения основан на втором законе Вревского. Например, при давлении в 70 мм рт. ст. этанол не образует азеотроп с водой и кипит при 28 °С. При помощи РПД можно разделять не только бинарные смеси, также разделению подлежат многокомпонентные смеси, которые имеют границы разделения. Для разделения подобных смесей используют последовательное изменение давления.

Практическое применение данного метода разделения азеотропных смесей оказалось не востребовано, в виду небольшого интервала изменения давлений, ограниченного температурами хладагентов, которые используются в

дефлегматорах для конденсации паров и теплоносителях используемых в кубах ректификационных установок. Также в исследовании [5] указывается, что проведение процесса РПД для смеси этанол-вода при 65 мм рт. ст. для разрушения азеотропа и получения обезвоженного этанола является экономически нецелесообразным по сравнению с другими схемами разделения из-за высоких затрат.

Осушка с помощью адсорбентов

Известен способ получения обезвоженных спиртов с помощью адсорбентов. Исходным сырьем для проведения процесса очистки является продукт, получаемый в процессе ректификационного разделения водно-спиртовой смеси с концентрацией спирта близкой к точке азеотропа. Далее полученное сырье поступает в адсорбционную колонну.

Сущность метода заключается в том, что компоненты исходной смеси проходя через слой адсорбента в определенном соотношении сорбируются на его поверхности (преимущественно вода). В результате получают спирт с низким содержанием воды. В случае, если уровень содержания воды в конечной смеси не достигает требуемых значений, процесс очистки повторяют на порции свежего или регенерированного адсорбента.

Проведение процесса разделения обусловлено высокими капитальными и энергетическими затратами. Дополнительно к недостаткам относятся потери адсорбента и необходимость его регенерации. В связи с вышеизложенным процесс очистки спиртов данным методом не нашел широкого применения в промышленности.

1.3. Принципы первапорационного разделения жидких смесей

Первапорация — это процесс разделения жидких смесей с помощью полупроницаемой мембраны, движущей силой которого является разность химических потенциалов между двумя сторонами мембраны. Процесс разделения

осуществляется при селективном проникновении одного из компонентов смеси через полупроницаемую мембрану с одной стороны и удаления этого компонента с другой стороны мембраны в виде пара с низким парциальным давлением, создаваемым с помощью вакуумирования или продувки инертным газом [6, 7]. В процессе первапорационного разделения исходная жидкая смесь делится на 2 потока - ретант и пермеат. Ключевым компонентом смеси может быть как пермеат, так и ретант. Ретантом называется концентрированная исходная смесь, находящаяся со стороны селективной части мембраны. Компонент, прошедший через мембрану и выделившийся на другой стороне селективного слоя в виде пара, называют пермеатом, далее данный компонент с помощью конденсатора переходит из паровой фазы в жидкую. Принцип первапорационного разделения жидких смесей представлен на рисунке 3.

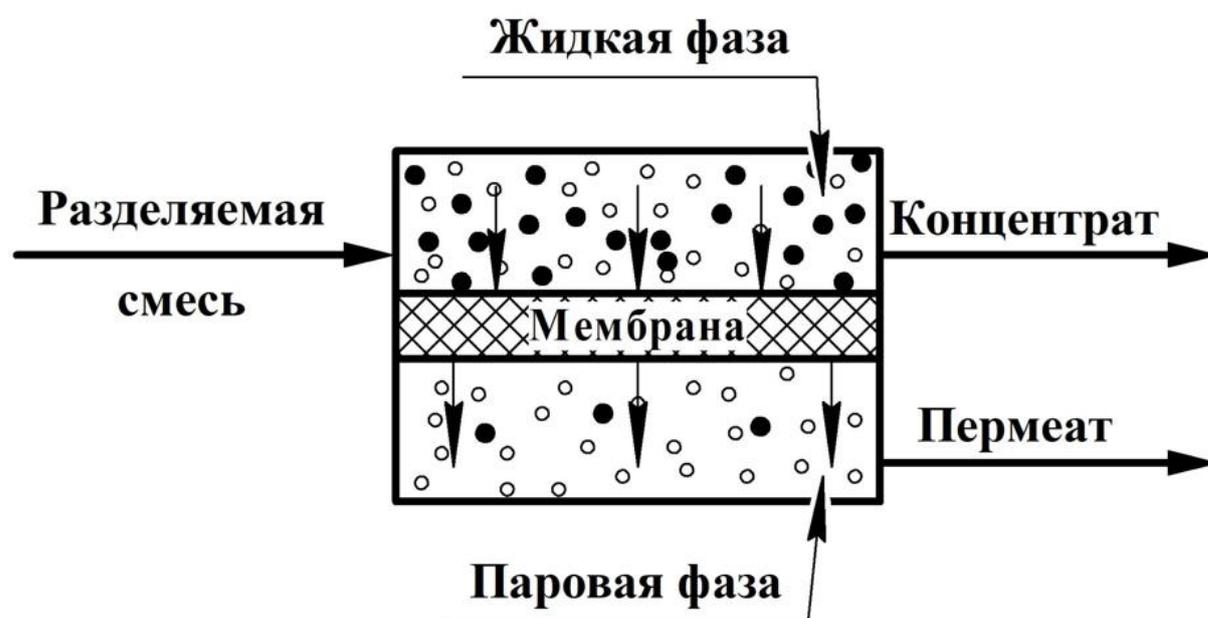


Рисунок 3 – Принципиальная схема разделения жидких смеси с помощью процесса первапорации

Разделение происходит благодаря избирательному проникновению преимущественно одного из компонентов смеси в селективный слой мембраны, вызванный взаимным сродством и скоростью диффузии компонентов жидкой

смеси. При первапарации изменение фазы происходит на протяжении всей толщины мембраны, это является отличием от других мембранных процессов. Бининг предложил описывать первапарацию с помощью механизма растворения – диффузии [8].

Процесс первапарационного разделения согласно диффузионной модели испарения можно поделить на три стадии:

1. Сорбция. Селективное поглощение компонента смеси мембраной, на границе жидкость-мембрана;
2. Диффузия. Диффундирование сорбированных компонентов через мембрану в соответствии с градиентом химического потенциала;
3. Испарение. Десорбция пермеата на противоположной поверхности мембраны.

От сорбции и диффузии зависят поток пермеата через мембрану и коэффициент разделения. Молекулярное разделение, контролируется термодинамическим разделением (коэффициент сорбции), то есть сорбция зависит от параметров растворимости растворенного вещества в мембранном материале [9]. Коэффициент массоотдачи регулируется размером, формой, молекулярной массой растворенного вещества и материалом из которого изготовлена мембрана.

Основными сепарационными характеристиками первапарационной мембраны являются поток пермеата через мембрану \bar{j} , коэффициент разделения α и индекс первапарационного разделения PSI , которые вычисляются по следующим выражениям [10, 11]:

$$\bar{j} = \frac{m_p}{F_m \Delta t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\bar{x}_A^P / \bar{x}_A^F}{\bar{x}_B^P / \bar{x}_B^F} \quad (2)$$

$$PSI = \bar{j} \cdot (\alpha - 1) \quad (3)$$

где m_p – масса пермеата, кг; F_m – эффективная площадь мембраны, м² и Δt – время накопления пермеата, \bar{x}_A^F и \bar{x}_B^F – массовые концентрации компонентов A и B в ретентате (в сырье), % масс., \bar{x}_A^P и \bar{x}_B^P – массовые концентрации компонентов A и B в пермеате, соответственно, % масс.

Химические свойства, строение и форма мембранных материалов могут изменяться, чтобы дополнительно влиять на коэффициенты диффузии, сорбции и селективность, а следовательно, изменять её проницаемость и коэффициент разделения.

1.4. История возникновения процесса первапорации, текущее положение и перспективы использования в промышленности

До 70-х годов 20-го века мембранным процессам разделения не придавалось важного значения [12]. Термин первапорация «pervaporation» впервые использовал Кобер в 1917 году, при этом в отечественной научной литературе процесс первапорации называют испарением через мембрану [13]. Слово первапорация возникло как аббревиатура слов проницаемость «permeation» и испарение «evaporation» при описании явления, происходящего во время проведения экспериментов по диализу. В ходе эксперимента в колбу Кьельдаля залили 300 мл сывороточного альбумина и 25 мл толуола, колбу герметично закупорили материалом из нитрата целлюлозы и оставили под обдувом вентилятора при температуре 37° С. Через 24 часа после начала эксперимента практически вся вода из колбы испарилась, а значительное количество толуола осталось. Исходя из этого эксперимента был сделан вывод, что материал, из которого изготовлена пробка для колбы является полупроницаемой [14].

На протяжении 18 лет с момента обнаружения данного явления, первапорация не находила применения и только в 1935 году Фарбер признал пользу процесса для разделения и концентрирования белковых растворов, а также водных и водно-глицериновых растворов ферментов [15]. Спустя еще 14 лет в

1949 году успешное применение первапорации для обезвоживания спирта в своей докторской диссертации показал Швоб [16]. С 1958 по 1962 год Биннинг и его коллеги исследовали разделение углеводородных смесей с помощью процесса первапорации [17]. В своих исследованиях они использовали гидрофобные мембраны из материалов подобных полиэтилену. Эксперименты показали, что при повышении температуры до 150 °С увеличился поток пермеата через мембрану [18]. В ходе экспериментов была установлена разница в скорости проникновения между олефинами, парафинами и ароматическими соединениями. Был сделан вывод, что разветвленные изомеры проникают медленнее, чем линейные углеводороды [19]. Данные выводы привели исследователей к возможности потенциального использования процесса первапорации для повышения октанового числа бензина. Исследования продолжились в течении нескольких лет, было получено множество патентов, однако поток пермеата был настолько незначительным, что о промышленном внедрении не могло быть и речи, в связи с отсутствием экономической целесообразности.

1970-е годы происходит подъем интереса к первапорации, большое число областей химической промышленности стали рассматривать возможность использования процесса первапорационного разделения. В 1976-ом году Аптелем было предложено разделять азеотропные смеси с помощью процесса первапорации [20]. Над подобной идеей трудился Ниль, он опубликовал свою работу в 1983-ем году [21]. Но, как и ранее применение в промышленности являлось экономически нецелесообразным из-за низкого потока пермеата.

В 1980-х годах параллельно с исследованиями других ученых компания Gesellschaft für Trenntechnik Co (GFT) разработала композитную мембрану. В качестве основы мембраны использовался пористый поливинилхлорид (акрилонитриловый) субстрат, а селективный слой состоял из тонкого слоя сшитого поливинилового спирта. Данная разработка стала прорывом в отрасли, позволившая коммерциализировать процесс первапорации для обезвоживания этилового спирта. За годы разработок и исследований, благодаря полученному опыту были созданы мембраны с асимметричной структурой. Мембраны стали

производительнее, а накопленные знания подтолкнули на создание опытно-промышленной установки. В 1982 году была запущена одна из первых демонстрационных установок по обезвоживанию этилового спирта, с производительностью 1200 л/день, степень чистоты этилового спирта составляла 99,2 % масс.. Чуть позже появились установки с повышенной производительностью от 2000 до 15000 л/день [6]. Спустя несколько лет, в 1988 году в городе Бетанивиль (Франция) был построен завод, на котором основным процессом разделения выступала первапорация. На заводе этиловый спирт обезвоживали до концентрации 99,8 % масс., а производительность составляла 5 т/ч [22].

С течением времени ученые начали разрабатывать мембранные материалы для гидрофильной первапорации, которые позволяют удалять из водно-органических смесей органические компоненты, а одними из первых подобным мембран стали мембраны на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) [23, 24, 25]. Первое практическое применение было в 1993 года на заводе в Калифорнии (США), там использовались спирально навитые ПДМС мембраны для очистки грунтовых вод от трихлорэтилена [26].

Важным этапом развития первапорации стала разработка органоселективных мембран для разделения органических смесей. Во Французском институте нефти на экспериментальной первапорационной установке была проведена работа по очистке ЭТБЭ, который использовался в Европе в качестве присадки, повышающей октановое число топлива. Работа по очистке ЭТБЭ продемонстрировала перспективность процесса первапорации в органо-органическом разделении. Благодаря положительным результатам исследований произошло промышленное внедрение органоселективных мембран для удаления метанола и этанола из органических смесей [27]. В последующие годы было проведено большое количество исследований, направленных на изучение мембранных материалов, которые помогли расширить сферу применения процесса первапорации в разделении жидких смесей.

В настоящее время целесообразность развития любой технологии зависит от экономической и экологической составляющей. При разделении жидких

смесей, которые легко разделяются основными методами, такими как простая перегонка или ректификация, процесс первапорационного разделения не выглядит столь привлекательным из-за высоких капитальных затрат и сравнительно низкой производительности, не смотря на его универсальность и гибкость. Однако высокая эффективность первапорации при разделении азеотропных и близко кипящих смесей делает её экономически привлекательной, в сравнении с азеотропной и экстрактивной ректификацией. Вектор развития первапорации лежит в направлении совместного использования с методами разделения на основе ректификации для получения продукта высокой чистоты из азеотропных или близко кипящих смесей. Ректификация будет использоваться для предазеотропного концентрирования, а первапорация для разрушения азеотропов и постазеотропного концентрирования [28].

1.5. Виды процессов первапорации

Процесс первапорационного разделения можно поделить на три основные области применения, в зависимости от этого используются мембраны различного типа [27].

Обезвоживание органических растворителей

Данная область является самой обширной. Для обезвоживания органических смесей используют гидрофильные мембраны. Слово гидрофильность образовано от двух слов (с древнегреческого «hydro» вода и «philia» любовь), дословно можно перевести как «любить воду», с научной точки зрения это характеристика интенсивности взаимодействия вещества с водой. Гидрофильные материалы имеют высокую способность впитывать воду за счет сил межмолекулярного взаимодействия.

В гидрофильной первапорации в качестве селективного слоя мембран используют полимеры. Разделение в полимерных мембранах основано на растворении компонентов в селективном слое и их диффузии через свободные

объемы. Основным критерием для подбора полимера является сродство к компоненту разделяемой смеси, дополнительный вклад в разделение вносит эффект различия размеров молекул компонентов, проходящих через полости свободного объема. Поливиниловый спирт (ПВС) один из первых коммерческих материалов для первапорационных мембран, он считается эталонным полимером гидрофильных мембран для обезвоживания водно-органических смесей [29]. Гидрофильность ПВС придает боковая гидроксильная группа, в определении конечных свойств материала именно эта группа оказывает основное влияние. Недостатками мембран с селективным слоем из ПВС является относительно низкий поток пермеата (обычно менее $0,3 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{час}$) и растворимость ПВС в воде, вызывающая набухание мембраны. В исследовании [30] приводятся данные по потоку пермеата через мембрану и коэффициенту разделения для первапорационной мембран из ПВС при разделении азеотропной смеси этанол-вода, поток пермеата составил $0,12 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$, а коэффициент разделения в районе 10. Для улучшения сепарационных характеристик и увеличения срока службы мембран используются различные способы смешивания и сшивки. Сшивание - метод улучшения полимеров, заключающийся в объединении двух полимерных цепей и сдерживании растворения других цепей, для сшивания используют ангидриты карбоновых кислот или диальдегиды. Побочным эффектом при сшивании полимеров является ограничение подвижности и гибкости цепей, приводящее к снижению потока, в следствии уменьшения коэффициента диффузии растворенного вещества [31]. Исходя из побочных явлений обычный диапазон сшивки составляет 4-8 % от общего числа имеющихся сшитых функциональных групп. Также стоит отметить, что мембраны ПВС имеют короткий срок службы при обезвоживании органических компонентов, в следствии разрушения эфирных связей в мембране. Исследования по смешиванию ПВС с другими полимерами с менее плотной структурой показали увеличение потока пермеата, в следствии снижение кристалличности мембраны из ПВС. В качестве смешиваемых гидрофильных полимеров использовались хитозан, [32] и альгинат натрия [33]. Модификация мембран, основанная на

смешивании [34] и сшивании [35], приводит к поиску компромисса между потоком и коэффициентом разделения для полимерных мембран из ПВС.

Удаление органических компонентов из воды

Для удаления органических компонентов из воды используют гидрофобные (иногда также называемые органофильные) мембраны. Слово гидрофобность образовано от двух слов (с древнегреческого «hydro» вода и «phobos» страх/боязнь), дословно можно перевести как «страх/боязнь воды», с научной точки зрения означает физическое свойство молекулы вещества отталкивать воду. Одним из основных направлений использования процесса первапорации с гидрофобными мембранами является очистка сточных вод от следов органических компонентов. Попадая в окружающую среду органические соединения загрязняют её, создавая угрозу экологической безопасности. Предприятия несут экономические затраты в виде потерь органических компонентов, которые могли быть регенерированы и использованы повторно в процессе разделения. Использование специальных методов разделения является экономически-нецелесообразным из-за высоких энерго- и ресурсозатрат. Использование процесса первапорационного разделения с гидрофобными мембранами является альтернативой, благодаря высокой степени извлечения растворенных веществ, чем при использовании ректификации [35, 36, 37].

Подобно гидрофильной первапорации, при гидрофобном разделении в качестве селективного слоя мембран также используют полимеры. Отличие заключается в том, что разделение жидких смесей с помощью гидрофобной мембраны происходит преимущественно благодаря сорбционной селективности, в связи с тем, что коэффициент диффузии органических веществ ниже с точки зрения молекулярных размеров, соответственно диффузионная селективность при разделении водно-органических смесей отсутствует. При поиске и создании новых гидрофобных мембранных материалов решающее значение имеет термодинамическая сорбция компонентов. Зачастую, чем ближе параметр

растворимости разделяемого компонента к параметру мембранного материала, тем сильнее сродство и соответственно лучше разделение [38].

Для удаления органических компонентов из воды используют такие гидрофобные полимеры, как полидиметилсилоксан (ПДМС), полиоктилметилсилоксан (ПОМС), этиленпропиленовый сополимер (СКЭП) и др. [39]. Тем не менее ПДМС является наиболее широко изученным гидрофобным мембранным материалом для первапорации [40]. К преимуществам мембран из ПДМС можно отнести отличные параметры разделения при извлечении органических компонентов из водного раствора, стабильность и технологичность. В исследовании [41] приводятся данные по потоку пермеата через мембрану и коэффициенту разделения для первапорационной мембран из ПДМС при разделении смеси этанол-вода с содержанием этанола 5 % масс.. При температуре процесса 30 °С поток пермеата составил 0,0456 кг/м²·ч, а коэффициент разделения в районе 10. Для улучшения параметров мембран из ПДМС их также подвергают сшивке. Наиболее часто используется ПДМС с концевыми гидроксильными группами, который сшивается тетраэтоксисиланом (ТЭОС) посредством реакции конденсации с образованием трехмерной сетчатой структуры. Также для сшивки используют ПДМС с концевыми виниловыми группами, который посредством реакции присоединения с гидросилилсодержащим сшивающим агентом образует линейную архитектуру.

Разделение органо-органических смесей

Разделение органо-органических смесей важная задача в химической промышленности, но данные процессы являются энергоемким [42]. Сложностью в развитии и применении органофильных мембран является подбор селективного слоя практически для каждой разделяемой смеси в отдельности. В сравнении с водно-органическими смесями, органо-органические смеси представляют собой более сложную задачу разделения, связанную с большим набуханием полимеров в чистом органическом растворе, которое уменьшает стабильность мембраны и ухудшает способность разделения компонентов за счет различия размеров

молекул. Помимо прочего органические компоненты в некоторых смесях (например, ароматических/алифатических) проявляют схожие физико-химические свойства, приводящие к недостаточной разнице в диффузионной способности мембраны и растворимости компонентов. В настоящее время полимерные первапорационные мембраны были изучены для разделения трех основных видов смесей, таких как, ароматические/алифатические смеси (бензол/циклогексан, толуол/н-гептан), полярные/неполярные смеси (метанол/метил третий-бутиловый эфир (МТБЭ)) и для обессеривания бензина (тиофен/н-гептан) [43].

1.6. Классификация материалов первапорационных мембран

В процессе первапорационного разделения применяются мембраны, состоящие из подложки (основы), на которую наносится селективный слой. Преимущественно мембраны имеют анизотропное строение и ассиметричную структуру. Основными требованиями, предъявляемыми к материалу мембраны, является открытая пористость подложки, которая минимизирует сопротивление при переносе вещества и высокая пористость селективного слоя с ограниченным распределением по размеру.

Подбор материала подложки и селективного слоя трудоемкий процесс, который должен учитывать различные факторы, сродство селективного слоя и компонента разделяемой смеси, химическую, механическую и термическую стабильность, размер пор подложки, долгосрочную стабильность свойств. К примеру, малый размер пор подложки может приводить к капиллярной конденсации, а слишком большие поры усложняют нанесение селективного слоя. Помимо прочего мембраны должны иметь низкую стоимость и длительный срок службы.

Наибольшую перспективу представляют трехслойные первапорационные мембраны. Первый слой состоит из пористого и проницаемого материала, далее вторым слоем наносится неселективный промежуточный материал, а уже третьим тонким слоем наносится селективный материал.

В зависимости от методов и материалов используемых при изготовлении мембран их можно разделить на полимерные, неорганические, мембраны со смешенной матрицей и мембраны из 2D материалов [44, 45]. На рисунке 4 изображены мембранные материалы и их структура.

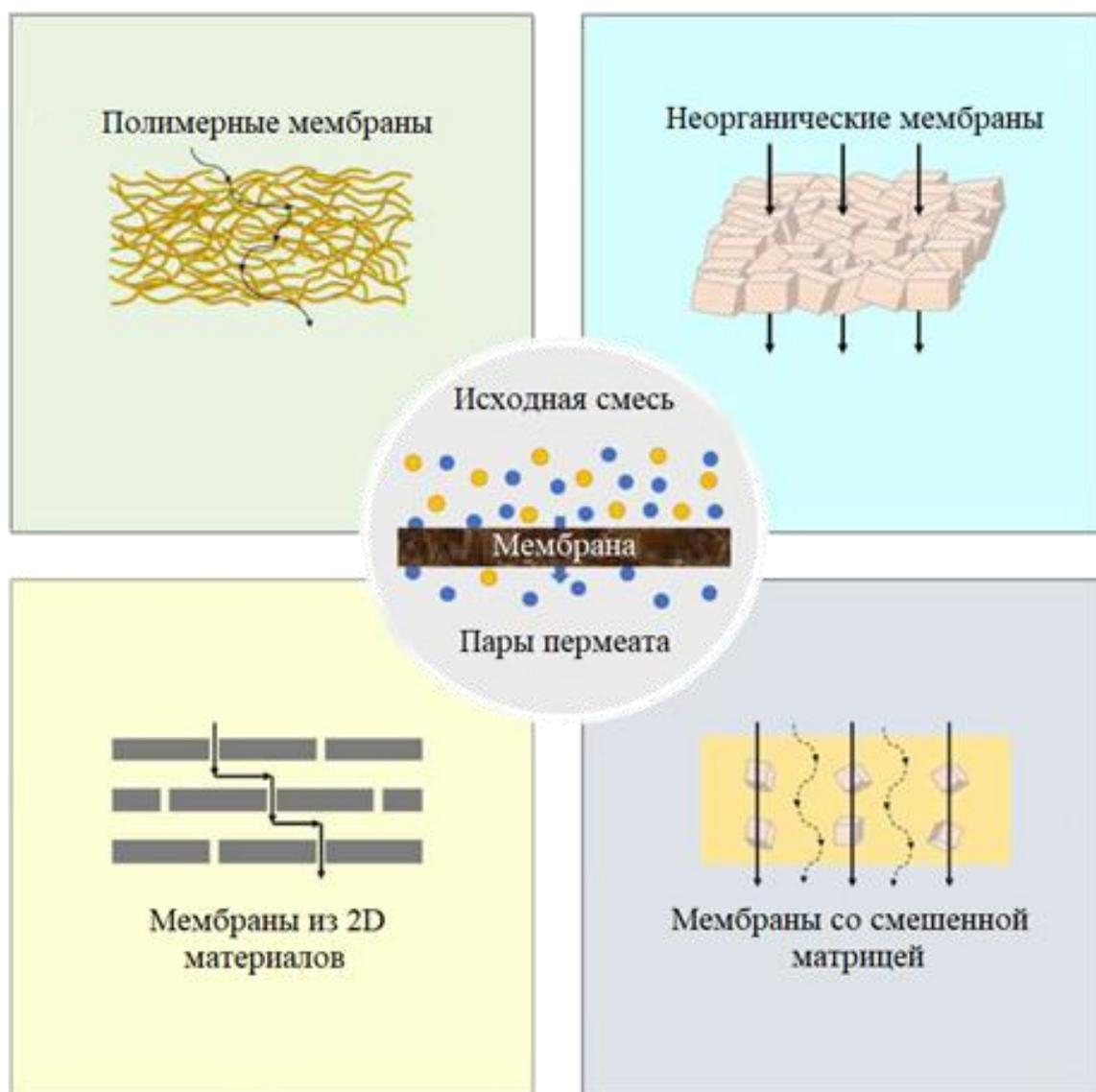


Рисунок 4 – Мембранные материалы и их структура

Основными факторами, влияющими на подбор материала мембраны, которую планируется использовать для разделения являются состав смеси и условия проведения процесса.

Полимерные мембраны

Полимерные мембраны являются наиболее распространенными коммерческими мембранами из-за их разнообразия, простоты изготовления, легкости масштабирования и низкой стоимости. За последнее время было разработано несколько сотен видов полимерных материалов для изготовления мембран, но эталонными полимерами для гидрофобных и гидрофильных мембран так и остаются ПВХ и ПДМС. [46, 47, 48, 49, 50]. При подборе полимера для изготовления первапорационной мембраны помимо требований по составу разделяемой смеси и условиям проведения процесса, дополнительно учитываются физико-химические свойства полимера, к ним относятся строение материала, соотношение кристаллических и аморфных областей. Немаловажно учитывать химическую стойкость полимерной мембраны к составу разделяемой смеси. Наилучший поток обеспечивает первапорационная мембрана, которая имеет прочный бездефектный селективный слой минимальной толщины. Обладая большим количеством положительных качеств полимерные мембраны имеют ряд недостатков, к ним относятся низкое сопротивление механическому загрязнению, относительно плохая химическая стабильность и эффект набухания мембраны для некоторых полимеров. Решение данных проблем является ключевым фактором, позволяющий быть уверенным в долгосрочной стабильности работы полимерных мембран в реальных условиях эксплуатации. Полимерные первапорационные мембраны имеют различную структуру, выделяют пористые (способные разделять молекулы в зависимости от размера), непористые (способные разделять молекулы за счет сродства материала мембраны и компонента жидкой смеси), симметричные (изотропные), асимметричные (анизотропные) и композитные мембраны. На рисунке 5 представлено схематичное изображение различных типов структуры полимерных первапорационных мембран.

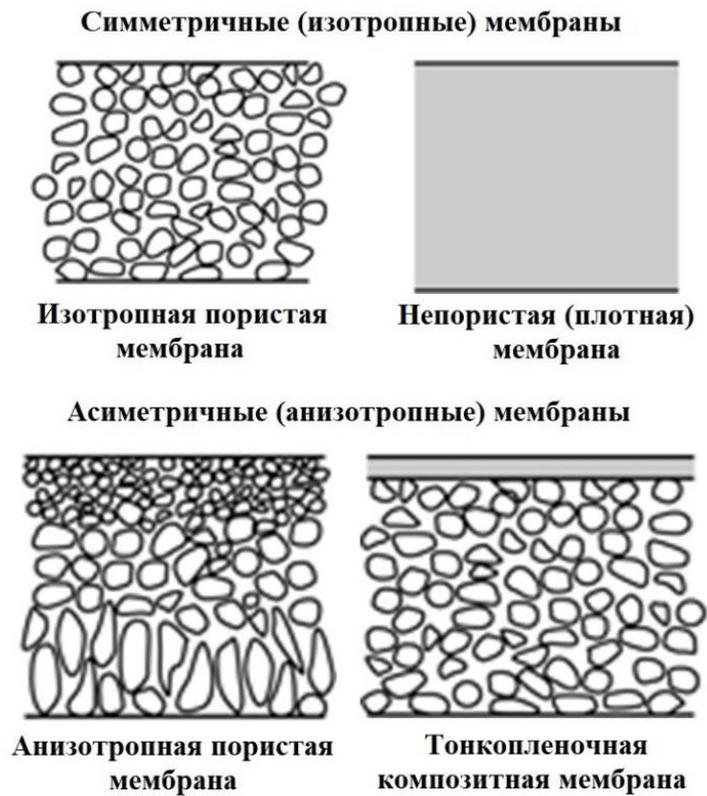


Рисунок 5 – Схематичное изображение различных типов структуры полимерных первапорационных мембран

Синтез полимеров с новой структурой позволяет разработать мембраны с необходимыми характеристиками, данный метод имеет широкое распространение в последние десятилетия благодаря своей универсальности, простоте, воспроизводимости и низкой стоимости [46, 47, 48, 49, 50]. Но синтез полимеров с новой структурой сопровождается сложностями, в основе которых лежат термодинамические свойства полимерных смесей, приводящих к различному фазовому поведению конечного продукта. Смесей полимеров при синтезе можно разделить на три группы: смешивающиеся, несмешивающиеся и частично смешивающиеся. На рисунке 6 представлено схематичное изображение категорий смешиваемости в смеси полимеров. Смешивающая смесь представляет собой гомогенную систему с однофазными свойствами, в которой два материала растворяются друг в друге на молекулярном уровне за счет водородных связей и физических сил [51, 52]. Несмешивающаяся смесь охарактеризована наличием гетерогенной фазы, в которой два материала не растворяются друг в друге и

образуют поверхность раздела между компонентами. В частично смешивающейся смеси один компонент частично растворяется в другом в гетерогенной фазе [52, 53]. Частично смешивающаяся смесь иногда называют изотропным гетерогенным материалом, в котором состав выделенной фазы не подобен составу чистых компонентов до смешивания [52, 54].

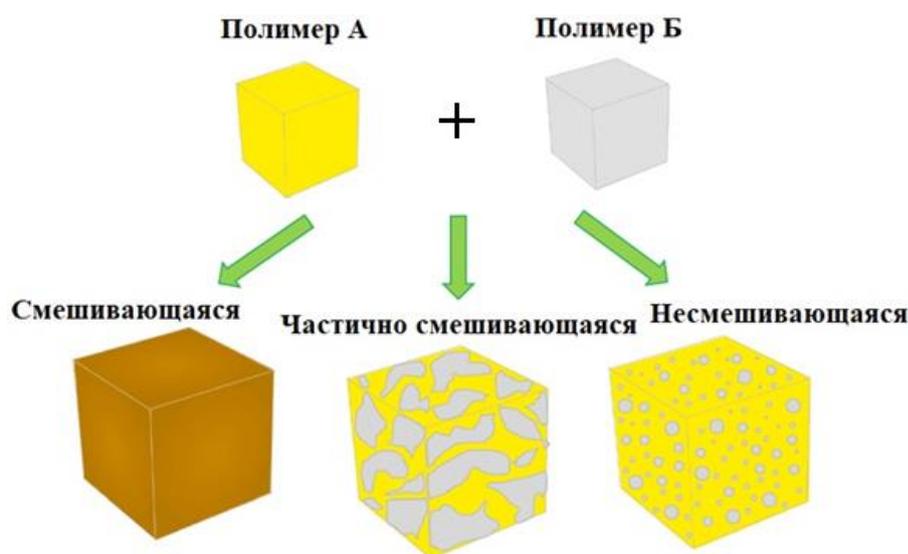


Рисунок 6 – Схематичное изображение категорий смешиваемости в смеси полимеров

Успешный подбор полимерного материала для изготовления мембран под конкретную смесь это трудоемкий процесс, в котором необходимо учитывать множество факторов, влияющих на процесс первапорационного разделения.

Неорганические мембраны

Неорганические мембранные материалы для первапорации имеют ряд преимуществ и недостатков по сравнению с полимерными. Мембраны, изготовленные из неорганических материалов, могут работать при более высоких температурах и в присутствии растворителей, способных существенно снижать разделительные характеристики полимерных мембран. Они обеспечивают гораздо лучшую механическую прочность и не набухают, благодаря этому они способны достичь более постоянной производительности при изменении концентрации

сырья. Керамика, используемая при изготовлении неорганических мембран химически инертна и поэтому лучше работает с высокореакционными соединениями, присутствующими в кислой и щелочной среде. Керамику используют для изготовления подложки (основы), на которую наносится селективный слой. В неорганических мембранах отсутствует взаимодействие материала мембраны с разделяемой средой, в следствии чего не происходят нежелательные изменения структуры материала (пластификация), которым могут быть подвержены полимерные мембранные материалы.

Недостатками неорганических первапорационных мембран является хрупкость, высокая стоимость изготовления, связанная со сложной процедурой производства и низкая стабильность воспроизводимости свойств мембран и как следствие данных недостатков неорганические первапорационные мембраны не нашли широкого промышленного применения [55].

При изготовлении в промышленных масштабах неорганические мембраны по своей геометрической форме могут быть [56, 57]:

- плоскими;
- трубчатыми;
- половолоконными.

Наиболее широкое применение нашли трубчатые неорганические первапорационные мембраны. В зависимости от своей формы они имеют свои преимущества и недостатки. Селективный слой мембраны может быть нанесен как на внешнюю, так и на внутреннюю поверхность трубчатой керамической подложки. Выбор варианта нанесения зависит от процесса, в котором применяются мембраны, в первапорационном разделении селективный слой обычно наносят на внутреннюю поверхность мембраны. На рисунке 7 представлены неорганические мембраны различной геометрической формы.



Рисунок 7 – Виды геометрической формы неорганических мембран

В качестве материалов используемых при изготовлении неорганических мембран чаще всего используют керамику, цеолиты, алюмосиликаты, окись алюминия и другие. Цеолиты являются наиболее изученным материалом для изготовления неорганических мембран, они показали наилучшие характеристики среди других мембранных материалов для первапорации [58, 59]. Изготавливают цеолитные мембраны с помощью гидротермального синтеза, который происходит путем кристаллизации цеолитного слоя на пористой подложке. Также в качестве неорганических материалов используют углеродные наночастицы [60], силикаты [61, 62], металлы [63], оксиды металлов [64, 65], металлоорганические структуры [66].

Мембраны из 2D материала

Мембраны из 2D материала обладают упорядоченными каналами с возможностью их регулирования до субнанометровых размеров. Разделение компонентов основано на эффекте просеивания по средству и размеру, больше

похожему на разделение неорганическими первапорационными мембранами с четко определенными порами, но только с той разницей, что мембраны из 2D материала имеют более сложные пути молекулярного транспорта. Основное направление использования первапорационных мембран из 2D материала является обезвоживание органических смесей. Первая 2D мембрана была изготовлена из оксида графена (ОГ) (с англ. Graphene oxide, GO). Перспективным 2D материалом являются наноллисты из ковалентно-органических каркасов (с англ. covalent organic frameworks, COF), в которых для молекулярного разделения используются плоские поры и межслоевые каналы, позволяющие достичь высокой проницаемости и селективности при первапорационном разделении. Эффективность обезвоживания органических смесей 2D мембранами сравнима с эффективностью разделения неорганическими первапорационными мембранами. 2D мембраны являются малоизученными в виду своей новизны. Для дальнейшего развития должна быть четко определена взаимосвязь между плоскими порами и межслоевыми каналами, а также их влияние на разделительные характеристики.

Мембраны со смешанной матрицей

Мембраны со смешанной матрицей (с англ. Mixed Matrix Membrane, MMM) сочетают в себе лучшие качества полимерных и неорганических мембран, такие как высокая селективность и проницаемость. Структура мембран состоит из дискретной и непрерывной фазы, за дискретную фазу отвечают неорганические материалы, включенные в полимерную матрицу (непрерывная фаза). За счет этой особенности при разработке новых мембран можно добиться улучшения разделительных характеристик за счет различной селективности и проницаемости материалов, помимо прочего неорганические частицы могут улучшать физические и механические свойства используемого полимера [67].

Развитие MMM обычно связано с открытием наполнителя мембраны. MMM первого поколения основаны на наполнителях, включающих цеолит и диоксид кремния. Была выявлена особенность взаимодействия материалов, исходя из которой гидрофобные цеолитные MMM показывают лучшие показатели в

повышении производительности за счет более качественного взаимодействия цеолита и гидрофильного полимера, в сравнении с гидрофильными цеолитными MMM, в которых используется каучуковый гидрофобный полимер. Недостатком MMM первого поколения являются проблемы синтеза, межфазные пустоты и толстый селективный слой. В MMM второго поколения данные проблемы отсутствуют за счет использования материалов, полученных из металлорганических каркасных структур (с англ. metal-organic frameworks, MOF) и 2D материалов.

Недостатком MMM является стоимость изготовления, сложность подбора используемых компонентов, наличие дефектов на границе между двумя фазами и как итог сложность масштабирования.

1.7. Тенденции и перспективы первапорационного разделения в России и мире

В химической промышленности практически половина всего энергопотребления приходится на процессы разделения [68]. В последние десятилетия вектор развития производственных процессов смещается в сторону снижения вредных выбросов, увеличение энергоэффективности производства. В связи с данным вектором развития производственных процессов ведется поиск и разработка энергоэффективных процессов разделения, которые позволят достигнуть нулевых отходов [69, 70, 71].

Процесс первапорационного разделения жидких смесей является одним из процессов, который рассматривается в качестве дополнения к основным процессам разделения. Благодаря внедрению первапорации в действующие производства появляется возможность модернизации процесса разделения без существенных экономических затрат в сравнении с открытием нового производства. Помимо повышения энергоэффективности производства подобная модернизация позволит снизить выбросы вредных веществ в окружающую среду за счет отказа от использования токсичных компонентов, используемых в

основных методах разделения термочувствительных соединений, азеотропных и органо-органических смесей [72, 73].

Начиная с 2000-х годов первапорация стала чаще использоваться для разделения водно-спиртовых смесей, а за счёт развития материалов мембран и методов их изготовления, используемых при разделении, первапорация стала использоваться для очистки сточных вод от токсичных компонентов. На данный момент активное развитие отрасли связано с открытием новых мембранных материалов, которые позволяют подобрать под каждую разделяемую смесь мембраны с необходимым составом, для получения наилучших показателей разделения. Экономическая привлекательность процесса достигается за счет простоты и низкой стоимости изготовления большинства мембран, а энергетическая эффективность разделения является ещё одним из катализаторов для промышленного внедрения. На рисунке 8 представлен график, в котором указано количество упоминаний первапорации с 2000 по 2022 годы. В упоминания входят обзорные и научные статьи, тезисы конференций, главы книг и энциклопедий. Информация взята с сайта ScienceDirect, онлайн сборника, предоставляющего доступ к научным публикациям (URL: <https://www.sciencedirect.com/search?q=pervaporation&lastSelectedFacet=years>)

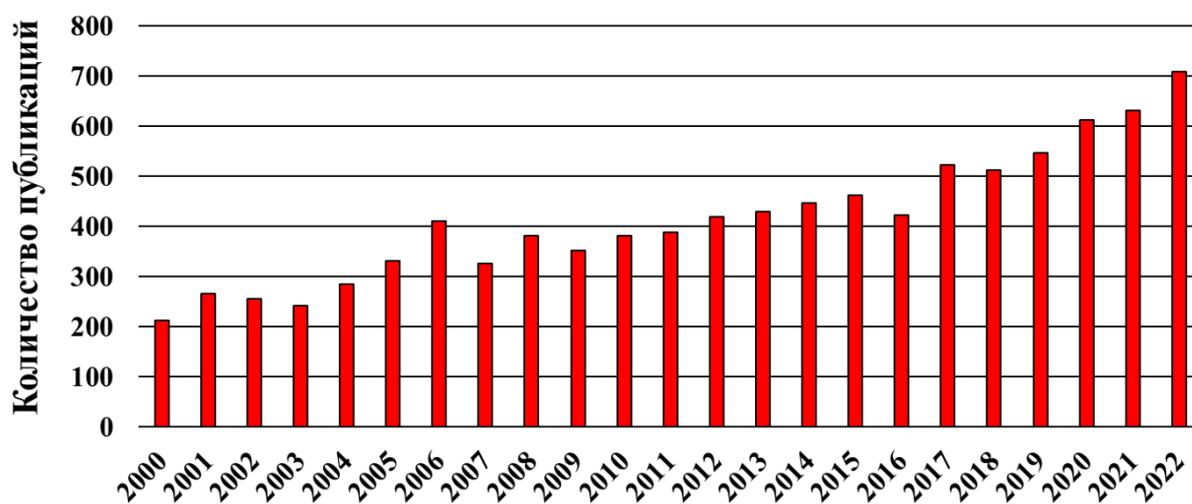


Рисунок 8 – График количества публикаций на тему первапорация начиная с 2000-х годов

Из графика видно, что научный интерес к процессу первапорационного разделения растет с каждым годом. Как и упоминалось ранее, развитие отрасли в большей степени зависит от открытия новых мембранных материалов.

В России изучение поддерживается Российским научным фондом, выделяются гранты на исследования. В настоящее время отечественными учеными достигнуты успехи в разработке новых мембранных материалов на основе полимеров [74, 75, 76]. Перспективными материалами для изучения и дальнейшей модернизации являются полиамиды с жесткими цепями, которые могут противостоять агрессивным растворителям и суровым условиям эксплуатации. Недостатком полиамидов на данный момент является низкий поток пермеата. Широкое применение полиамидов для первапорации будет зависеть от смешиваемости и возможности преобразования в тонкопленочные асимметричные мембраны [77].

1.8. Математическое моделирование процесса первапорации

Поровая модель и Растворение-диффузия две основные математические модели, используемые для приближенной оценки коэффициента разделения и потока пермеата первапорационных мембран. В данной работе используется модель Растворение-диффузия, являющаяся более точной и популярной.

Модель Растворение-диффузия была разработана Грэмом в 1866 году [78], изначально она была разработана для описания процесса переноса газов через полимерные (непористые) мембраны. В 20-м веке модель Растворение-диффузия начали использовать для описания многих мембранных процессов, среди которых была и первапорация. Полученные экспериментальные данные хорошо сопоставлялись с результатами расчетов по модели [6, 79, 80, 81, 82, 83], благодаря этому модель Растворение-диффузия стала основной моделью для описания и расчета процесса первапорации через непористые мембраны.

Растворение-диффузия относится к феноменологическим или полуэмпирическим моделям. Основное допущение заключается в том, что

компоненты смеси “растворяются” в селективном слое мембраны, а каждый компонент переносится молекулярной диффузией за счет градиента химического потенциала.

Основой описания процесса является закон диффузии Фика:

$$\bar{J}_A = -D_A \frac{dc_A}{dx}, \quad (4)$$

где \bar{J}_A – скорость переноса компонента A или потока ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$), а $\frac{dc_A}{dx}$ градиент концентрации компонента A ($\text{кг}/\text{м}^3 \cdot \text{м}$). D_A коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) и является мерой подвижности отдельных молекул. Знак минус означает направление диффузии, которая направлена вниз по градиенту концентрации.

Этапы процесса первапорационного разделения в диффузионной модели описаны в параграфе 1.3. данной главы диссертации.

Предполагается, что коэффициент диффузии и растворимости компонентов смеси, проникающих через мембрану, оказывают сильное влияние на коэффициент разделения и поток пермеата через мембрану. Коэффициент диффузии зависит от микроморфологии мембраны, а также от размера и формы проникающих молекул, коэффициент растворимости компонентов смеси определяется физико-химическими свойствами материала мембраны и молекул проникающего компонента [84].

На сорбцию компонента на поверхности мембраны влияет множество факторов, к ним относят сродство молекул проникающего компонента и материала мембраны, склонность молекул компонента к конденсации [85], дополнительное влияние вносит полярность.

На диффузию через мембрану, как и на сорбцию влияют множество факторов, к ним относятся геометрические параметры молекул проникающего компонента, подвижность полимерных цепей, пространство внутри пор полимерных цепей, взаимодействие между проникающими компонентами и материалом мембраны [10].

Примерную оценку коэффициента разделения мембраны можно сделать, основываясь на разнице параметров растворимости между проникающими веществами, а также за счет индивидуальных различий с мембраной [27, 43, 73].

На рисунке 12 приведены профили химического потенциала, активности и давления для массопереноса однокомпонентного вещества через мембрану рассчитанные по модели Растворение-диффузия [81]. На рисунке 9 видно, что химические потенциалы сырья и пермеата находятся в равновесии на противоположных сторонах мембраны. Благодаря данному допущению модели Растворение-диффузия, можно приравнять химический потенциал мембранной фазы к химическому потенциалу сырья, за счет этого, концентрации компонентов смеси на границах мембраны, по сырью и пермеату, можно выразить через давление и составы сырья и пермеата. Массоперенос через первапорационную мембрану можно выразить с помощью замены полученных концентраций в законе Фика.

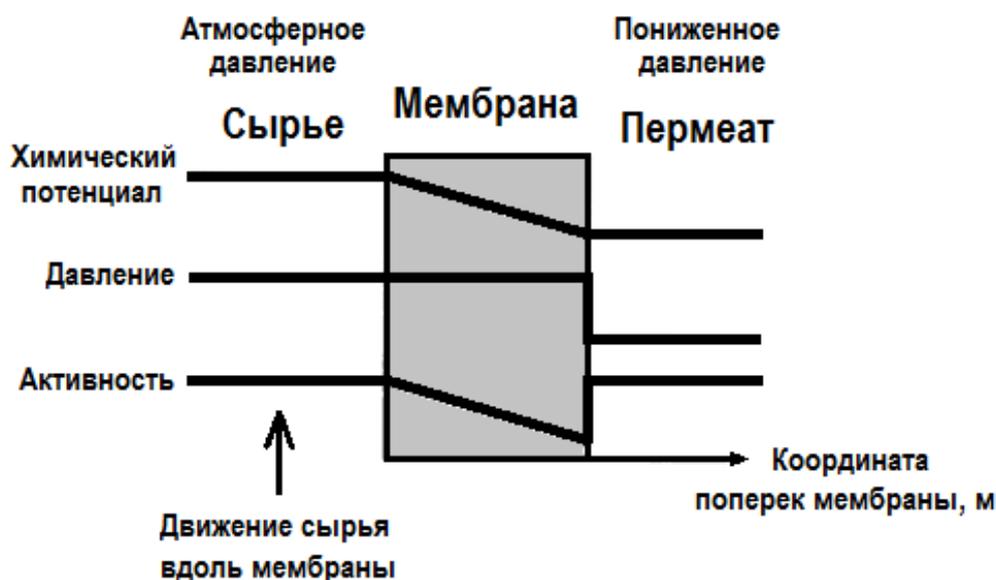


Рисунок 9 – Профили химического потенциала, активности и давления для массопереноса однокомпонентного вещества через мембрану для механизма Растворение-диффузия.

Схематичное описание массопереноса через непористую и пористую мембраны приведено на рисунке 10. Для модели Растворение-диффузия массоперенос изображен на рисунке слева, а для Поровой модели массоперенос изображен справа.

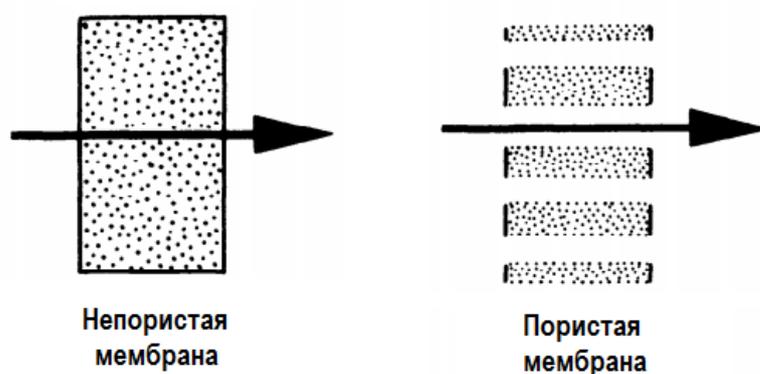


Рисунок 10 – Массоперенос через непористую и пористую мембраны [94]

Поровая модель является альтернативой модели растворение-диффузия для описания механизма массопереноса через первапорационную мембрану [86]. В Поровой модели предполагается, что мембрана представляет пористую среду со сквозными цилиндрическими порами.

Первые упоминания о Поровой модели были датированы 19-м веком, с помощью модели описывали процессы ультраfiltrации, наноfiltrации, газоразделение и обратный осмос. В работе [86] было описано первое применение Поровой модели для описания процесса первапорационного разделения. Разделение компонентов смеси в поровой модели осуществляется за счет конвективного потока компонентов, создаваемого за счет разницы давлений через цилиндрические поры. В Поровой модели разделение считается возможным, один из компонентов способен отфильтровываться от других за счет пор мембраны.

В Поровой модели применяется ряд допущений. Первое допущение, селективный слой мембраны — это набор прямых параллельных сквозных цилиндрических пор. Второе допущение, массоперенос через поры происходит в изотермических условиях. На рисунке 11 изображена схема механизма первапорационного разделения при использовании Поровой модели.

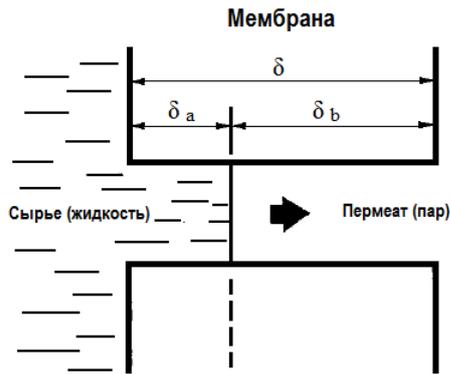


Рисунок 11 – Схема механизма первапорационного разделения при использовании Поровой модели [86]

Основой Поровой модели является конвективный поток под давлением, часто используемый для описания течения в капиллярной или пористой среде. Основой описания процесса является – закон Дарси, который записывается в виде:

$$\bar{J}_A = K^l c_A \frac{dp}{dx}, \quad (5)$$

где $\frac{dp}{dx}$ – градиент давления в пористой среде, c_A – концентрация компонента A в смеси, K^l – коэффициент, отражающий природу среды.

В поровой модели, также, как и в модели растворение-диффузия процесс первапорационного разделен на следующие стадии:

- Компонент проникает в цилиндрическую пору и перемещается внутри поры на некоторое расстояние δ_a , заполненное жидкостью;
- Фазовый компонента переход из жидкости в пар;
- Перемещение испарившегося компонента на расстояние δ_b через оставшуюся часть поры, заполненную паром.

Массоперенос через первапорационную мембрану в Поровой модели является последовательно протекающих процессов массопереноса в жидкой и паровой фазах. Сопоставимость результатов экспериментов и результатов, основанных на использовании Поровой модели, были подтверждены

многочисленными исследованиями, в которых применялись разнообразные материалы первапорационных мембран, при разделении различных смесей [86, 87, 88, 89].

В работе [90] при первапорационном разделении смеси этанол-вода с помощью асимметричных полуволоконных мембран из поливинилиденфторида для описания массопереноса использовали модифицированную Поровую модель, в которой в переносе пара через пору дополнительно к движению по поверхности поры учли вклад от кнудсеновского течения.

На рисунке 12 приведены профили химического потенциала, активности и давления для массопереноса однокомпонентного вещества через мембрану для Поровой модели, материал был использован из работы [91].

Из рисунка видно, что на границе мембрана-пермеат нет разрыва в профиле давления в отличие от модели Растворение-диффузия. Предполагается, что в Поровой модели давление в поре уменьшается линейно, от значения давления в сырьевой смеси, до значения давления пермеата. Данное предположение можно сравнить с движением жидкости в цилиндрической трубе под действием перепада давления. Учет влияния давления в пермеатной части установки на поток пермеата и коэффициент разделения в Поровой модели, представляет сложности при расчете в случае использования модели Растворение-диффузия.

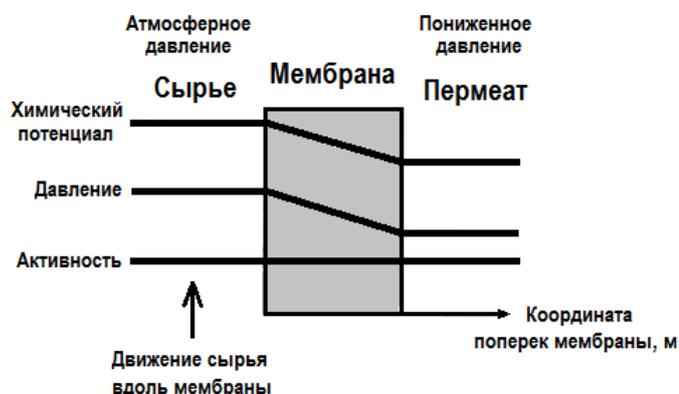


Рисунок 12 – Профили химического потенциала, давления и активности для массопереноса однокомпонентного вещества через мембрану для механизма Поровой модели [91]

На рисунке 13 приведено графическое сопоставление модели Растворение-диффузия и Поровой модели. Как упоминалось ранее, принципиальное отличие двух моделей заключается в различных механизмах массопереноса.

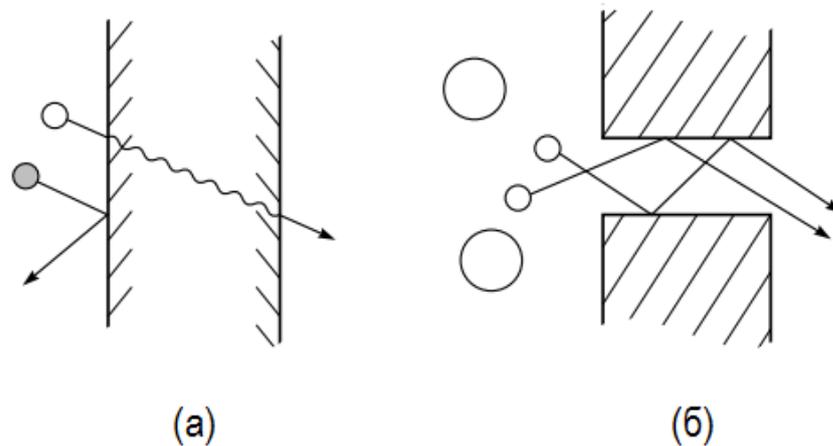


Рисунок 13 – Сопоставление моделей: (а) Растворение-диффузия; (б) Поровая модель [91]

Несмотря на фундаментальные различия данных моделей, в работе [86] было показано, что в случае первапорационного разделения чистой жидкости выведенные уравнения для модели Растворение-диффузия, математически могут быть сведены к уравнениям Поровой модели.

Для первапорации, газоразделения и диализа более предпочтительной моделью является модель Растворение-диффузия, с помощью которой получают более лучшее сопоставление экспериментальных и расчётных данных, в то время как для ультра и нанофильтрации предпочтительной является Поровая модель.

Выводы по главе 1

1. Для разделения азеотропных смесей в промышленности распространены специальные виды ректификации, такие как экстрактивная и азеотропная ректификации. Их недостатками являются, дополнительные энерго- и ресурсозатраты на проведение процесса регенерации разделяющего агента.

2. Первапорация является перспективным процессом разделения, способным разделять азеотропные, близкокипящие и термонестабильные смеси.

3. Коммерческий интерес представляют совмещенные схемы разделения, основанные на ректификации и первапорации.

4. Коммерческие мембраны изготавливаются из органических и неорганических материалов.

5. Органические мембраны представлены в основном полимерами, обладающими низкой стоимостью и высокой воспроизводимостью при изготовлении по сравнению с неорганическими

6. Полимерные полиуретановые мембраны представляют большую перспективу для использования в качестве селективного слоя первапорационной мембраны, из-за возможности настройки разделительных характеристик, благодаря сшиванию и модификации добавками при синтезе.

7. Для описания процесса первапорационного разделения используются две математические модели «растворение-диффузия» и «поровая модель».

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полимерные первапорационные мембраны состоят из нескольких слоев, для упрощения восприятия под мембраной будет подниматься ее селективный слой. В данной работе исследовались разделительные характеристики полимерных первапорационных мембран с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК (далее мембрана АЭФК и АЭБК) при разделении водно-спиртовых смесей. Целью данного исследования было совершенствование процессов разделения азеотропных водно-спиртовых смесей при помощи использования полимерных первапорационных мембран из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК. Для осуществления поставленной цели были проведены экспериментальные исследования по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей для определения сепарационных характеристик мембран, изготовленных из исследуемых полимеров. Разработана математическая модель массопереноса через полимерные полиуретановые мембраны для процесса первапорации, адекватно описывающая экспериментальные данные. Для определения неизвестных параметров математической модели проведены экспериментальные исследования по определению сорбционной способности исследуемых полимеров на основе результатов которых определены неизвестные величины: параметры модели Флори - Хаггинса и коэффициенты диффузии чистых компонентов через исследуемые полимеры.

Во второй главе будет представлена информация об использованном оборудовании, методах проведения экспериментальных исследований, методиках анализа и обработки полученных данных.

2.1. Экспериментальные исследования по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей

Экспериментальные исследования по обезвоживанию изопропилового и этилового спиртов мембранами АЭФК и АЭБК проводились в диапазоне концентраций от ~ 50 до ~ 99 % масс. спирта в сырье. Температура проведения процесса составляла 40 и 60 °С, глубина вакуума в подмембранном пространстве 20 мм рт.ст., в сырьевой части установки давление было близкое к атмосферному.

2.1.1. Методика изготовления полимерных полиуретановых мембран с селективным слоем на основе АЭФК и АЭБК

В процессе изготовления мембран необходимо учитывать особенности материалов, используемых в качестве селективного слоя и материала подложки. Качество изготавливаемых мембран зависит от подбора опорного слоя (далее подложки) под конкретный полимер.

В качестве подложки использовались ультрафильтрационные мембраны типа УПМ (ЗАО НТЦ «Владипор», Россия) состоящие из пленки на основе полимера «Сульфон – 4Т» и подложки из полипропилена.

Материалы, используемые в изготовлении обоих полимеров:

Триэтаноламин (ТЭА) (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия), полиэтиленгликоль (ПЭГ) (ПАО «Нижекамскнефтехим», Россия), полиизоцианат (ПИК) (Kumho Mitsui Chemicals, Inc, Китай), ацетон химически чистый (ХЧ) (АО «ЭКОС», Россия).

Материалы, используемые в изготовлении раствора полимера АЭБК:

Этаноламин и борная кислота (99,99%) (Merck KGaA, Германия).

Материалы, используемые в изготовлении раствора полимера АЭФК:

Полиоксипропиленгликоль (ППГ) (Wanhua Chemical, Китай), 85%-ный водный раствор ортофосфорной кислоты (ОФК) (ООО «МКД-Кемикалс», Россия).

Иономеры на основе полиуретанов многообразны благодаря широким возможностям изменения их макромолекулярной структуры. Полиуретановые иономеры базируются на двух основных структурных элементах. Это катиоактивные и аниоактивные уретаны, их структуры изображены на рисунках 14 и 15.

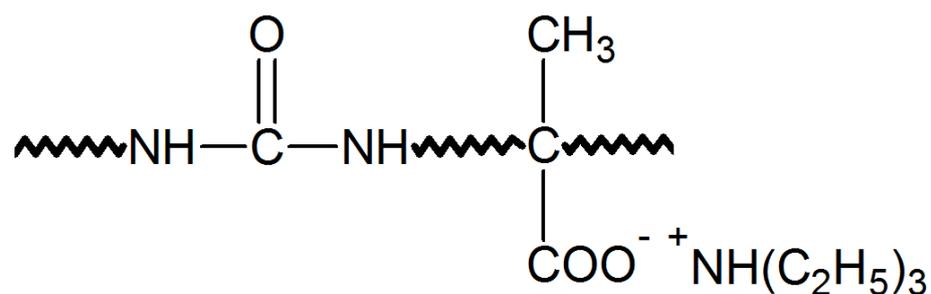


Рисунок 14 – Структура катиоактивного уретана

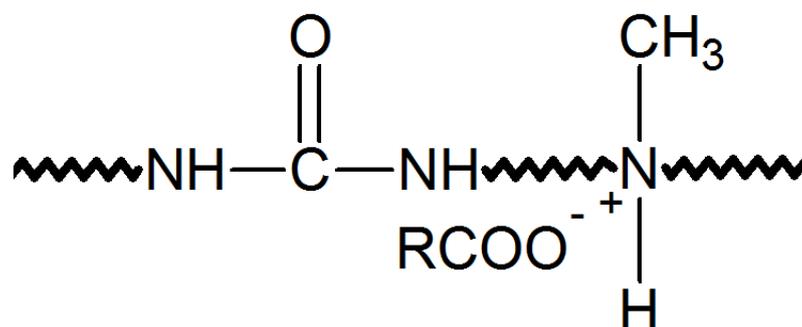


Рисунок 15 – Структура аниоактивного уретана

Перспективными полиольными компонентами для получения полиуретановых иономеров являются эфиры ортофосфорной (ОФК) и борной кислот (БК). Основой для синтеза полиуретановых иономеров являются разветвленные аминоэфиры ортофосфорной кислоты (АЭФК) и аминоэфиры борной кислоты (АЭБК), получаемые путем этерификации ОФК и БК триэтаноломином (ТЭА) и полиоксипропиленгликолем (ППГ) / полиоксиэтиленгликолем (ПЭГ).

Для проведения экспериментальных исследований по первапорационному разделению смесей изопропанол-вода и этанол-вода, которые будут описаны в 3 главе диссертации были изготовлены 3 вида полимеров на основе АЭБК и 8 видов полимеров на основе АЭФК. Общая методика синтеза полиуретанов и протекающие реакции описаны в работах [74, 92].

При изготовлении мембраны селективный слой наносился на подложку с помощью аппликатора КАУ 1 («Константа», Россия). Подложку фиксировали на стеклянной пластине во избежание сгибания и перекручивания. Толщина наносимого селективного слоя устанавливалась с помощью направляющих постоянной толщины, закрепленных по краям подложки, по поверхности которой вручную перемещался аппликатор. Селективный слой отверждался при комнатных условиях в течение 24 часов.

Процесс изготовления полимерных мембран разделяется на 5 основных стадий:

1. Подготовка подложки
2. Смешивание компонентов раствора полимера
3. Проверка совместимости изготовленного раствора полимера и материала подложки
4. Нанесение раствора полимера на подложку с помощью аппликатора
5. Отверждение полимера и замер толщины мембраны

Подготовка подложки

На рынке существует множество различных материалов, используемых в качестве подложки, они представлены различными производителями и имеют отличия по своим характеристикам. У производителей от партии к партии могут отличаться характеристики подложки, поэтому перед изготовлением мембраны производится апробация подложек из разных партий. Для этого подложку нарезают на квадраты с размером сторон 0,03x0,03 м и закрепляют на ровной опорной поверхности, в качестве которого используется стекло. Подложка на стекле закрепляется с помощью клейкой ленты.

Смешивание компонентов раствора полимера

Компоненты смешиваются в соотношении 1-1-0,2, соотношение состава приведено для примера и отличаться. Компоненты смешиваются в необходимых массовых пропорциях взвешиваясь в стерильных 3-х компонентных шприцах объёмом 5 и 10 мл (SFM Hospital Products GmbH, Германия) на аналитических весах OHAUS Adventure AX124 (OHAUS Corporation, США) с погрешностью $\pm 0,0001$.

Компоненты смешиваются в шприце с изоционатом, поэтому при его наполнении поршень шприца оттягивают наполовину, для исключения потерь изоционата при извлечении поршня. На рисунке 16 представлены компоненты раствора полимера.



Рисунок 16 – Компоненты раствора полимера: 1 - полиизоционат; 2 – иономер (АЭФК/АЭБК); 3 - ацетон химический чистый

Далее иономер и изоционат перемешиваются, после чего добавляется химический чистый ацетон и процедуру перемешивания повторяют. В результате реакции получают смесь жидкого прозрачного полимера, пример показан на рисунке 17.



Рисунок 17 – Компоненты раствора полимера на различных стадиях перемешивания: 1 – смесь полиизоционата и иономера; 2 – смесь трех компонентов готового раствора полимера

Проверка совместимости изготовленного раствора полимера и материала подложки

Раствор полимера тонким слоем с помощью полой стеклянной цилиндрической трубки (изготовленной по ГОСТ 29227) наносят на подложку. Если в результате нанесения на поверхности визуально не наблюдаются пустоты или провалы раствора полимера в подложку, то переходят к изготовлению мембран, используемых в экспериментальных исследованиях. Пример нанесения и распределения раствора по подложке показан на рисунке 18.

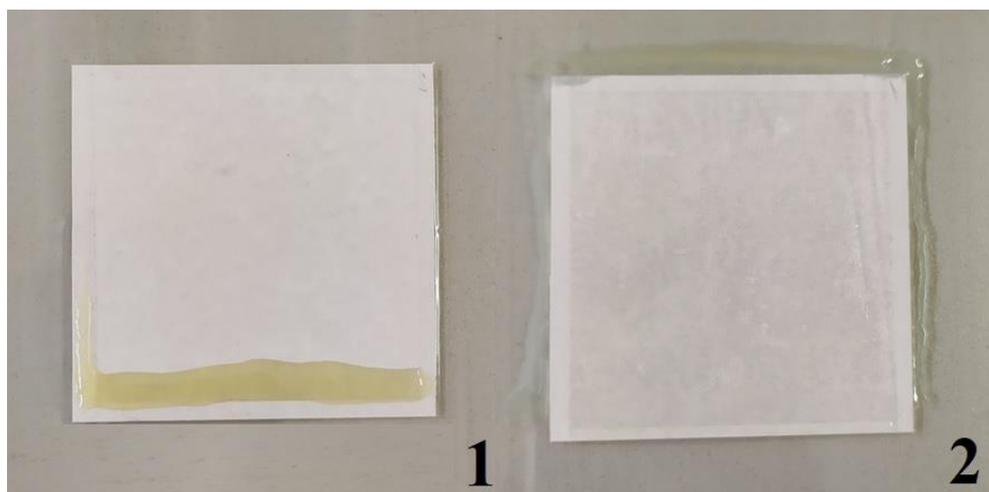


Рисунок 18 – Нанесение раствора полимера на подложку

Нанесение раствора полимера на подложку с помощью аппликатора

Мембраны для экспериментальных исследований представляют собой квадрат со стороной 0,16 м. Для их изготовления подложку размером 0,2х0,35 м фиксируют на стекле с клейкой лентой, наносят раствор полимера и распределяют его с заданной толщиной с помощью ручного аппликатора КАУ-1 (Константа, Россия), который изображен на рисунке 19.



Рисунок 19 – Аппликатор КАУ1

Отверждение полимера и замер толщины мембраны

Процесс полимеризации длится 24 часа и происходит при температуре окружающей среды. Далее из полученной заготовки нарезаются мембраны с размером сторон 0,16 м.

Перед началом экспериментов измеряется средняя толщина мембраны, производится не менее 10 замеров в различных точках, далее все значения суммируются и делятся на количество замеров. Толщину мембран замеряли толщиномером TT210 (TIME Group Inc, Китай) с погрешностью ± 0.1 мкм., взвешивание производили на аналитических весах.

2.1.2. Экспериментальная первапорационная установка для разделения водно-спиртовых смесей

Сепарационные характеристики полимерных первапорационных мембран изучались на экспериментальной первапорационной установке, её схема представлена на рисунке 20 (а).

Установка состоит из сырьевой и вакуумной (пермеатной) части. В сырьевой части давление сырья близко к атмосферному, а температура поддерживается на требуемом уровне с помощью трубчатого электрического нагревателя (ТЭН), намотанного на внешнюю стенку сырьевой емкости (сырьевая емкость и все трубопроводы теплоизолированы). Установка состоит из сырьевой и вакуумной (пермеатной) части. В сырьевой части давление сырья близко к атмосферному, а температура поддерживается на требуемом уровне с помощью трубчатого электрического нагревателя (ТЭН), намотанного на внешнюю стенку сырьевой емкости (сырьевая емкость и все трубопроводы теплоизолированы). С помощью насоса по линиям (1) и (2) сырье циркулирует между сырьевой емкостью 1 (5 л) и вертикально расположенным цилиндрическим мембранным модулем из нержавеющей стали 3, содержащим плоскую первапорационную мембрану на горизонтальной крышке модуля (эффективная площадь мембраны $\sim 0,006$ м²) (Рисунок 20 б).

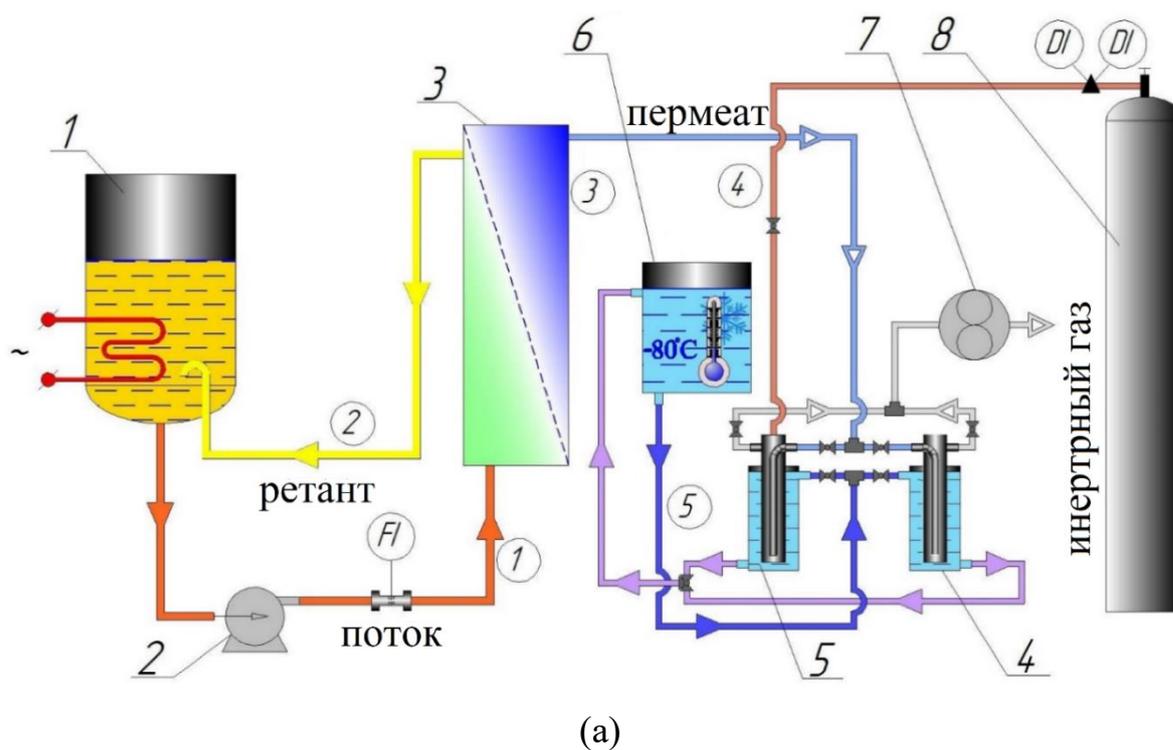


Рисунок 20 – (a) Схема экспериментальной первапорационной установки: 1 – сырьевая емкость с обогревом; 2 – циркуляционный насос; 3 – мембранный модуль; 4, 5 – холодные ловушки; 6 – криостат; 7 – вакуумный насос; 8 – баллон с инертным газом; (b) Конструкция верхней и нижней крышек мембранного модуля с совпадающими лабиринтными каналами; (c) Внешний вид мембранного модуля с лабиринтовыми крышками, между которыми зажата плоская первапорационная мембрана

Внутри этой крышки сырье перемещается в лабиринтовом канале прямоугольного поперечного сечения со значительной скоростью (~ 2 м/с), позволяющей снизить концентрационную поляризацию[93]. Крышка, в которой перемещается сырье, крепится к нижней крышке с такими же ответными лабиринтовыми каналами, что исключает провисание мембраны и гарантирует неизменную прямоугольную форму лабиринтовых каналов на сырьевой стороне установки.

В вакуумной части пониженное давление обеспечивается вакуумным насосом. Пары пермеата, проходящие через мембрану, попадают в ответные лабиринтные каналы на нижней крышке мембранного модуля, а затем через отверстия проваливаются вниз и оказываются внутри корпуса мембранного модуля, находящегося под вакуумом. Из корпуса мембранного модуля пары пермеата выходят через трубопровод (3) и попадают в холодные ловушки 4 или 5, охлаждаемые хладагентом, поступающим по линии (5) из криостата (температура хладагента: -80°C ; холодные ловушки теплоизолированы). Холодная ловушка 4 является предпусковой и предназначена для вывода установки на заданный режим; ловушка 5 является измерительной; с помощью анализа его содержимого определяются сепарационные характеристики мембраны.

Криостат КРИО-ВТ-05-02 (ООО «Термэкс», Россия) охлаждает хладагент, а соответственно и холодные ловушки до температуры -80°C . Процедура захолаживания необходима для того, чтобы пары пермеата попадая в холодную ловушку изменяли свое агрегатное состояние из паровой фазы в твердую, исключая, таким образом, потери пермеата в атмосферу даже в незначительных количествах. Хладагентом для холодных ловушек служит абсолютизированный изопропиловый спирт, с содержанием воды до 0,15%, (АО «База №1 Химреактивов», Россия).

Трубопровод на линии 5, а также холодные ловушки покрыты теплоизоляционным материалом для предотвращения теплотерь в окружающую среду. Холодные ловушки сконструированы и изготовлены сотрудниками КНИТУ и Инженерно- Внедренческого Центра «Инжехим».

Материал холодных ловушек – нержавеющая сталь марки aisi 304. Размеры холодной ловушки: внутренний диаметр – 45,3 мм, высота – 370 мм, объем - 0,6 л.

Для приготовления модельных смесей изопропанол/вода и этанол/вода использовалась деминерализованная вода (удельная электропроводность 5 мкСм/см), полученная на установке Osmodemi 12 (ERREDUE SPA, Италия). Абсолютизированный изопропиловый спирт (99.9 % масс.) был приобретен в АО «База №1 Химреактивов» (г. Старая Купавна, Россия). Этиловый спирт 95 % масс. был приобретен в ООО «Константа-Фарм М» (г. Москва, Россия), а затем абсолютизирован на нашей собственной установке экстрактивной ректификации до концентрации 99 % масс. [94].

Спирты разбавлялись водой до концентраций 50, 75, 85, 95 и 99 % масс. для получения модельных смесей. Сепарационные характеристики изготовленной мембраны определялись при указанных дискретных значениях концентраций спирта. Приготовленные модельные смеси в количестве 5 л заливались в сырьевую емкость перед началом эксперимента. Время выхода установки на рабочий режим занимало порядка 1–2 ч, большая часть которого расходовалась на нагрев сырья. В течение этого времени работала предпусковая холодная ловушка, а мембрана выходила на равновесную степень набухания. После этого происходило переключение на измерительную холодную ловушку. Первопорационное обезвоживание проводилось при температурах 40 и 60 °С, а давление в подмембранном пространстве во всех случаях составляло 20 мм рт. ст.

Массу пермеата взвешивали на лабораторных весах VIBRA AJ (SHINKO DENSHI CO, Япония). Для анализа состава пермеата использовался газовый хроматограф Кристалл-2000М (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия).

2.1.3. Методика проведения экспериментальных исследований по первопорационному разделению

До включения установки ее сырьевая часть продувается азотом для снижения концентрации кислорода в циркуляционном контуре. Затем

производится заполнение сырьевой емкости смесью изопропанол-вода/этанол-вода в исследуемой концентрации, большой объем позволяет пренебречь изменением концентрации из-за небольшого количества выделяющегося пермеата. Далее подается питание на установку, включается обогрев сырьевой емкости до заданной температуры проведения эксперимента и запускается циркуляция сырья с помощью циркуляционного насоса. Параллельно по малому контуру (работа на себя, без охлаждения холодных ловушек) запускается криостат, чтобы к началу эксперимента он вышел на рабочую температуру. Данной процедуре уделяется особое внимание, так как при температуре - 80°C пары пермеата попадая в холодную ловушку меняют свое агрегатное состояние переходя из паровой фазы в твердую, накапливаясь на внутренних стенках. Благодаря данной процедуре исключаются потери пермеата в атмосферу. До включения вакуумного насоса сосуд-сборник пермеата опустошают от жидкости, сушат при комнатной температуре и устанавливают в холодную ловушку. В экспериментальной первапорационной установке задействовано две холодные ловушки, у каждой из ловушек есть 3 штуцера, первый используют для слива пробы/закачки инертного газа, второй для откачки воздуха (создания вакуума), третий для подачи пермеата. Одна из холодных ловушек является предпусковой (используется в момент запуска установки и выхода на режим), а вторая экспериментальной (в нее происходит набор пермеата во время эксперимента). Далее запускается вакуумный насос, создается вакуум в системе и открывается предпусковая ловушка. После того, как криостат вышел на рабочий режим, открывают большой контур охлаждения, при этом хладагент нагревается до температуры ~ - 70 °C, поэтому необходимо снова ждать выхода криостата на рабочий режим. С помощью вакуума за 10 минут до начала эксперимента досушивают сосуд-сборник пермеата экспериментальной холодной ловушки, для этого кран поступления пермеата оставляют закрытым, а кран откачки воздуха открывают. После того как температура криостата устанавливается - 80 °C, а сырье нагревается до температуры проведения процесса проточную ловушку заглушают, а у экспериментальной ловушки с помощью крана подачи пермеата

настраивают глубину вакуума в системе. С момента установления рабочей глубины вакуума происходит начало отсчета времени эксперимента. Длительность эксперимента зависит от концентрации воды в смеси и температуры проведения процесса. Температура сырья в сырьевой емкости и глубина вакуума на вакуумной части поддерживаются постоянными во время всего эксперимента. После окончания эксперимента ловушка, предназначенная для сбора пермеата, отсекается и в нее через кран закачивается азот для выравнивая давления до атмосферного. Производится отключение обогрева сырьевой емкости, циркуляции сырья, вакуумного насоса и криостата.

Особое внимание уделяется отбору пермеата из холодных ловушек. Холодные ловушки представляют собой два сосуда из нержавеющей стали, каждый из которых помещен в свой стакан, в котором течет хладагент. Накопившийся в экспериментальной холодной ловушке пермеат растапливается при комнатной температуре, в герметично закрытом сборнике пермеата. Далее пермеат из сборника взвешивается на электронных весах AJ-1200CE (SHINKO DENSHI Co., Ltd, Япония) с погрешностью $\pm 0,01$ г. Доля этого пермеата переливается в вialу емкостью 1,5 мл и поступает на анализ газохроматографическим методом. Далее сосуд-сборник пермеата промывается, сушится, возвращается в холодную ловушку.

2.1.4. Хроматографический метод анализа состава пермеата полученного в результате экспериментальных исследований

Перед началом проведения анализа компонентов, полученных в результате экспериментальных исследований, проводится калибровка хроматографа. Процедуру проводят для получения достоверных результатов хроматографических анализов.

Процедура калибровки состоит из нескольких основных этапов:

- Подготовка образцов для анализа
- Проведение анализа образцов

– Проведение калибровки хроматографа

Первый этап начинается с подготовки необходимого оборудования и компонентов смеси. При подготовке образцов используется абсолютизированный изопропиловый спирт марки ЧДА, деминерализованная вода (удельная электропроводность 5 мкСм/см), весы аналитические OHAUS Adventurer AX124, шприцы 5 мл. (3-комп.) стерильные, виалы объемом 1,5 мл (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия).

Виала взвешивается, тара обнуляется и шприцом добавляется исследуемый образец. Добавленное количество образца взвешивается и записывается значение, из данного значения производится расчет теоретически необходимого количества воды, которое нужно добавить, чтобы получить необходимое значение концентрации. После добавления воды в исследуемый образец значение фиксируется и рассчитывается фактическая концентрация смеси. Связано это с тем, что добавить теоретическое количество воды является крайне сложно из-за точности в $\pm 0,0001$ грамм. Процедура повторяется для всего диапазона концентраций от 5 до 95 % с шагом в 10 %. Дополнительно были сделаны образцы в диапазоне от 1 до 5 % и от 95 до 99,8 % с шагом в 1 %.

Методика анализа образцов на втором этапе калибровки идентична методике анализа образцов пермеата, полученных в результате экспериментальных исследований. Образцы анализируются на газовом хроматографе Кристалл-2000М, оснащенный детектором по теплопроводности и капиллярной колонкой HP-FFAP 50 м \times 0,53 мм \times 0,25 мкм. (Agilent Technologies, Inc., США). В качестве газа-носителя используется гелий, со скоростью подачи 20 мл/мин. Пробы вводятся в хроматограф жидкостным автодозатором АС-2М СП (ЗАО СКБ «Хроматек», Россия). Параметры проведения анализа отображены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры проведения анализа

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
Время анализа	26 минут	Расход газа-1 (Гелий)	20 мл/мин	Расход газа-6 (Воздух)	200 мл/мин
Температура колонки	75 °С	Расход газа-2 (Гелий)	20 мл/мин	Длина колонки	50 м
Температура испарителя	170 °С	Давление газа-3 (Гелий)	100 кПа	Диаметр колонки	0,32 мм
Температура ДТП	250 °С	Расход газа-4 (Гелий)	45,2 мл/мин	Режим ввода пробы	Простой
Температура ПИД	250 °С	Расход газа-5 (Водород)	20 мл/мин	Объем пробы	0,5 мкл

На третьем этапе в результате хроматографического анализа получают график с данными выхода пиков компонентов по времени. Для исключения ошибки производится по 3 закола каждого образца. Измеряется площадь пиков и исходя из общей площади высчитывается процентное соотношение компонентов. Из трех значений выводится среднее и сравнивается с фактической концентрацией. В качестве примера на рисунке 21 представлена хроматограмма для смеси изопропанол-вода с фактической концентрацией 4,9822 %.

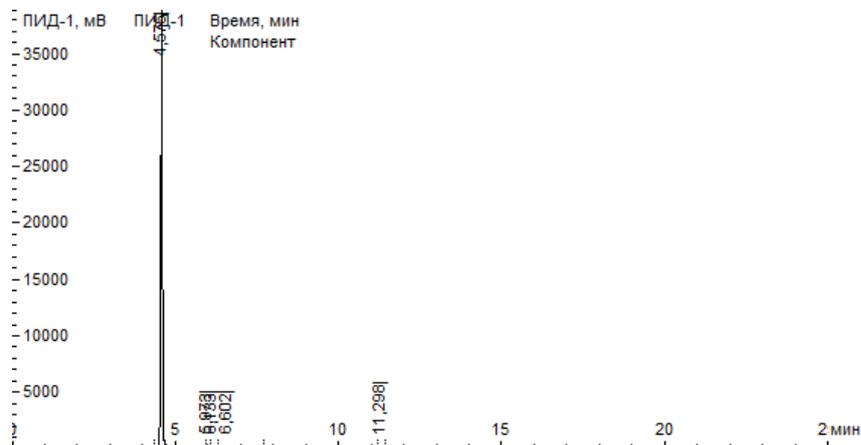


Рисунок 21 – Хроматограмма для смеси изопропанол-вода

На основании полученных данных строится график, на котором наносятся точки с фактической концентрацией и концентрацией, полученной с помощью хроматограммы. Строится полиномиальная линия тренда и выводится коэффициент достоверности аппроксимации. На рисунке 22 представлен график

зависимости фактической концентрации от концентрации, полученной в результате хроматографического анализа.

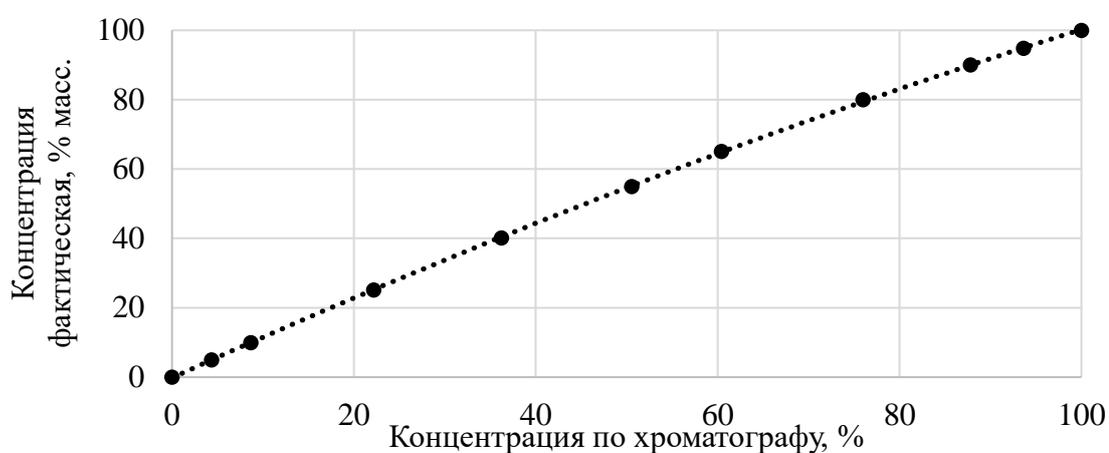


Рисунок 22 – Зависимости фактической концентрации от концентрации, полученной в результате хроматографического анализа

В результате расчета была получена полиномиальная зависимость:

$$y = -A \cdot x^2 + B \cdot x - C \quad (6)$$

Коэффициент достоверности аппроксимации составил:

$$R^2 = 0,999 \quad (7)$$

2.2. Экспериментальные исследования по определению сорбционной способности полимерных пленок на основе АЭФК и АЭБК

Сорбционная способность полимерных пленок заключается в возможности материала впитывать и удерживать в порах компоненты жидкой смеси при контакте с исходной смесью. В зависимости от состава используемого полимера, может различаться состав поглощённых компонентов, благодаря избирательной сорбции полимера к одному или нескольким (если смесь многокомпонентная) компонентам исходной смеси. Показатель определяет максимальное количество жидкой смеси, поглощённое сухим материалом после наступления насыщения.

Зачастую набухание полимера ухудшает его механические свойства и в определенной степени оказывает влияние на разделительную способность, в связи с этим изучение сорбционной способности полимерных пленок по отношению к различным смесям необходимо для понимания механизма транспорта молекул через полимер.

2.2.1. Методика изготовления полимерных полиуретановых пленок на основе АЭФК и АЭБК

Методика приготовления пленок методом отлива идентичная для обоих используемых полимеров. Компоненты, используемые при приготовлении полимерных пленок из АЭФК и АЭБК идентичны тем, что описаны в методике изготовления мембран АЭФК и АЭБК. Основным отличием является соотношение используемых компонентов. Для изготовления полимерных пленок компоненты смешиваются в массовом соотношении 1-1-1, использование большого количества растворителя (аcetона) обусловлено необходимостью снижения вязкости раствора для равномерного распределения полимера по подложке. Методика смешивания компонентов была описана в работе ранее.

В качестве подложки для отлива пленок использовались чашки Петри. Формирование пленок проводилось путем испарения растворителя при комнатной температуре $\approx 22 \pm 1$ °C в течении 24 ± 1 ч. Для извлечения пленки полимера из чашки Петри, ее замачивали в дистиллированной воде, соответствующей ГОСТ 6709. После извлечения пленку высушивали в сушильном шкафу при 50 ± 1 °C в течение 24 ± 1 ч и с помощью трафарета нарезали на квадраты со стороной 0.03×0.03 м. Затем массу пленок измеряли на весах OHAUS Adventure AX124 и фиксировали среднюю толщину. Основные стадии формирования пленок представлены на рисунке 23.

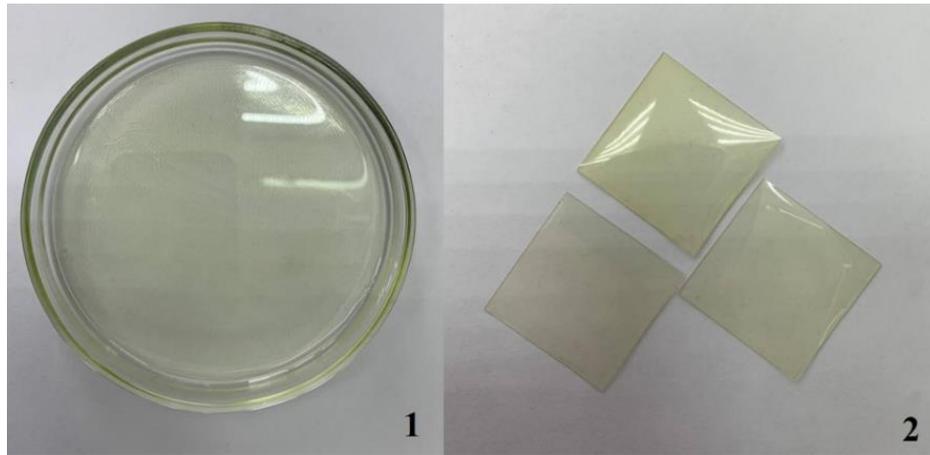


Рисунок 23 – Основные стадии формирования пленок: 1 – смесь полимера до отверждения, залитая в подложку; 2 – готовая полимерная пленка после сушки

2.2.2. Методика проведения испытаний по определению сорбционной способности полимеров

За основу, для оценки сорбционной способности полимера была взята методика из ГОСТ 4650–80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения).

Эксперименты по сорбционной способности проводили на чистых компонентах (вода, изопропиловый и этиловый спирты), а также водно-спиртовых смесях (изопропанол-вода, этанол-вода) в широком концентрационном диапазоне от 0 до 99 % масс.

Для изготовления модельных смесей использовали деминерализованную воду, полученную на установке Osmodemi 12, абсолютизированный изопропиловый спирт марки ЧДА АО «База №1 Химреактивов» (г. Старая Купавна, Россия), этиловый спирт с содержанием основного компонента 96,3 % масс. (ОАО «ЭКОС-1», Россия), абсолютизированный этиловый спирт 99 % масс. полученный на установке азеотропной ректификации [94], лабораторные весы OHAUS Adventure AX124. Для измерения и контроля концентрации воды в смесях использовали волюметрический титратор Mettler Toledo V20 (Mettler Toledo, Швейцария). Модельные смеси разливались в бюксы по 3 образца для деминерализованной воды и по 3 образца для каждой концентрации

органического растворителя, чтобы определить воспроизводимость экспериментов.

Перед проведением исследований полимерные пленки высушивали в сушильном шкафу LOIP (ЗАО «Лабораторное Оборудование и Приборы», Россия) при 50 ± 1 °С в течение 24 ± 1 ч (по ГОСТ 4650–80).

С помощью трафарета пленка нарезалась на квадраты $0,03 \times 0,03$ м, полученные образцы взвешивались и замерялась средняя толщина слоя полимерной пленки с помощью толщиномера.

Подготовленные образцы полимерных пленок помещались в бюксы с различными модельными смесями, фиксировалось время начала эксперимента. Все образцы были изготовлены в трех экземплярах, для определения воспроизводимости эксперимента и снижения статистической ошибки. Первые 12 часов эксперимента измерения образцов производились каждый час (измеряли линейные размеры, оценивали состояние поверхности, замеряли среднюю толщину), затем по истечению 24 ± 1 часов от начала эксперимента снова производили измерение образцов полимерной пленки. Далее измерения производились каждый 24 ± 1 час до наступления насыщения полимерной пленки. Перед взвешиванием образцы полимерных пленок протирали промокательной бумагой от поверхностной влаги, далее образцы снова помещали между промокательной бумагой и двумя стеклами, а сверху прикладывали груз равного веса на 60 секунд. Эксперимент проводился при комнатной температуре 22 ± 1 °С.

Эксперименты при 40 и 60 °С отличались от эксперимента при комнатной температуре использованием сушильного шкафа. Перед началом эксперимента бюксы с модельной смесью помещались в сушильный шкаф и выдерживались при температуре проведения эксперимента в течении 60 ± 5 минут. Затем образцы полимерных пленок помещались в бюксы с модельной смесью, помещали в сушильный шкаф и фиксировалось время начала эксперимента.

Выводы по главе 2

1. Приведено описание экспериментальной первапорационной установки.
2. Описана методика проведения экспериментальных исследований по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей.
3. Описана методика проведения экспериментальных исследований по определению сорбционной способности полимерных полиуретановых пленок.
4. Описана методика изготовления полиуретановых пленок и первапорационных мембран АЭБК и АЭФК.
5. Описана методика проведения хроматографического анализа образцов пермеата.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРВАПОРАЦИОННОМУ РАЗДЕЛЕНИЮ СМЕСИ ИЗОПРОПАНОЛ-ВОДА И ЭТАНОЛ-ВОДА

Экспериментальные исследования по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей проводились в два этапа.

На первом этапе выполнялись поисковые исследования по первапорационному разделению смеси изопропанол-вода на мембранах АЭФК и АЭБК. Изучалось влияние модификации полимера и температуры процесса разделения на сепарационные характеристики полимерных полиуретановых мембран. При синтезе полимера АЭФК использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полипропиленгликоль (ППГ), дополнительно изучали влияние на сепарационные характеристики молей ортофосфорной кислоты в составе полимера. Для полимера АЭБК в качестве модификатора использовались объемные аддукты (ОА) диглицидилового эфира дифенилолпропана и хлорид меди. В качестве исходного сырья использовалась смесь изопропанол-вода с содержанием изопропанола 85 % масс. Процесс первапорационного разделения проводили при температурах 40 и 60 °С.

Для проведения второго этапа исследований отбирались 2 мембраны, одна АЭФК и одна АЭБК, состав которых показал наилучшие сепарационные характеристики при проведении экспериментов на первом этапе исследований. В качестве исходного сырья использовались смеси изопропанол-вода и этанол-вода. Изучалось влияние температуры проведения процесса и концентрация растворителя в исходной смеси. Содержание растворителя в водно-спиртовой смеси варьировалось от 50 до 99 % масс. спирта. Температура проведения процесса была аналогична температуре первого этапа исследования и составляла 40 и 60 °С.

3.1. Поисковые исследования по первоворационному разделению смеси изопропанол-вода

В результате поисковых экспериментальных исследований по разделению смеси изопропанол-вода для различных модификаций полимера были получены образцы пермеата и данные по их выделившемуся количеству, по формуле (1) был рассчитан поток пермеата через мембрану.

На рисунке 24 представлена зависимость потока пермеата от температуры проведения процесса для различных модификаций полимера. Поток пермеата через мембрану приведен к толщине селективного слоя мембраны $\delta = 10$ мкм.

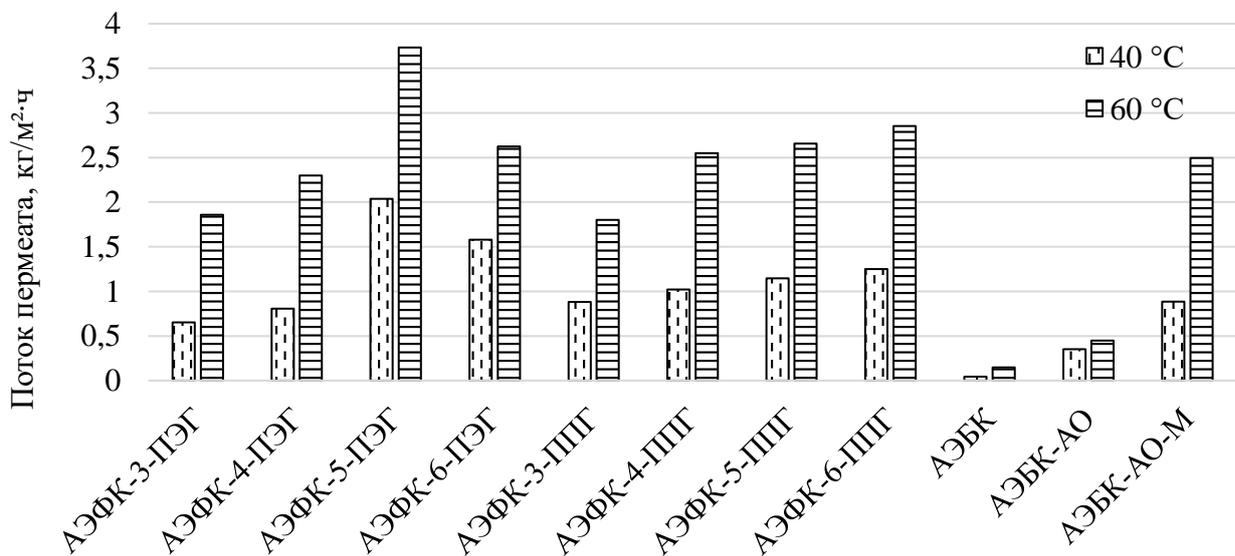


Рисунок 24 – Зависимость потока пермеата через мембрану от температуры подачи сырья при проведении эксперимента на мембранах АЭФК и АЭБК с различными составами полимера

С помощью хроматографического анализа были получены данные по концентрациям компонентов в пермеате. По формуле (2) рассчитаны коэффициенты разделения, а по формуле (3) рассчитан индекс первоворационного разделения. Зависимость коэффициента разделения от температуры подачи сырья, представлена на рисунке 25.

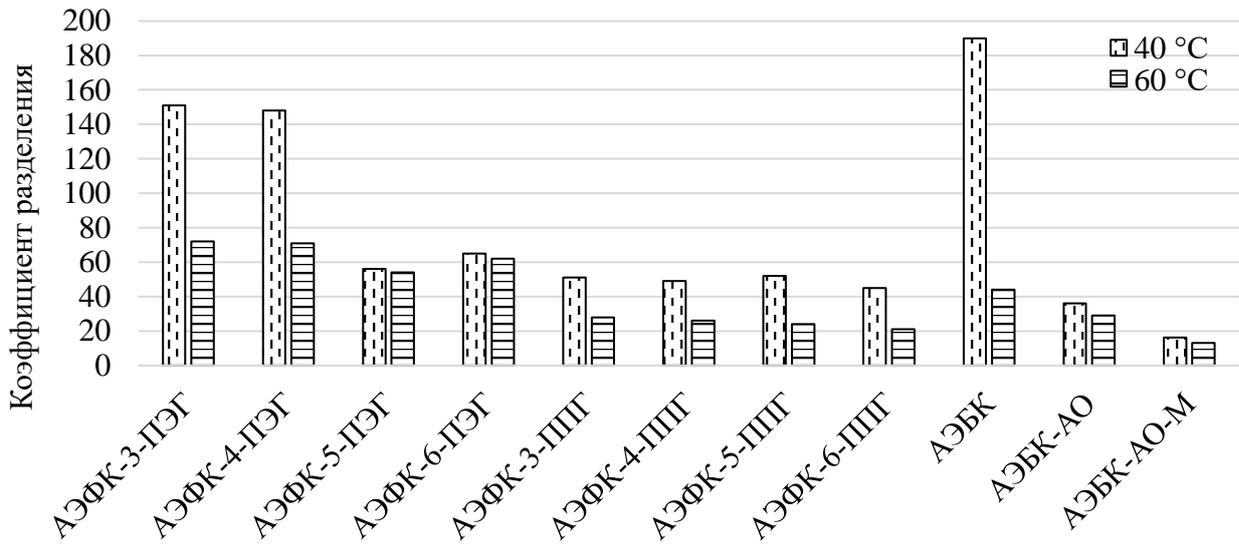


Рисунок 25 – Зависимость коэффициента разделения от температуры подачи сырья при проведении экспериментов на мембранах АЭФК и АЭБК с различными составами полимера

На рисунке 26 представлена зависимость индекса первапорационного разделения от температуры подачи сырья.

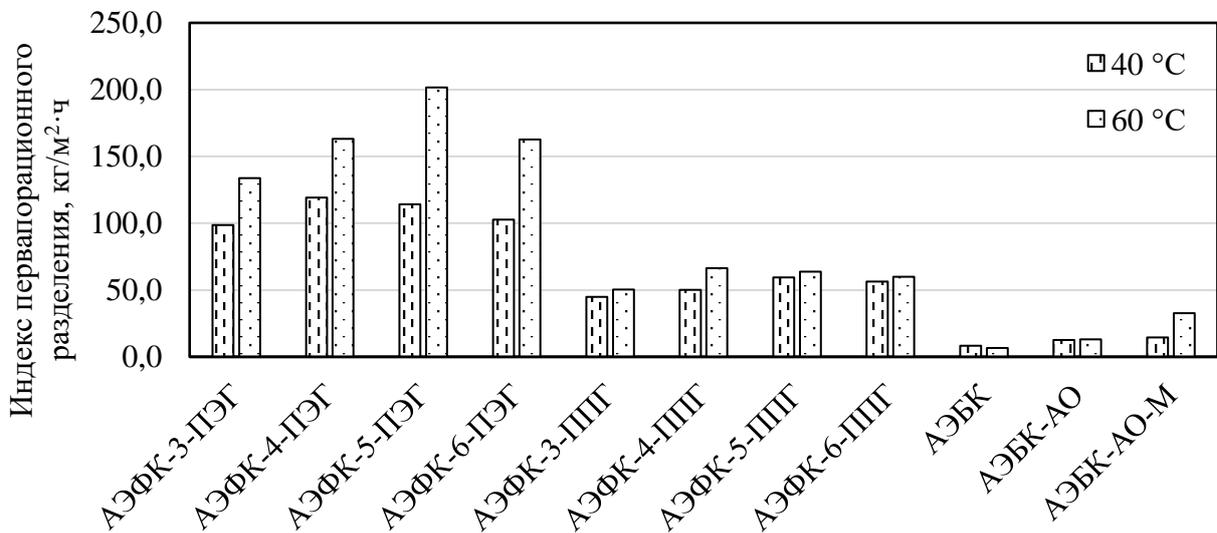


Рисунок 26 – Зависимость индекса первапорационного разделения от температуры подачи сырья при проведении эксперимента на мембранах АЭФК и АЭБК с различными составами полимера

Экспериментальные исследования по первапорационному разделению смеси изопропанол-вода мембранами с различными составами селективного слоя

позволили определить составы полимеров с лучшим соотношением сепарационных характеристик. На основании анализа данных, представленных на рисунках 24 - 26 были выбраны мембраны на основе полимера АЭФК-5-ПЭГ и АЭБК-АО-М. Для полимеров на основе АЭФК была выявлена зависимость увеличения потока пермеата через мембрану при увеличении количества молей ортофосфорной кислоты в составе. Мембраны на основе АЭФК синтезированные с использованием полиэтиленгликоля во всех случаях показали большие значения сепарационных характеристик в сравнении с полимерами, синтезированными с использованием полипропиленгликоля. Для мембран на основе АЭФК можно сделать вывод, что повышение температуры проведения процесса на 20 °С увеличивает поток пермеата в 3 раза, но снижает коэффициент разделения более чем в 4 раза. Полимер на основе АЭБК-АО-М показал высокие значения потока пермеата через мембрану среди анализируемых полимеров на основе АЭБК. Выявлена зависимость влияния температуры проведения процесса, с её повышением увеличивается поток пермеата через мембрану, однако снижается селективность. Наилучшие характеристики показала мембрана АЭФК-5-ПЭГ, при температуре проведения процесса равной 60 °С.

Для оценки эффективности полученных мембран произведено сравнение результатов первапорационного разделения смеси изопропанол-вода с известными первапорационными полиуретановыми мембранами. В работе [95] синтезированы полиуретановых мембран на основе олигобутандиендиола, 4,4-дициклогексилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола максимальные значения потока пермеата через мембрану для смеси изопропанол-вода составили 0,32 кг/м²·ч, а коэффициент разделения – 180, при температуре процесса 30 °С и содержании изопропилового спирта 90 % масс. в сырье. В работе [96], синтезированы эпоксидированные полиуретановые мембраны на основе олигобутандиендиола, 4,4-дициклогексилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола максимальные значения потока пермеата через мембрану для смеси изопропанол-вода составили 1,583 кг/м²·ч, а коэффициент разделения – 4,67, при температуре процесса 25 °С. В работе [97] изучались первапорационные полиуретановые

мембраны с взаимопроникающей полимерной сеткой, изготовленные на основе олигобутадиендиола и полиметилметакрилата максимальные значения потока пермеата через мембрану для смеси изопропанол-вода составили $0,365 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$, а коэффициент разделения – 212, при температуре процесса $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и содержании изопропилового спирта 90 % масс. в сырье.

При сравнении полученных данных для первапорационного разделения смеси изопропанол-вода с работами других авторов, изготовленные мембраны из АЭФК-5-ПЭГ, имеют высокие значения по потоку пермеата через мембрану, превышающие значения, полученные другими авторами в 2,3 раза.

Экспериментальные зависимости потока пермеата от температуры проведения процесса и концентрации изопропилового спирта для различных мембран, представлены на рисунке 27.



Рисунок 27 – Зависимость потока пермеата от концентрации изопропилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья для мембран АЭФК и АЭБК: треугольник – при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ АЭФК-5-ПЭГ; ромб – при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ АЭФК-5-ПЭГ; квадрат – при температуре 40°C АЭБК; круг – при температуре 60°C АЭБК

Из рисунка видно, что с увеличением температуры проведения процесса поток пермеата через мембрану увеличивается. Увеличение концентрации изопропилового спирта в исходной смеси, снижает поток пермеата, данное утверждение справедливо для обоих составов мембран.

На рисунке 28 представлена зависимость коэффициента разделения от концентрации изопропилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья и различных типах мембран.



Рисунок 28 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации воды в сырье при обезвоживании изопропилового спирта мембранами АЭФК и АЭБК: треугольник – при температуре 40 °С АЭФК-5-ПЭГ; ромб – при температуре 60 °С АЭФК-5-ПЭГ; квадрат – при температуре 40 °С АЭБК; круг – при температуре 60 °С АЭБК

Из рисунка 5 можно сделать вывод, что для смеси изопропанол-вода по мере увеличения концентрации растворителя в исходном сырье заметна тенденция увеличения коэффициента разделения для обоих составов мембран. Однако увеличение температуры проведения процесса снижает коэффициент разделения.

3.2. Первапорационное разделение смеси этанол-вода

Рассчитанные экспериментальные зависимости потока пермеата от температуры процесса и концентрации этилового спирта для различных мембран, представленные на рисунке 29.

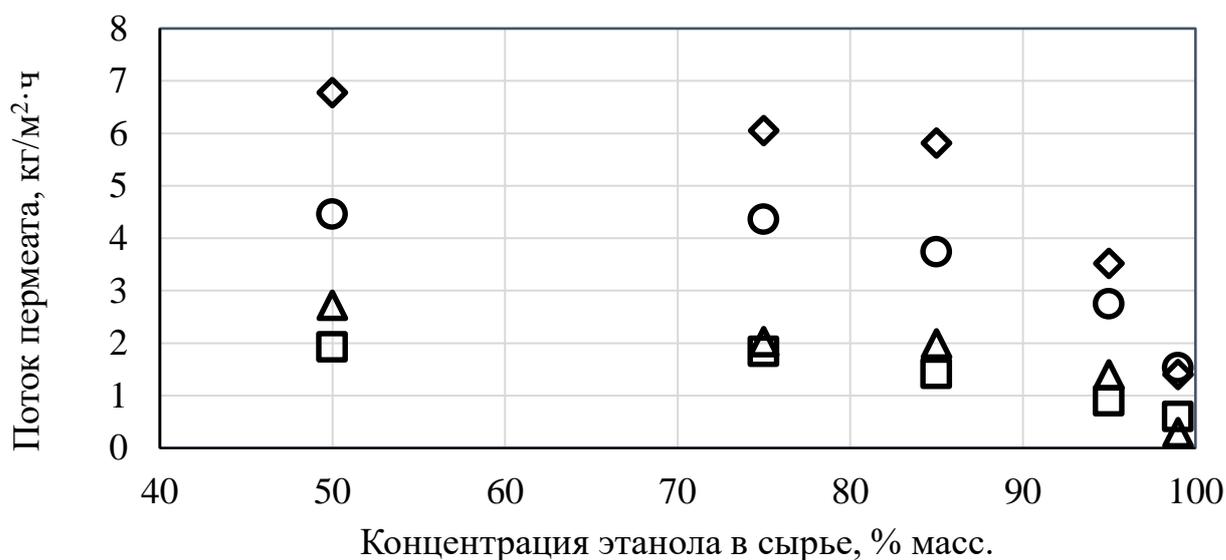


Рисунок 29 – Зависимость потока пермеата от концентрации этилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья для мембран АЭФК и АЭБК: треугольник – при температуре 40 °С АЭФК-5-ПЭГ; ромб – при температуре 60 °С АЭФК-5-ПЭГ; квадрат – при температуре 40°С АЭБК; круг – при температуре 60°С АЭБК

Из рисунка 29 можно сделать вывод, что с увеличением температуры проведения процесса поток пермеата через мембрану увеличивается. Для мембраны АЭФК увеличение концентрации этилового спирта в исходной смеси снижает поток пермеата во всей концентрационной области. Мембраны АЭБК также демонстрируют снижение потока пермеата во всей концентрационной области.

На рисунке 30 представлена зависимость коэффициента разделения от концентрации этилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья и различных селективного слоя полимера первапорационных мембран.



Рисунок 30 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации этилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья для мембран АЭФК и АЭБК: треугольник – при температуре 40 °С АЭФК-5-ПЭГ; ромб – при температуре 60 °С АЭФК-5-ПЭГ; квадрат – при температуре 40°С АЭБК; круг – при температуре 60°С АЭБК

Из рисунка 30 видно, что по мере увеличения концентрации этанола мембраны АЭФК демонстрируют снижение значения коэффициента разделения. Для мембран АЭБК также заметна тенденция снижения коэффициента разделения при повышении температуры исходной смеси. Температура исходной смеси влияет на коэффициент разделения для мембран АЭБК незначительно. Наибольшее значение коэффициента разделения имеет мембрана АЭФК, значение коэффициента разделения составило 24 при 50 % масс. этилового спирта в исходной смеси и температуре 40 °С.

Выводы по главе 3

1. Поток пермеата через мембрану АЭФК увеличивается, с увеличением количества молей ортофосфорной кислоты в составе.
2. Мембраны АЭФК синтезированные на полиэтиленгликоле во всех случаях имеют большие значения сепарационных характеристик в сравнении с мембранами АЭФК синтезированными на полипропиленгликоле.
3. Повышение температуры проведения процесса на 20 °С увеличивает поток пермеата в 3 раза, но снижает коэффициент разделения более чем в 4 раза для мембран АЭФК.
4. Полимер АЭБК-ЭМ-М показал наилучшие значения потока пермеата через мембрану среди анализируемых полимеров АЭБК.
5. Наилучшие характеристики среди всех исследуемых полимеров показала мембрана АЭФК-5-ПЭГ, при температуре проведения процесса равной 60 °С.
6. Сравнение полученных значений потока пермеата через мембрану с данными других авторов, показало, что мембраны АЭФК-5-ПЭГ имеют поток пермеата через мембрану выше в 2,3 раза.
7. При обезвоживании изопропанола мембранами АЭБК и АЭФК поток пермеата был больше, чем при обезвоживании этанола, данное утверждение справедливо и для коэффициента разделения.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРВАПОРАЦИИ НА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ АЭФК И АЭБК

Проектирование первапорационных установок связано с определением оптимальных условий проведения процесса и расчетом необходимой поверхности мембраны. Необходимая поверхность рассчитывается по значениям потока пермеата и коэффициента разделения, на данные параметры влияют следующие факторы: величина сорбции и коэффициенты диффузии компонентов разделяемой смеси в материале мембраны, термодинамические условия проведения процесса первапорации (температура, давление в пермеатной области), гидродинамика потока внутри мембранного модуля и физические свойства разделяемой жидкой смеси, а так же толщина селективного слоя. Математическая модель массопереноса через мембрану, адекватно описывающая процесс разделения, должна учитывать все перечисленные факторы. Желательно что бы модель содержала небольшое количество параметров для определения которых будет необходимо ограниченное количество экспериментальных данных. [98, 99].

4.1. Математическая модель процесса первапорации на основе концепции «Растворение-диффузия»

В данной работе предлагается модель, построенная в рамках концепции «Растворения-диффузии» [13]. Для описания изменения концентрации компонентов в ретанте будем использовать одномерную модель идеального вытеснения. Рассмотрим случай когда разделяемая смесь состоит из двух компонентов А и В. При движении такой смеси вдоль поверхности селективного слоя мембраны, в зависимости от разделительных характеристик мембраны, компоненты в определенном соотношении переходят из ретанта (исходной смеси) через мембрану в зону пермеата. Для одномерной модели идеального вытеснения принимается, что в поперечном направлении профиль концентраций компонентов

является однородным, а в продольном направлении отсутствует диффузионный перенос вещества. Тогда локальные уравнения материального баланса для компонента А и общего количества смеси будут иметь вид [98, 99]:

$$\frac{d(L \cdot \bar{x}_A^F)}{dz} = -\bar{j}_A \frac{dF}{dz}, \quad (8)$$

$$\frac{dL}{dz} = -\bar{j} \frac{dF}{dz}, \quad (9)$$

где L – массовый расход, кг/ч; F – поверхность мембраны, м²; Z – координата; \bar{j}_A и \bar{j} – массовый поток через мембрану компонента А и общий, соответственно, кг/м²ч; \bar{x}_A^F – массовая доля компонента А в ретанте. Здесь и далее верхней чертой будут обозначаться массовые величины \bar{j} , без черты обозначаются мольные j (поток компонента представлен в виде примера).

Решение системы уравнений (8), (9) имеет вид [98, 99]:

$$l = \frac{L}{L_0} = \exp \left(\int_{\bar{x}_{A0}^F}^{\bar{x}_{A1}^F} \frac{d\bar{x}_A^F}{\bar{j}_A / \bar{j} - \bar{x}_A^F} \right) = \exp \left(\int_{\bar{x}_{A0}^F}^{\bar{x}_{A1}^F} \frac{d\bar{x}_A^F}{\bar{x}_A^P - \bar{x}_A^F} \right), \quad (10)$$

$$f = \frac{F}{L_0} = \int_{\bar{x}_{A0}^F}^{\bar{x}_{A1}^F} \frac{l}{\bar{x}_A^F \cdot \bar{j} - \bar{j}_A} d\bar{x}_A^F = \int_{\bar{x}_{A0}^F}^{\bar{x}_{A1}^F} \frac{l}{\bar{j}(\bar{x}_A^P - \bar{x}_A^F)} d\bar{x}_A^F, \quad (11)$$

где f – приведенная поверхность мембраны м²ч/кг, индексом 0 и 1 обозначены значения величин на входе в мембранный модуль и на выходе из него, соответственно. Система уравнений (10), (11), позволяет определить необходимую поверхности мембраны, которая является основной величиной, необходимой для проектирования мембранных установок.

Если условия протекания процесса позволяют с достаточной точностью считать расход неизменным $L \approx L_0$, то система уравнений (10), (11) сводится к одному уравнению [98, 99]:

$$f = - \int_{\bar{x}_{A0}^F}^{\bar{x}_{A1}^F} \frac{d\bar{x}_A^F}{\bar{j}_A}, \quad (12)$$

Исходя из приведенных выше формул, величина поверхности мембраны напрямую зависит от величин потоков компонентов, которые в свою очередь зависят от скорости переноса массы из ядра потока ретанта к поверхности мембраны, адсорбции компонентов мембраной, скорости переноса массы через мембрану, десорбции компонентов и скорости переноса массы от границы мембраны в поток пермеата [98, 99].

На рисунке 31 представлена схема теоретической модели процесса первапорационного разделения бинарной смеси через непористую мембрану, основанная на концепции «Растворение-диффузия».

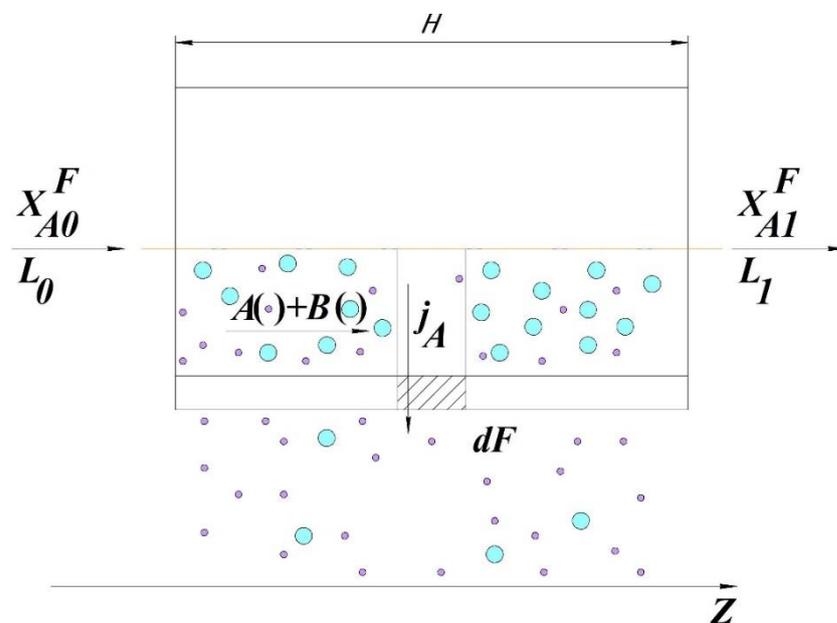


Рисунок 31 – Схема теоретической модели процесса первапорационного разделения бинарной смеси через непористую мембрану

Как будет показано ниже, лимитирующей стадией процесса первапарации является диффузионный массоперенос компонентов через полимерную мембрану. В этом случае примем следующее допущение, что скорость подвода компонента из ядра фазы к границе раздела фаз намного больше скорости переноса компонента через мембрану. Тогда на границе раздела фаз концентрация ретанта будет близка к концентрации в ядре потока. Запишем молекулярный поток массы компонента разделяемой смеси в полимере предполагая, что молекулярный поток полимера равен нулю. Это условие будет справедливо для рассматриваемого процесса, так как коэффициент диффузии полимера по сравнению с коэффициентами диффузии компонентов разделяемой смеси является пренебрежимо малым и очевидно, что внутри полимера отсутствуют конвективные потоки. Тогда мольный поток компонента A смеси в полимере имеет вид:

$$j_A = -D_A n_A \frac{1}{RT} \frac{d\mu_A}{dz} = -D_A \Gamma \frac{dn_A}{dz} \quad (13)$$

где D_A – эйнштейновский коэффициент диффузии компонента в полимере, $\Gamma = \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_A)}{d \ln(x_A)}\right)$ – термодинамический фактор; μ_A – химический потенциал компонента; n_A – мольная плотность компонента, γ_A – коэффициент активности и x_A – мольная доля компонента в полимере.

Массовый поток компонента в полимере:

$$\bar{J}_A = -\bar{D}_A \frac{d\bar{C}_A}{dz} \quad (14)$$

где $\bar{D}_A = D_A \Gamma$ – транспортный (Фиковский) коэффициент диффузии, \bar{C}_A – объёмно-массовая концентрация компонента, кг/м³.

Проинтегрировав уравнение (14) по толщине мембраны при постоянном коэффициенте диффузии получим:

$$j_A = \frac{D_A \cdot (C_A^0 - C_A^\delta)}{\delta}, \quad (15)$$

где C_A^0 – объемно массовая концентрация компонента A на одной стороне полимерной мембраны, кг/м³; C_A^δ – объемно массовая концентрация компонента A на другой стороне полимерной мембраны, кг/м³; δ – толщина мембраны. Концентрации входящие в соотношение (15) являются равновесными и определяются из условия равновесия на границе ретант-мембрана:

$$\mu_A^R = \mu_A^{m0} \quad (16)$$

Условия равновесия на границе пермеат-мембрана:

$$\mu_A^P = \mu_A^{m\delta} \quad (17)$$

Химический потенциал компонентов в ретанте запишем в виде:

$$\mu_A^R = \mu_A^0(x_A = 1, T, P) + RT \ln(\gamma_A x_A^F) \quad (18)$$

Здесь было учтено принятое допущение, согласно которому концентрации в ядре потока и на границе с мембраной равны: $X_A^F = X_A^B$

Коэффициенты активности γ_A и γ_B компонентов жидкой смеси рассчитываются по модели NRTL (Non-Random Two Liquid). NRTL - одна из моделей локального состава, используемая для описания уравнения состояния жидкостей. Предложена Реноном и Праусницем и применяется в моделировании технологических процессов [4, 100].

$$\ln \gamma_A = x_B^2 \left[\tau_{BA} \left(\frac{G_{BA}}{x_A + x_B G_{BA}} \right)^2 + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{(x_B + x_A G_{AB})^2} \right],$$

$$\ln \gamma_B = x_A^2 \left[\tau_{AB} \left(\frac{G_{AB}}{x_B + x_A G_{AB}} \right)^2 + \frac{\tau_{BA} G_{BA}}{(x_A + x_B G_{BA})^2} \right] \quad (19)$$

$$\tau_{AB} = \frac{\Delta g_{AB}}{RT}, \quad \tau_{BA} = \frac{\Delta g_{BA}}{RT} \quad (20)$$

$$\ln G_{AB} = -\alpha \tau_{AB}, \quad \ln G_{BA} = -\alpha \tau_{BA} \quad (21)$$

где x_A и x_B мольные доли компонента A и B ; α , Δg_{AB} , Δg_{BA} – параметры, используемые в модели NRTL при расчете коэффициентов активности, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Значения параметров используемых при расчете коэффициентов активности по модели NRTL

Компонент А	Компонент В	Значение параметра		
		α	g_{AB}	g_{BA}
Вода	Этиловый спирт	0,3031	670,441	-55,1681
Вода	Изопропиловый спирт	0,3255	832,981	20,0554

Химический потенциал компонентов в пермеате определялся как для идеального газа:

$$\mu_A^P = \mu_A^0(x_A = 1, T, P^0 = 1) + RT \ln(P^P x_A^P), \quad (22)$$

где P^0 – давление в стандартном состоянии, Па.

При определении химического потенциала низкомолекулярных компонентов внутри полимерной мембраны, учтем, что молекулы полимера контактируя с жидкой (газовой) фазой в нее не переходят. Таким образом, полимер является своего рода полупроницаемой перегородкой, которая пропускает молекулы растворителя и не пропускает молекулы полимера. В этом

случае давление внутри полимера P^m должно отличаться от давления в жидкой фазе, как в случае осмотического давления. Тогда запишем:

$$\begin{aligned}\mu_A^{m0} &= \mu_A^0(x_A = 1, T, P^m) + RT \ln(\gamma_A x_A^{m0}) = \\ &= \mu_A^0(x_A = 1, T, P) + v_A(P^m - P) + RT \ln(a_A^{m0})\end{aligned}\quad (23)$$

где v_A - парциальный объем компонента А в жидкой фазе (был принят постоянным не зависящем от давления), a_A - активность компонента А в мембране.

Подставив выражения для химического потенциала в условие равновесия на границе ретант-мембрана получим:

$$\ln(\gamma_A x_A^F) = \frac{v_A(P^m - P)}{RT} + \ln(a_A^{m0})\quad (24)$$

Несложно показать, что первый член в правой части является малой величиной и без потери точности можно принять $\frac{v_A(P^m - P)}{RT} = 0$

На границе мембрана пермеат будем иметь:

$$\begin{aligned}\mu_A^0(x_A = 1, T, P = 1) + RT \ln(P^P x_A^P) &= \mu_A^0(x_A = 1, T, P^m) + RT \ln(a_A^{m\delta}) = \\ &= \mu_A^0(x_A = 1, T, P = 1) + RT \ln(P_A^S) + v_A(P^m - P^S) + RT \ln(a_A^{m\delta})\end{aligned}\quad (25)$$

Откуда пренебрегая третьим слагаемым в правой части, получим условие равновесия на границе пермеат-мембрана:

$$\ln\left(\frac{P^P x_A^P}{P_A^S}\right) = RT \ln(a_A^{m\delta})\quad (26)$$

здесь P_A^S - давление насыщенных паров чистого компонента при температуре процесса.

Для описания химического потенциала низкомолекулярного компонента внутри полимера использовалась теория Флори - Хаггинса [101]. Согласно этой

теории в случае, если в полимере растворен один компонент A его активность определяется как:

$$\ln \alpha_A = \ln(\varphi_A) + 1 - \varphi_A + \chi_A \cdot (1 - \varphi_A)^2 \quad (27)$$

где φ_A – объемные доли, χ_A – эмпирический параметр Флори - Хаггинса, который характеризует энергию взаимодействия молекул растворителя и полимера.

Объемные доли приближенно связаны с объёмно массовой концентрацией как $\overline{C}_A = \varphi_A \rho_A^0$, где ρ_A^0 плотность чистого компонента.

Если в полимере растворяется двухкомпонентная смесь, то выражение для активностей компонента A и B в полимере имеют вид:

$$\begin{aligned} \ln(a_A) = \ln(\varphi_A) + (1 - \varphi_A) + (1 - \varphi_A)(\chi_A \varphi_p + \chi_{AB} \varphi_B) - \\ - \frac{v_A}{v_B} \varphi_B (1 + \chi_B \varphi_p) \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \ln(a_B) = \ln(\varphi_B) + (1 - \varphi_B) + (1 - \varphi_B)(\chi_B \varphi_p + \chi_{AB} \varphi_A) - \\ - \frac{v_B}{v_A} \varphi_A (1 + \chi_A \varphi_p) \end{aligned} \quad (29)$$

здесь χ_{AB} - эмпирический коэффициент, которая характеризует энергию взаимодействия молекул компонента A и B в полимере; очевидная следующая связь: $\varphi_A + \varphi_B + \varphi_p = 1$

Таким образом, предлагается следующий алгоритм определения потоков через мембрану для случая разделения некоторой бинарной смеси:

1. Считаются заданными следующие условия проведения процесса: температура T , давление в пермеате P^P , концентрации компонентов в ретанте x_{A0}^F , толщина селективного слоя мембраны δ .

2. Решением системы уравнений (28) и (29):

$$\ln(\gamma_A x_A^F) = \ln(\varphi_A) + (1 - \varphi_A) + (1 - \varphi_A)(\chi_A \varphi_p + \chi_{AB} \varphi_B) -$$

$$-\frac{v_A}{v_B} \varphi_B (1 + \chi_B \varphi_p)$$

$$\ln(\gamma_B x_B^F) = \ln(\varphi_B) + (1 - \varphi_B) + (1 - \varphi_B)(\chi_B \varphi_p + \chi_{AB} \varphi_A) - \\ - \frac{v_B}{v_A} \varphi_A (1 + \chi_A \varphi_p)$$

определяется концентрация компонентов в мембране на границе с ретантом $\overline{C}_A^0 = \varphi_A \rho_A^0$ и $\overline{C}_B^0 = \varphi_B \rho_B^0$

3. Рассчитывается потоки компонентов через мембрану и концентрации компонентов в пермеате на основе следующей системы уравнений:

$$\overline{J}_A = \frac{\overline{D}_A}{\delta} (\overline{C}_A^0 - \overline{C}_A^\delta) \quad \overline{J}_B = \frac{\overline{D}_B}{\delta} (\overline{C}_B^0 - \overline{C}_B^\delta) \quad (30)$$

$$\overline{C}_A^\delta = \varphi_A \rho_A^0 \quad \overline{C}_B^\delta = \varphi_B \rho_B^0 \quad (31)$$

$$\ln\left(\frac{P^P x_A^P}{P_A^S}\right) = RT \ln(a_A^{m\delta}) \quad \ln\left(\frac{P^P x_B^P}{P_B^S}\right) = RT \ln(a_B^{m\delta}) \quad (32)$$

$$\overline{x}_A^P = \frac{\overline{J}_A}{\overline{J}_A + \overline{J}_B} \quad \overline{x}_B^P = \frac{\overline{J}_B}{\overline{J}_A + \overline{J}_B} \quad (33)$$

4. Определяется селективность

$$\alpha_{AB} = \frac{\overline{J}_A (1 - \overline{x}_A^F)}{\overline{J}_B \overline{x}_A^F} \quad (34)$$

Приведенный выше расчетный алгоритм был реализован в математическом пакете MathCad 15, что позволило получить рассчитываемую численно зависимость потоков компонентов разделяемой смеси через мембрану от условий проведения процесса. Далее подставляя рассчитываемые зависимости потоков в выражение (12) не сложно определить необходимую поверхность мембраны и изменение расхода ретанта которое равно количеству получаемого пермеата.

В разработанной выше математической модели содержится пять неизвестных величин: три параметра в выражениях для активности Флори - Хаггинса ($\chi_A, \chi_B, \chi_{AB}$) и коэффициенты диффузии компонентов в мембране (D_A, D_B). Значения этих величин в значительной степени определяют сепарационные характеристики полимера. Параметры Флори - Хаггинса определяются экспериментально, а теоретический расчет коэффициентов диффузии компонентов в мембране является достаточно сложным и не надежным. Поэтому для определения значений неизвестных параметров математической модели использовался эксперимент по набуханию полимерных пленок в чистых компонентах и в их смесях.

4.2. Определение коэффициентов диффузии и концентраций насыщения воды и спиртов в исследуемых полиуретанах основе динамики набухания полимерных пленок

Исследуя процесс набухания полимерных пленок можно получить данные по равновесной концентрации и коэффициентам диффузии компонентов через полимер, которые необходимы для математической модели процесса первапорационного разделения.

Сорбционная способность полимерных пленок заключается в возможности материала впитывать и удерживать в порах компоненты жидкой смеси при контакте с исходной смесью. В зависимости от состава используемого полимера, может отличаться состав поглощённых компонентов, так как полимер может обладать избирательной сорбцией к одному или нескольким (если смесь

многокомпонентная) компонентам исходной смеси. Степень набухания определяет максимальное количество жидкой смеси, поглощённое сухим материалом после наступления насыщения. Зачастую набухание полимера ухудшает его механические свойства и в определенной степени оказывает влияние на разделительную способность, в связи с этим изучение сорбционной способности полимерных пленок по отношению к различным смесям необходимо для понимания механизма транспорта молекул через полимер.

Процесс набухания пленки полимера можно представить как нестационарный процесс диффузии в плоской пластине. Дифференциальное уравнение Фика для плоской полимерной пленки имеет вид [102]:

$$\frac{\partial \bar{c}_A}{\partial \tau} = \bar{D}_A \cdot \frac{d^2 \bar{c}_A}{dz^2} \quad (35)$$

Условия однозначности для уравнения (28-35) задавались в виде начального условия определяющего отсутствие компонента А в полимере в нулевой момент времени:

$$\bar{c}_A(0, z) = 0 \quad (36)$$

и условий на границах пленки

$$\bar{c}_A(\tau, 0) = \bar{c}_{гр} \quad (37)$$

$$\bar{c}_A(\tau, \delta) = \bar{c}_{гр} \quad (38)$$

Решением уравнения (35) будет нестационарное поле концентраций компонента в пленке $\bar{c}_A(z, \tau)$. В физическом эксперименте измеряются средние концентрации в пленке от времени, определить которые можно по уравнению:

$$\bar{C}(\tau) = \frac{1}{\delta} \cdot \int_0^{\delta} \bar{C}(z, \tau) dz \quad (39)$$

Экспериментальные исследования по набуханию полимерных пленок АЭФК и АЭБК проводились по методике, описанной во второй главе диссертации.

В процессе набухания полимерных пленок по начальному изменению объемно массовой концентрации во времени определялся коэффициент диффузии. На бесконечном времени эксперимента, за которое принимается время, после которого не происходит изменений массы полимерной пленки, определялась равновесная концентрация компонентов C^* , кг/м.

Расчет степени набухания полимерной пленки α , % масс., производили по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%, \quad (40)$$

где m_0 – масса полимерной пленки до начала эксперимента, кг; m – масса полимерной пленки после эксперимента, кг. Для каждого эксперимента в качестве итогового значения степени набухания использовалось среднее арифметическое результатов 3 аналогичных опытов.

Объемно массовую концентрацию C , кг/м³, определяли по значению степени набухания при большем времени проведения эксперимента, её расчет производили по формуле:

$$C = \frac{m - m_0}{V}, \quad (41)$$

где V – объем полиуретановой пленки, м³.

Плотность сухих полимерных пленок АЭБК и АЭФК определяли по среднему значению измерения 9 пленок каждого полимера. Расчет производили по формуле:

$$\rho = \frac{m_0}{V}, \quad (42)$$

Полученные значения плотностей представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Рассчитанные значения плотности сухих полимерных пленок АЭБК и АЭФК

Тип пленки	Плотность, кг/м ³
АЭБК	1245
АЭФК	1270

Объем полимера при проведении экспериментов по набуханию принят неизменным, в связи с тем, что процент изменения объема был в рамках погрешности измерения линейных размеров образца пленки и составил $\pm 7\%$. Поэтому связь между степенью набухания и объемно массовой концентрацией имеет вид:

$$C = \alpha \cdot \rho \quad (43)$$

где ρ плотность полимера, кг/м³.

В результате экспериментальных исследований, были получены данные по набуханию полимерных пленок АЭБК и АЭФК. На основании полученных данных были рассчитаны зависимости степени набухания от времени проведения экспериментальных исследований при различных температурах. В таблице 4 представлены данные равновесной степени набухания полимерных полиуретановых пленок в чистых растворителях.

Таблица 4 – Экспериментальные данные степени набухания полимерных пленок АЭБК и АЭФК в чистых растворителях

Растворитель	Температура, °С	Равновесная степень набухания, %	
		Пленка АЭБК	Пленка АЭФК
Изопропанол	22	11,47	10,24
	40	11,73	10,24
	60	10,28	10,47
Этанол	22	10,44	9,92
	40	12,80	12,48
	60	13,90	13,94
Вода	22	9,12	9,13
	40	6,10	6,69
	60	4,26	4,65

Время выхода на равновесную степень набухания зависело от типа используемого растворителя и температуры проведения процесса. Эксперименты проводились при температурах 22, 40 и 60 °С. При температуре 22 °С в изопропиловом спирте время выхода на равновесную степень набухания составило ~ 250 часов, вне зависимости от состава пленки. Для этилового спирта время выхода на равновесную степень набухания в пленке АЭБК составило ~ 24 часа, а для пленки АЭФК время выхода составило ~ 48 часов. В воде равновесная степень набухания наступала в первые 24 часа вне зависимости от состава пленки. При повышении температуры проведения процесса для всех типов растворителей и для всех типов пленок наблюдается снижение времени выхода на равновесную степень набухания.

Из полученных данных для воды видна тенденция снижения сорбционной способности полимерных пленок при увеличении температуры, вне зависимости от состава полимера. В изопропиловом спирте в зависимости от температуры сорбционная способность практически не изменяется и составляет ~ 11 %. В этиловом спирте с повышением температуры сорбционная способность полимерных пленок возрастает вне зависимости от состава пленки, при 22 °С равновесная степень набухания равна ~ 10 %, а при 60 °С равновесная степень набухания равна ~ 14 %.

На рисунках 32 - 34 представлены зависимости степени набухания от времени при температуре 22 °С для полимерной пленки АЭБК в этиловом спирте, и для полимерной пленки АЭФК в изопропиловом спирте, соответственно.

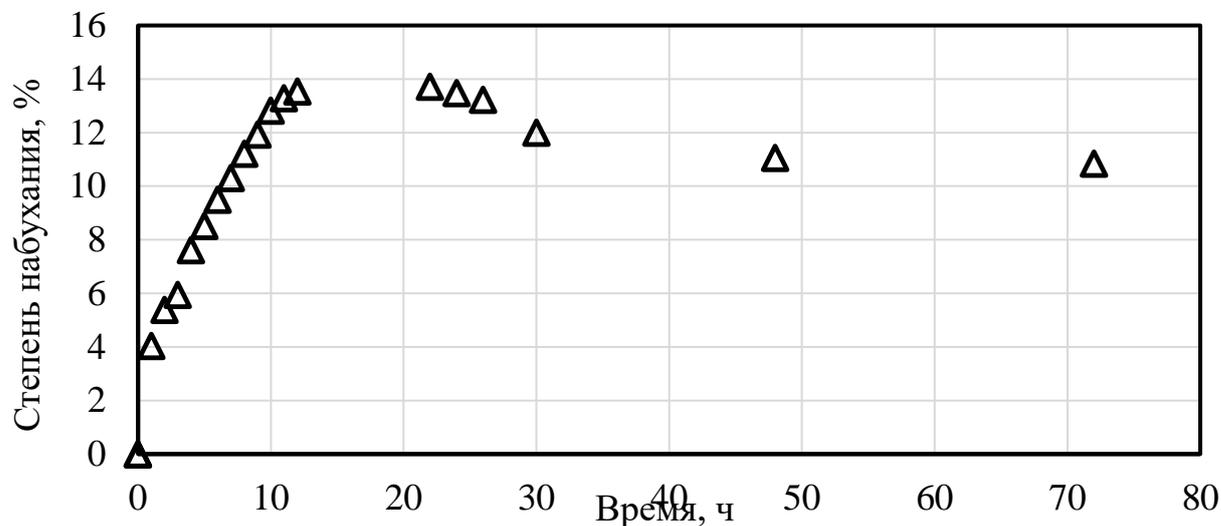


Рисунок 32 – Зависимость изменения степени набухания полимерной пленки АЭБК в этиловом спирте от времени проведения эксперимента, при температуре 22 °С

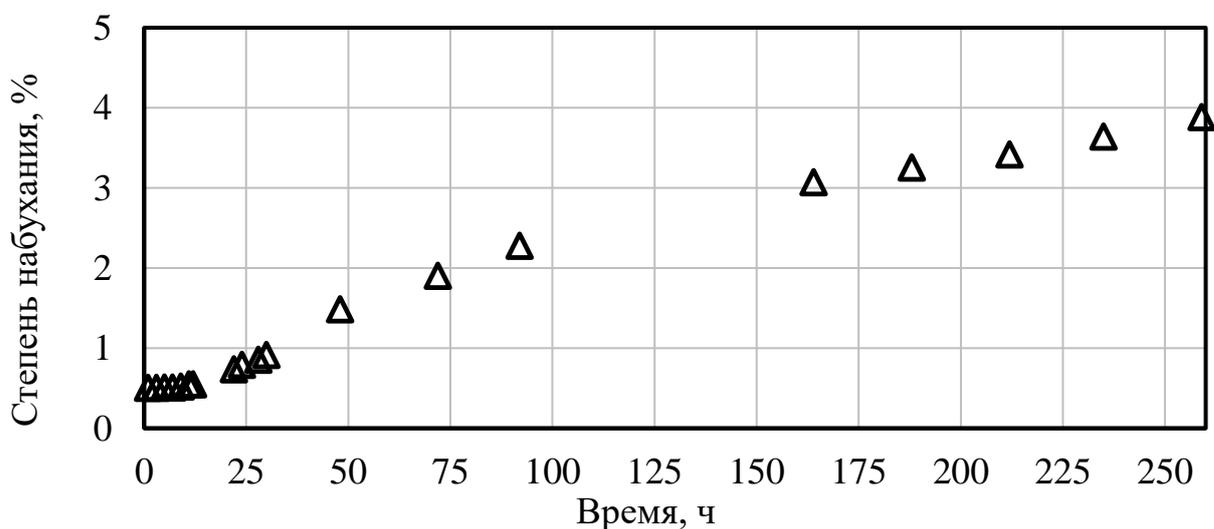


Рисунок 33 – Зависимость изменения степени набухания полимерной пленки АЭФК в изопропиловом спирте от времени проведения эксперимента, при температуре 22 °С

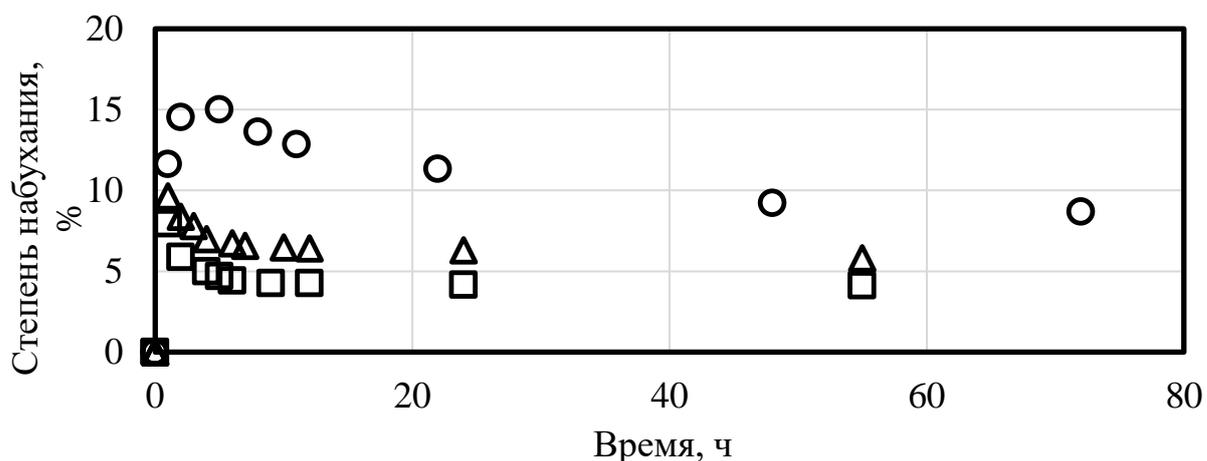


Рисунок 34 – Зависимость изменения степени набухания полимерной пленки АЭБК в воде от времени проведения эксперимента: круг – при температуре 22 °C; треугольник – при температуре 40 °C; квадрат – при температуре 60 °C

Из рисунков 32 - 34 виден характер изменения степени набухания полимерных пленок от времени и в зависимости от типа растворителя. В изопропиловом спирте степень набухания растет равномерно в большом временном интервале, вне зависимости от типа пленки. В этиловом спирте степень набухания возрастает в первые ~ 15 часов эксперимента, достигнув максимума степень набухания снижается до определенного предела, после которого наступает равновесие. Подобное изменение кривой степени набухания также характерно для воды и не зависит от типа полимера из которого изготовлена полимерная пленка. С повышением температуры до 40 °C в изопропиловом спирте характер изменения степени набухания по времени изменяется, появляется максимум, после которого также происходит снижение до равновесной. При повышении температуры эксперимента в этиловом спирте и воде полимерные пленки достигают максимума степени набухания быстрее, время выхода на равновесную уменьшается, вне зависимости от состава полимерной пленки. При 60 °C для всех растворителей максимум степени набухания наступает в первые 12 часов эксперимента, а выход на равновесную в течении 24-36 часов от начала эксперимента, вне зависимости от состава полимерной пленки. Согласно литературным источникам [103, 104] частичное выдавливание полимером растворителя может быть связано с перестройкой

структуры полимера, возникающей благодаря сложным релаксационным процессам. Описать такое поведение процесса набухания, возможно используя условия на границе (37,38) как некоторую функцию от времени.

Концентрация компонента смеси в полимере на границе пленки $C_{гр}$ в любой момент времени должна быть равновесной. Однако из экспериментальных данных видно, что кривая насыщения полимера компонентом проходит через максимум, который связан с перестройкой структуры макромолекул полимера. Такая перестройка влияет на равновесную объемно массовую концентрацию компонента в полимере. Допустим, что существуют две характерные концентрации компонента в полимере значение которых соответствует максимуму кривой набухания и значению на больших временах. Последняя очевидно является равновесной. Тогда временное изменение объемно массовой концентрации компонента в полимере на границе представим как изменение между этими характерными равновесными концентрациями:

$$C_{гр}(\tau) = \left[\left(\frac{C_{max}}{C_0} \right) - 1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{e^{-(\tau_H - \tau)}}{k}} + 1 \right] \cdot C^* \quad (44)$$

В данном выражении использовалась переключающая функция типа «Хевисайда». Параметры этой функции: τ_H – время определяющее начало релаксационных процессов; k – временной интервал их протекания. Таким образом, в начальный период насыщения полимера концентрация на границе равна C_{max} , а затем начиная с нескорого времени, плавно изменяется до значения C^* .

Полученные экспериментальные данные по набуханию полимерных пленок описывались математической моделью с учетом условий перестройки структуры макромолекул полимера. Значение C_{max} определяется по максимальному значению объемно массовой концентрации и характеризует начало перестройки структуры макромолекул полимера. Равновесная объемно массовая концентрация C^* определяется в конечном временном интервале, когда в полимере

прекращаются процессы перестройки и изменение объемно массовой концентрации прекращает изменяться. Далее минимизируя отклонения (невязки) расчетных и экспериментальных значений определялись коэффициенты диффузии чистых компонентов и параметры τ_n и k в граничной концентрации (44). Причем значение коэффициентов диффузии оказывало большее влияние на поведения набухания полимера на начальном временном интервале до точки максимума. Значения параметров τ_n и k , определяли временное положение максимума и ширину пика. В таблице 5 представлены данные по определенным значениям равновесных концентраций C_{max} и C^* , диффузии компонентов и параметров переключающей функции «Хевисайда» для полимерных полиуретановых пленок в чистых растворителях при различных температурах проведения процесса набухания.

Таблица 5 – Данные равновесных концентраций C_{max} и C^* , диффузии компонентов и параметры переключающей функции «Хевисайда» для полимерных пленок в чистых растворителях при различных температурах проведения процесса набухания

Растворитель	Температура, °С	C_{max} , кг/м ³	C^* , кг/м ³	τ_n , ч	k , ч	$D \cdot 10^{-11}$, м ² /с
Пленка АЭБК						
Изопропанол	22	-	142,85	-	-	0,003
	40	159,14	146,03	5,5	0,93	0,104
	60	138,23	128	3,5	1,39	0,45
Этанол	22	149,32	130	22,0	1,39	0,13
	40	168	159,32	7,4	0,93	0,76
	60	189,16	173	2,8	0,4	1,82
Вода	22	169,20	113,5	9	1,39	0,5
	40	111	76	2,5	0,93	4,7
	60	92,7	53	2	0,46	13
Пленка АЭФК						
Изопропанол	22	-	130	-	-	0,0027
	40	141,7	130	32	5,56	0,075
	60	145,97	133	9,8	0,14	0,397
Этанол	22	154,24	126	44	9,26	0,06
	40	170,1	158,44	13	5,56	0,7
	60	188,05	177	4,4	0,51	1,78
Вода	22	166	116	22	9,26	0,4
	40	150,8	85	18	5,56	7,5
	60	142,7	59	7	2,78	20,5

Из данных, представленных в таблице 5 видно, что коэффициент диффузии воды имеет наибольшие значения в сравнении с изопропиловым и этиловым спиртами. Коэффициент диффузии изопропилового спирта имеет наименьшие значения, этим и объясняется продолжительное время выхода на равновесные значения при набухании полимера в изопропиловом спирте. Стоит отметить, что для изопропилового спирта нет зависимости коэффициента диффузии от состава полимерной пленки. Для этилового спирта при 22 °С значение коэффициента диффузии для исследуемых полимеров отличается примерно в 2 раза. Для пленки АЭБК он составляет $0,13 \cdot 10^{-11}$, м²/с, а для пленки АЭФК значение равно $0,06 \cdot 10^{-11}$, м²/с. Разница в коэффициентах диффузии есть и для воды при температурах 40 и 60 °С она составляет ~ 1,5 раза, большее значение имеет полимер АЭФК. Для всех составов пленок видна тенденция увеличения коэффициента диффузии при повышении температуры проведения эксперимента, вне зависимости от используемого растворителя.

Полученные значения коэффициентов диффузии и равновесные концентрации низкомолекулярных компонентов в полимере позволяют сделать оценку лимитирующей стадии процесса первапорации. Рассмотрим половолоконную мембрану внутри которой движется разделяемая смесь. Примем внутренней диаметр мембранной трубки $d_{тр} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м. Движение жидкой среды в трубке такого малого диаметра осуществляется в ламинарном режиме. Скорость переноса вещества из ядра потока ретанта к наружной поверхности мембранной трубки определяется коэффициентом:

$$K = \frac{1}{\left(\frac{1}{\beta} + \frac{\delta}{Dm}\right)} \quad (45)$$

здесь β – коэффициент массоотдачи в ретанте, м/с; δ – толщина селективного слоя, м; D – коэффициент диффузии низкомолекулярного компонента в мембране, м²/с; m – коэффициент распределения, показывающий отношение равновесных концентраций в мембране и ретанте на границе раздела фаз.

Для ламинарного режима движения жидкой фазы коэффициент массоотдачи определяется как:

$$\beta = 3,66 \frac{D_{12}}{d_{\text{тр}}} \quad (46)$$

где D_{12} - коэффициент взаимной диффузии в разделяемой смеси, например для смеси этанол-вода при 40 °С можно принять $D_{12} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Тогда $\beta = 4,88 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.

Принимая коэффициент диффузии воды в полимере на основе АЭБК при 40°С равный $4,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, коэффициент распределения $m=0,1$ (таблица 5) и толщину селективного слоя мембраны $\delta=100 \text{ мкм}$, получим $\frac{\delta}{Dm} = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что скорость переноса массы в полимере примерно в 100 раз меньше, чем в ретанте. Поэтому допущение, что на границе раздела фаз концентрация ретанта будет близка к концентрации в ядре потока является оправданным.

На рисунках 35 - 37 представлены некоторые зависимости изменения объемно массовой концентрации от времени в изопропиловом спирте при различных температурах проведения процесса в полимерных пленках АЭБК и АЭФК, экспериментальные данные показаны в виде точек, а результаты расчета изображены в виде линий.

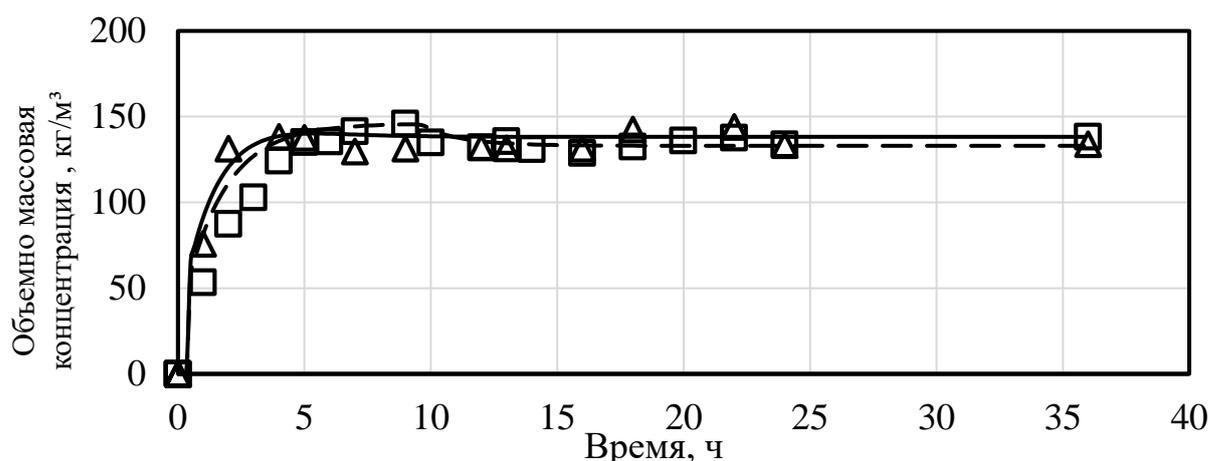


Рисунок 35 – Зависимость содержания изопропилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК от времени проведения эксперимента при температуре 60°С: треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; сплошная и штриховая линии – расчетные значения для пленок АЭБК и АЭФК, соответственно

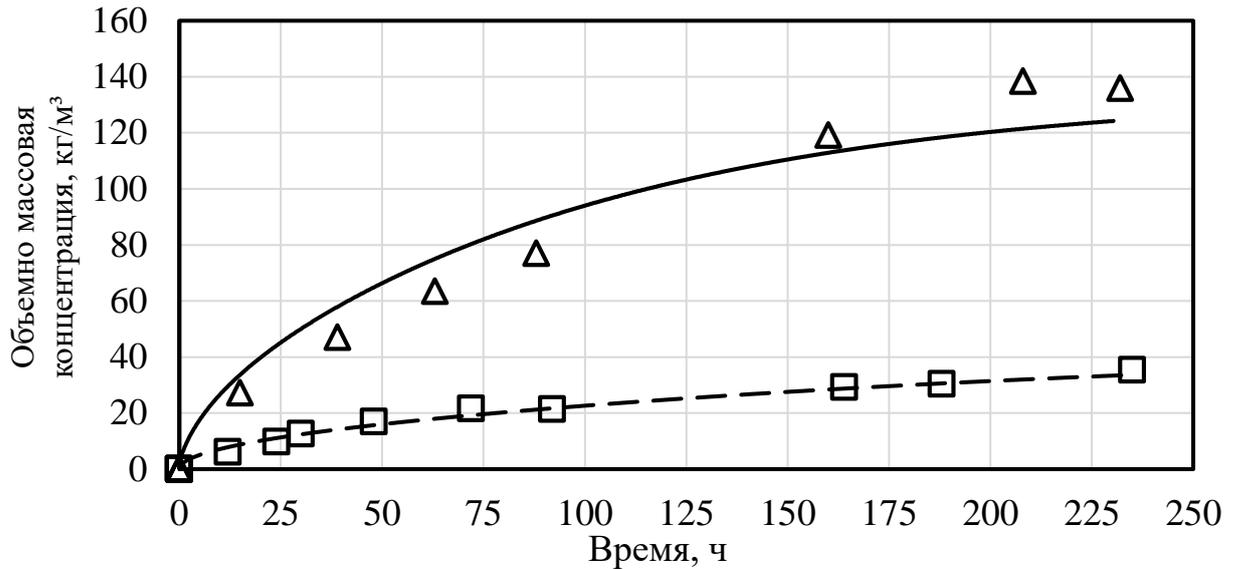


Рисунок 36 – Зависимость содержания изопропилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК от времени проведения эксперимента при температуре $\sim 22^\circ\text{C}$: треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; сплошная и штриховая линии – расчетные значения для пленок АЭБК и АЭФК, соответственно

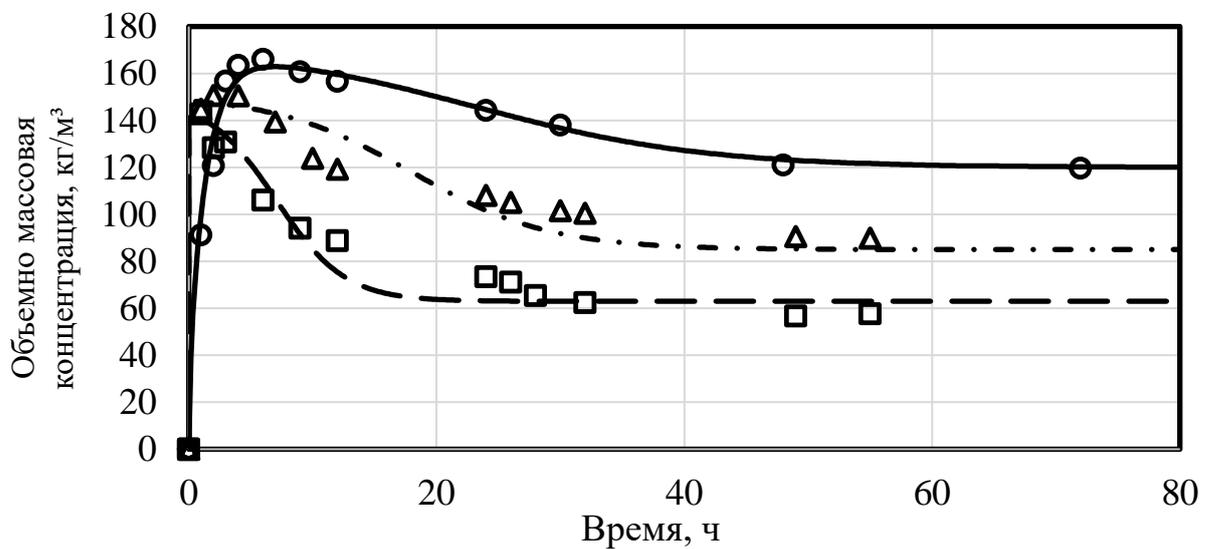


Рисунок 37 – Зависимость содержания воды в пленке АЭФК от времени проведения эксперимента: круг – при температуре 22°C ; треугольник – при температуре 40°C ; квадрат – при температуре 60°C ; сплошная линия – расчетные значения при температуре 22°C ; штрих-пунктирная линия – расчетные значения при температуре 40°C ; штриховая линия – расчетные значения при температуре 60°C

Из рисунков 35 - 37 видно, что полученные расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными как количественно, так и качественно, на основании этого можно сделать вывод, что уравнение (35) вместе с граничными условиями (37) и (38) адекватно описывает процесс набухания в полимерных полиуретановых пленках.

На рисунках 38 - 40 представлены температурные зависимости определенных коэффициентов диффузии для воды, изопропилового и этилового спиртов в полимерных пленках АЭБК и АЭФК при различных температурах.

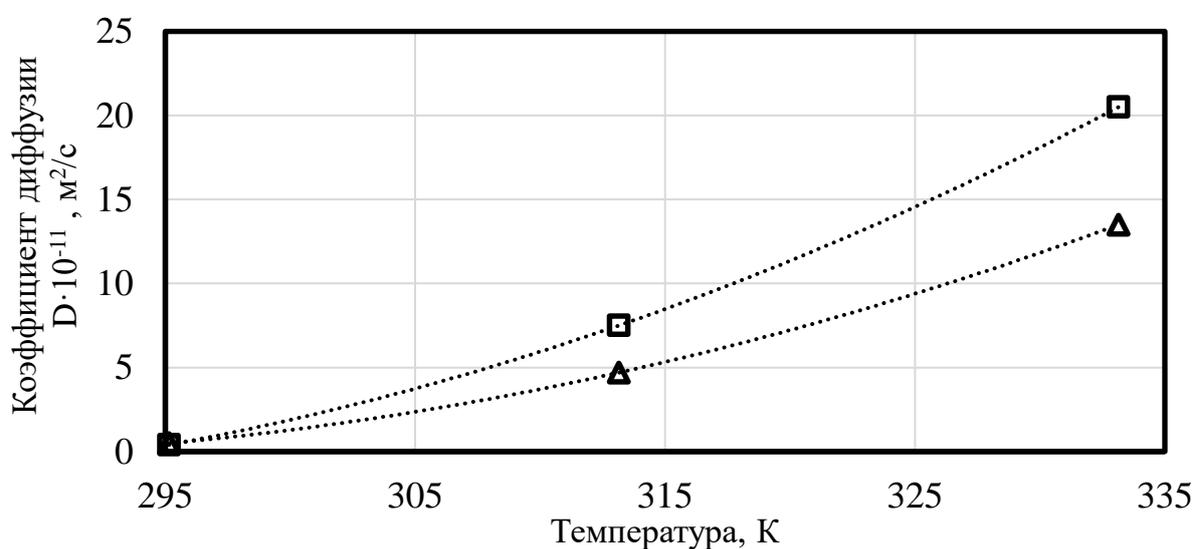


Рисунок 38 – График зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии воды в пленках АЭБК и АЭФК при различных температурах: треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; линии – полиномиальной аппроксимации, соответствующие коэффициентам диффузии воды в пленках АЭБК и АЭФК

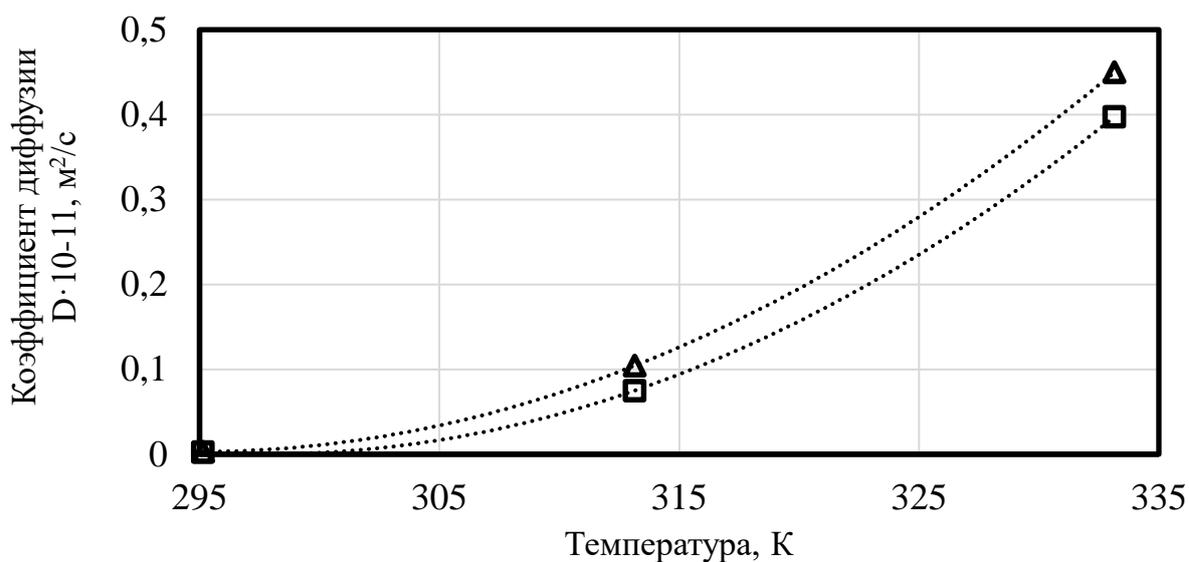


Рисунок 39 – График зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии изопропилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК при различных температурах: треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; линии – полиномиальной аппроксимации, соответствующие коэффициентам диффузии изопропилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК

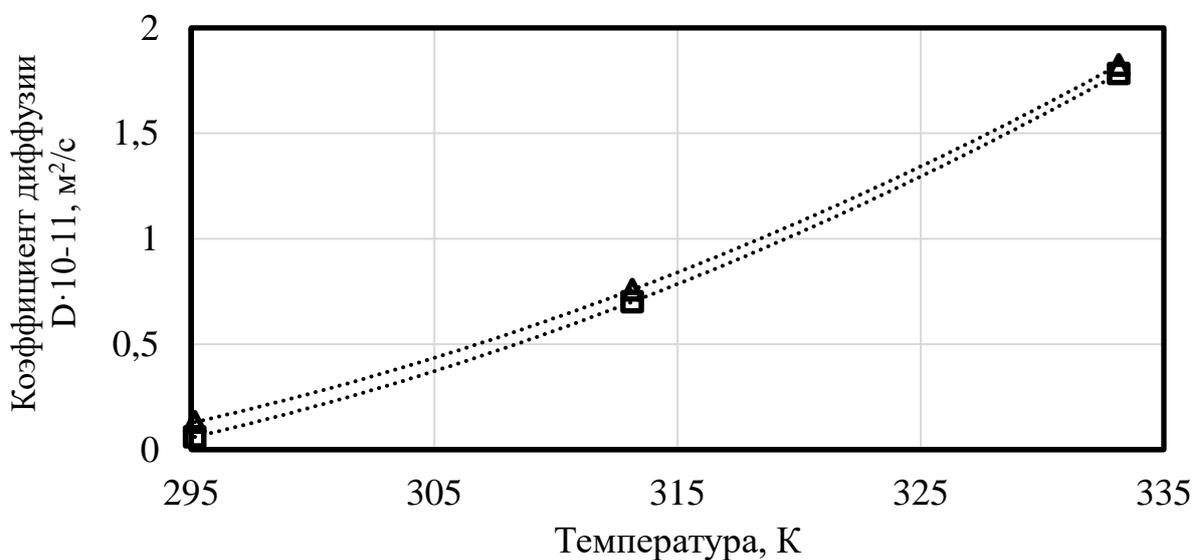


Рисунок 40 – График зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии этилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК при различных температурах: треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; линии – полиномиальной аппроксимации, соответствующие коэффициентам диффузии этилового спирта в пленках АЭБК и АЭФК

Для удобства использования при моделировании процесса первапарации эти коэффициенты диффузии были аппроксимированы полиномиальной функцией вида:

$$D = A \cdot T^2 \cdot 10^{-3} + B \cdot T + C, \quad (47)$$

где A , B и C – коэффициенты полиномиальной аппроксимации, представленные в таблице 6; T – температура, К.

Таблица 6 – Коэффициенты полиномиальной аппроксимации коэффициента диффузии чистых компонентов в пленках АЭБК и АЭФК от температуры

Компонент	Коэффициенты полиномиальной аппроксимации		
	$A \cdot 10^{-3}$	B	C
Пленка АЭБК			
Изопропанол	0,3	-0,18	26,7
Этанол	0,5	-0,25	34,5
Вода	6,7	-3,7	505,6
Пленка АЭФК			
Изопропанол	0,3	-0,19	28,2
Этанол	0,5	-0,26	34,5
Вода	5,4	-3,07	434,3

4.3. Определение параметров модели Флори-Хаггинса для расчета активностей компонентов разделяемой смеси в полимере

Для описания химического потенциала низкомолекулярного компонента внутри полимера использовалась теория Флори-Хаггинса. Согласно данной теории в случае, если в полимере растворен один компонент A , его активность определяется по выражению (27), в котором χ_A – эмпирический параметр Флори-Хаггинса для компонента A , который характеризует энергию взаимодействия молекул растворителя и полимера.

Объемные доли приближенно связаны с объёмно массовой концентрацией как $C_A = \varphi_A \rho_A^0$, где ρ_A^0 плотность чистого компонента.

Если в полимере растворяется двухкомпонентная смесь, то выражения для активностей компонентов A и B в полимере определяются по выражениям (28-29), в которых χ_{AB} – эмпирический коэффициент, который характеризует энергию взаимодействия молекул компонентов A и B в полимере. Очевидной является следующая связь: $\varphi_A + \varphi_B + \varphi_p = 1$; φ_p – объемная доля молекул полимера.

Термодинамические условия равновесия полимер-однокомпонентная жидкость имеют вид: $\frac{v_A(P^m - P)}{RT} + \ln(a_A^m) = 0$, в котором v_A – парциальный объем компонента A в жидкой фазе; P^m и P давление внутри полимера и в жидкой фазе соответственно. Первый член суммы справа в данном уравнении при умеренных давлениях в жидкой фазе может быть принят равным нулю. Численное решение уравнение с учетом (27) позволяет определить параметр χ_A .

Термодинамическое условие равновесия полимер – двухкомпонентная жидкость определяется по уравнению (24) с учетом определяемого компонента. Численное решение (24) для заданных условий в жидкой фазе позволяет определить объемные доли компонентов в полимере и общее количество смеси в полимере в зависимости от значения параметра χ_{AB} . Далее сравнивая рассчитанное общее количество низкомолекулярной смеси в полимере с экспериментальным значением определялся параметр χ_{AB} .

На рисунках 41 и 42 представлены определенные температурные зависимости параметров Флори - Хаггинса для воды, изопропилового и этилового спиртов в пленках АЭБК и АЭФК при различных температурах.

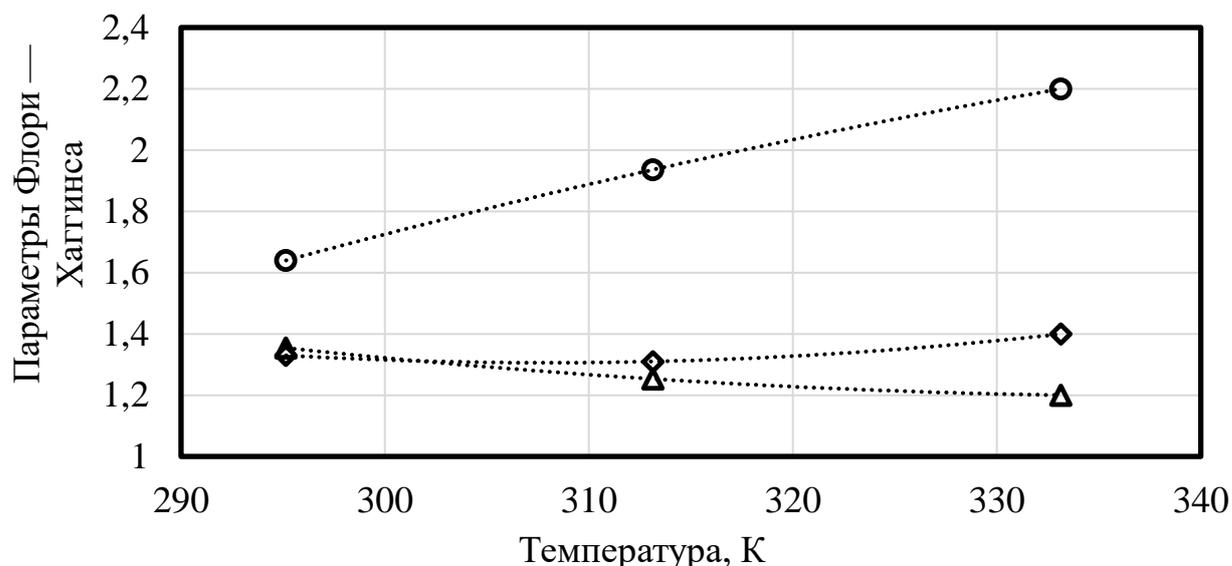


Рисунок 41 – График зависимости рассчитанных параметров Флори - Хаггинса для воды, изопропилового и этилового спиртов в пленке АЭБК при различных температурах: круг – вода; ромб – изопропиловый спирт; треугольник – этиловый спирт; линии – полиномиальные аппроксимации, соответствующие параметрам Флори - Хаггинса для воды, изопропилового и этилового спиртов в пленке АЭБК

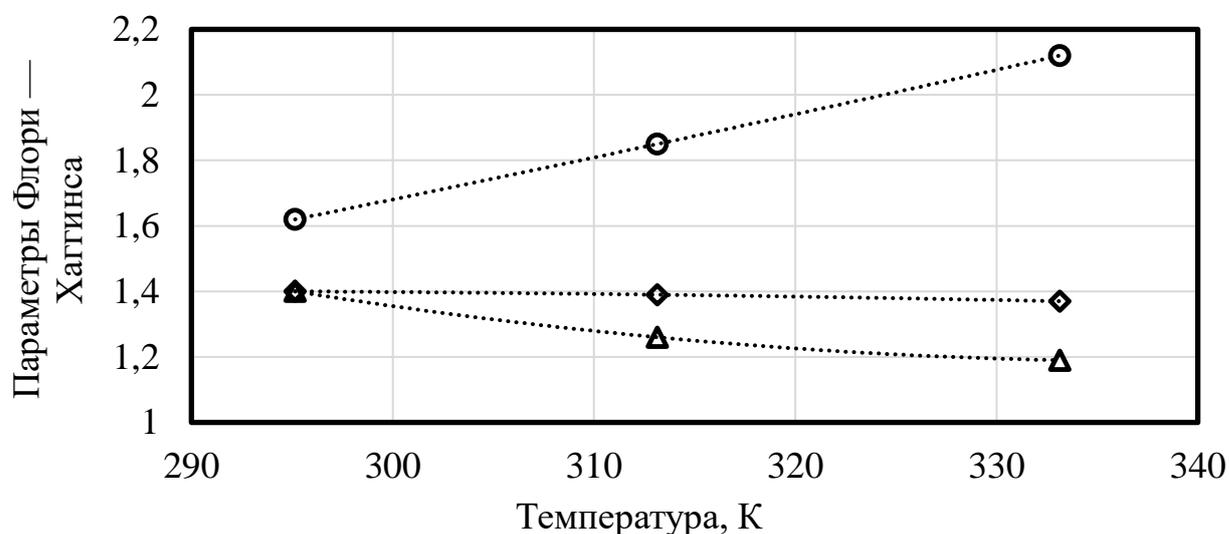


Рисунок 42 – График зависимости рассчитанных параметров Флори - Хаггинса для воды, изопропилового и этилового спиртов в пленке АЭФК при различных температурах: круг – вода; ромб – изопропиловый спирт; треугольник – этиловый спирт; линии – полиномиальные аппроксимации, соответствующие параметрам Флори - Хаггинса для воды, изопропилового и этилового спиртов в пленке АЭФК

Приведенные на рисунках 41 и 42 параметры Флори - Хаггинса для чистых компонентов в пленках АЭБК и АЭФК были аппроксимированы полиномиальной функцией вида:

$$\chi_{AB} = A \cdot T^2 \cdot 10^{-5} + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C, \quad (48)$$

где A , B и C – коэффициенты полиномиальной аппроксимации, представленные в таблице 7; T – температура, К.

Таблица 7 – Коэффициенты полиномиальной аппроксимации параметров Флори - Хаггинса для чистых компонентов в пленках АЭБК и АЭФК от температуры

Компонент	Коэффициенты полиномиальной аппроксимации		
	$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-3}$	C
Пленка АЭБК			
Изопропанол	14,7	-90,9	15,3
Этанол	7,8	-53	10,2
Вода	-8,5	68	-11,1
Пленка АЭФК			
Изопропанол	-1,1	6,5	0,48
Этанол	11,2	-76,2	14,1
Вода	1,9	1,2	-0,39

Эксперименты по набуханию полимерных пленок АЭБК и АЭФК в двухкомпонентных растворителях проводились для смесей изопропанол-вода и этанол вода. Определялась зависимость изменения равновесной объемно массовой концентрации в зависимости от концентраций и состава растворителя в исходной смеси. Полученные данные необходимы для определения эмпирических параметров Флори - Хаггинса, характеризующих энергию взаимодействия молекул компонентов в полимере в случае растворения двухкомпонентной смеси.

На рисунках 43 и 44 представлены зависимости объемно массовой концентрации в пленках АЭБК и АЭФК для смесей изопропанол-вода и этанол-вода от концентрации изопропилового и этилового спиртов.

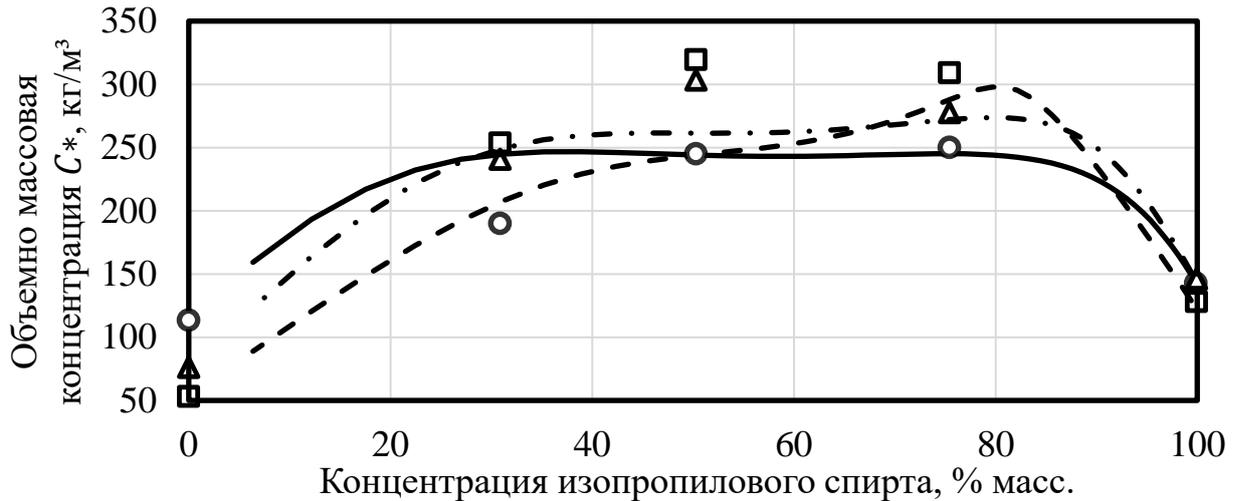


Рисунок 43 – Зависимость объемно массовой концентрации в пленке АЭБК для смеси изопропанол-вода от концентрации изопропилового спирта: круг – при температуре 22 °С; треугольник – при температуре 40 °С; квадрат – при температуре 60 °С; сплошная линия – расчетные значения при температуре 22 °С; штрих-пунктирная линия – расчетные значения при температуре 40 °С; штриховая линия – расчетные значения при температуре 60 °С

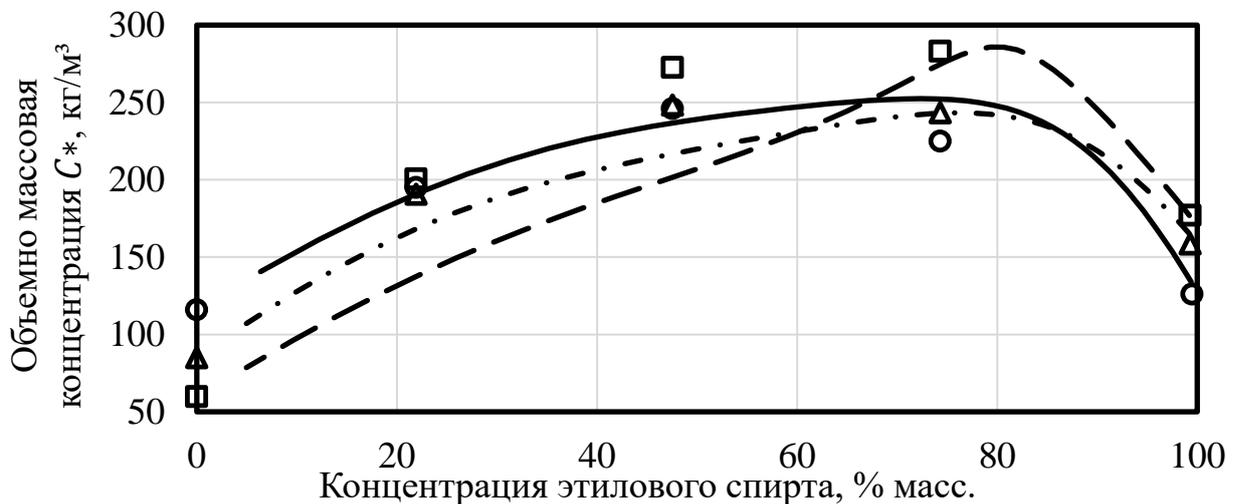


Рисунок 44 – Зависимость объемно массовой концентрации в пленке АЭФК для смеси этанол-вода от концентрации этилового спирта: круг – при температуре 22 °С; треугольник – при температуре 40 °С; квадрат – при температуре 60 °С; сплошная линия – расчетные значения при температуре 22 °С; штрих-пунктирная линия – расчетные значения при температуре 40 °С; штриховая линия – расчетные значения при температуре 60 °С

Из полученных данных на рисунках 43 и 44 видно, что изменение объемно массовой концентрации в пленках АЭБК и АЭФК зависит от концентрации и состава растворителя в исходной смеси. Объемно массовая концентрация имеет минимум в области чистых растворителей. Максимум объемно массовой концентрации наблюдается в диапазоне концентраций от 50 до 80 % масс. растворителя и зависит от состава используемого растворителя.

По экспериментальным данным набухания пленки полимера в двухкомпонентных растворителях и выражениям (27), (28) и (29) были определены χ_{AB} - эмпирические параметры Флори - Хаггинса, характеризующие энергию взаимодействия молекул компонентов в полимере в случае растворения двухкомпонентной смеси. В таблице 8 представлены полученные значения параметров Флори - Хаггинса при температурах 22, 40 и 60 °С.

Таблица 8 – Параметры Флори - Хаггинса для смеси изопропанол-вода и этанол-вода в пленках АЭБК и АЭФК при температурах 22, 40 и 60 °С

Смесь	Температура, К	Параметр Флори - Хаггинса, χ_{AB}
Пленка АЭБК		
Изопропанол-вода	295	3,2
	313	2,43
	333	1,83
Этанол-вода	295	1,98
	313	1,45
	333	1,143
Пленка АЭФК		
Изопропанол-вода	295	3,3
	313	2,4
	333	1,44
Этанол-вода	295	1,9
	313	1,75
	333	1,27

Полученные параметры Флори - Хаггинса были использованы для моделирования процесса набухания пленок АЭБК и АЭФК в смесях изопропанол-

вода и этанол-вода при различных концентрациях изопропилового и этилового спирта в смеси. На рисунках 41 и 42 представлены некоторые расчетные зависимости объемно массовой концентрации в полимерных полиуретановых пленках АЭБК и АЭФК для смесей изопропанол-вода и этанол-вода от концентрации изопропилового и этилового спирта в смеси.

Расчетные линии на рисунках 43 и 44 удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными во всем интервале концентраций, на основании этого можно сделать вывод, что уравнения (28) и (29) удовлетворительно описывают процессы набухания в пленках АЭБК и АЭФК в смесях изопропанол-вода и этанол-вода при различных концентрациях изопропилового и этилового спирта в смеси.

На рисунке 45 представлены аппроксимированные температурные зависимости параметров Флори - Хаггинса для смеси изопропанол-вода и этанол-вода в пленках АЭБК и АЭФК в диапазоне температур 22 – 60 °С.

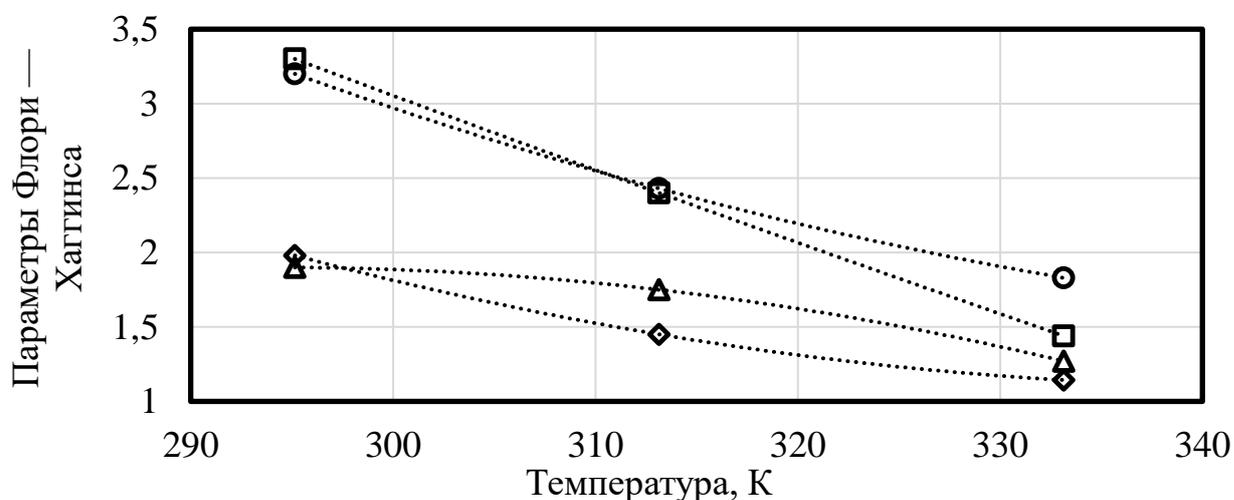


Рисунок 45 – График зависимости рассчитанных параметров Флори - Хаггинса для смеси изопропанол-вода и этанол- вода в пленке АЭБК и АЭФК при различных температурах: круг – смесь изопропанол вода в пленке АЭБК; ромб – этанол-вода в пленке АЭБК; квадрат – смесь изопропанол-вода в пленке АЭФК; треугольник – смесь этанол-вода в пленке АЭФК; штриховые линии – линейные аппроксимации, соответствующие параметры Флори - Хаггинса для смесей изопропанол-вода и этанол-вода в пленках АЭБК и АЭФК

Приведенные на рисунке 43 параметры Флори - Хаггинса для смеси изопропанол-вода и этанол- вода в пленке АЭБК и АЭФК были аппроксимированы полиномиальной функцией вида:

$$\chi_{AB} = A \cdot T^2 \cdot 10^{-5} + B \cdot T + C, \quad (49)$$

где A , B и C – коэффициенты полиномиальной аппроксимации, представленные в таблице 9; T – температура, К.

Таблица 9 – Коэффициенты полиномиальной аппроксимации параметров Флори - Хаггинса для смеси изопропанол-вода и этанол- вода в пленке АЭБК и АЭФК от температуры

Компонент	Коэффициенты полиномиальной аппроксимации		
	$A \cdot 10^{-5}$	B	C
Пленка АЭБК			
Изопропанол-вода	34	-0,25	46,9
Этанол-вода	-41	0,24	-33,7
Пленка АЭФК			
Изопропанол-вода	5	-0,08	22,9
Этанол-вода	37	-0,26	44,9

4.4. Моделирование процесса первапрации, сравнение расчетных и экспериментальных данных

Полученные выше параметры математической модели массопереноса через полимерную мембрану позволяют далее провести моделирование процесса первапорационного разделения с помощью мембран АЭБК и АЭФК. Потoki компонентов через мембрану и концентрации компонентов в пермеате определяются решением системы уравнений (30 - 33). Полученные расчетные значения сравниваются с экспериментальными данными (представлены в предыдущей главе), полученными при проведении процесса первапорационного

разделения водно-спиртовых смесей на мембранах АЭБК и АЭФК. На рисунках 46 и 47 приведены зависимости потока изопрпилового спирта в мембране АЭБК и потока этилового спирта в мембране АЭФК при температуре 40 °С.

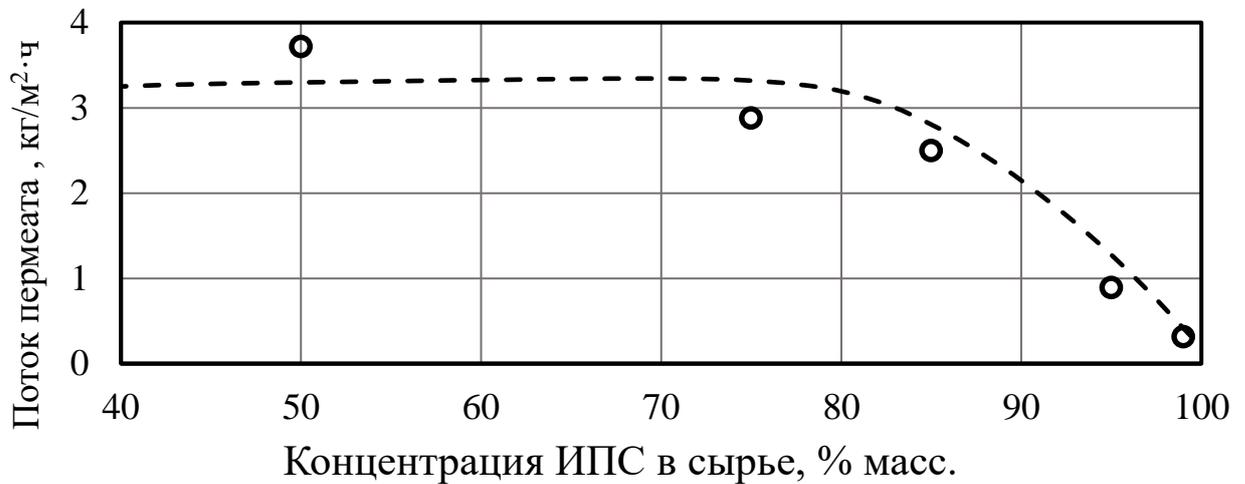


Рисунок 46 – Зависимость потока пермеата от концентрации изопрпилового спирта в сырье при обезвоживании изопрпилового спирта мембраной АЭБК: круги – экспериментальные значения; штриховая линия – расчетные значения

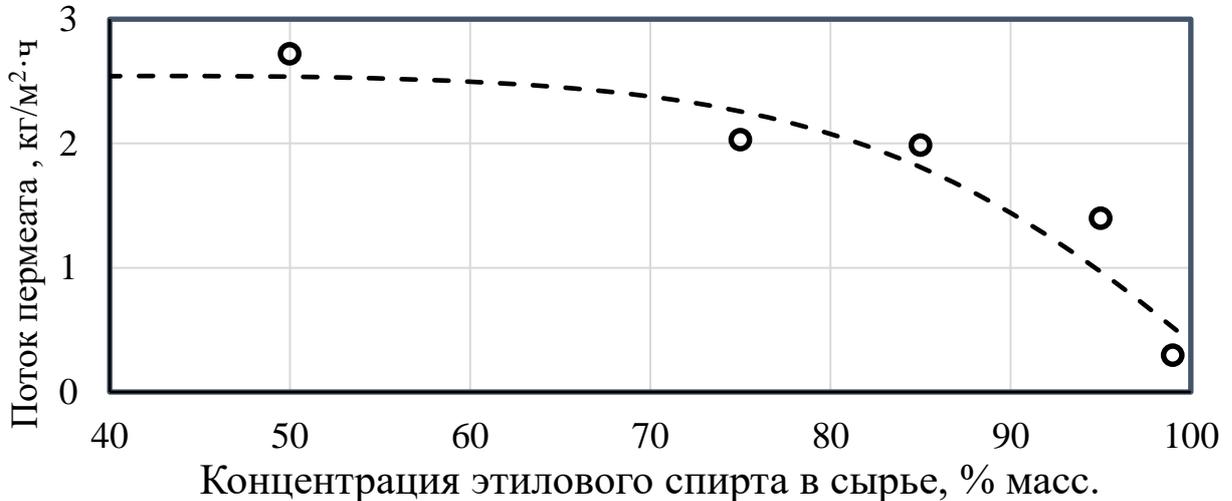


Рисунок 47 – Зависимость потока пермеата от концентрации этилового спирта в сырье при обезвоживании этилового спирта мембраной АЭФК: круги – экспериментальные значения; штриховая линия – расчетные значения

Для получения данных по разделительной способности полимерных полиуретановых пленок решается уравнение (34), полученные расчетные значения коэффициентов разделения сравниваются с экспериментальными

данными, полученными при проведении процесса первапорационного разделения водно-спиртовых смесей. На рисунках 48 и 49 приведены зависимости коэффициента разделения изопропилового спирта в мембране АЭБК и потока этилового спирта в мембране АЭФК при температуре 40 °С.

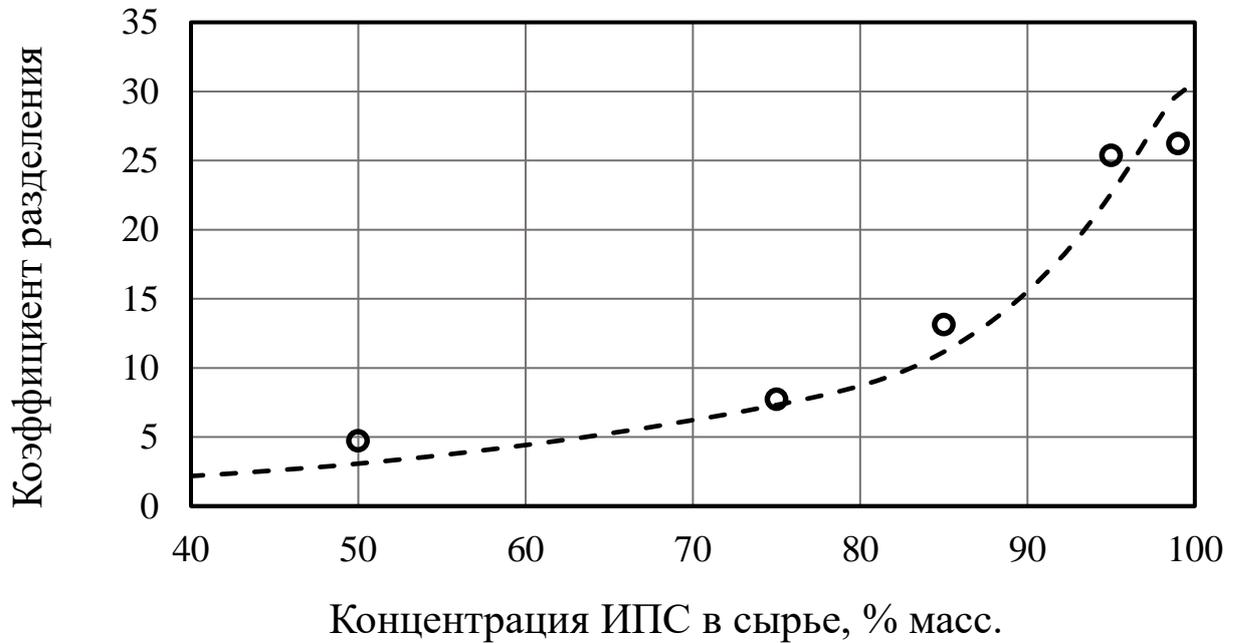


Рисунок 48 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации изопропилового спирта в сырье при обезвоживании изопропилового спирта мембраной АЭБК: кружки – экспериментальные значения; штриховая линия – расчетные значения

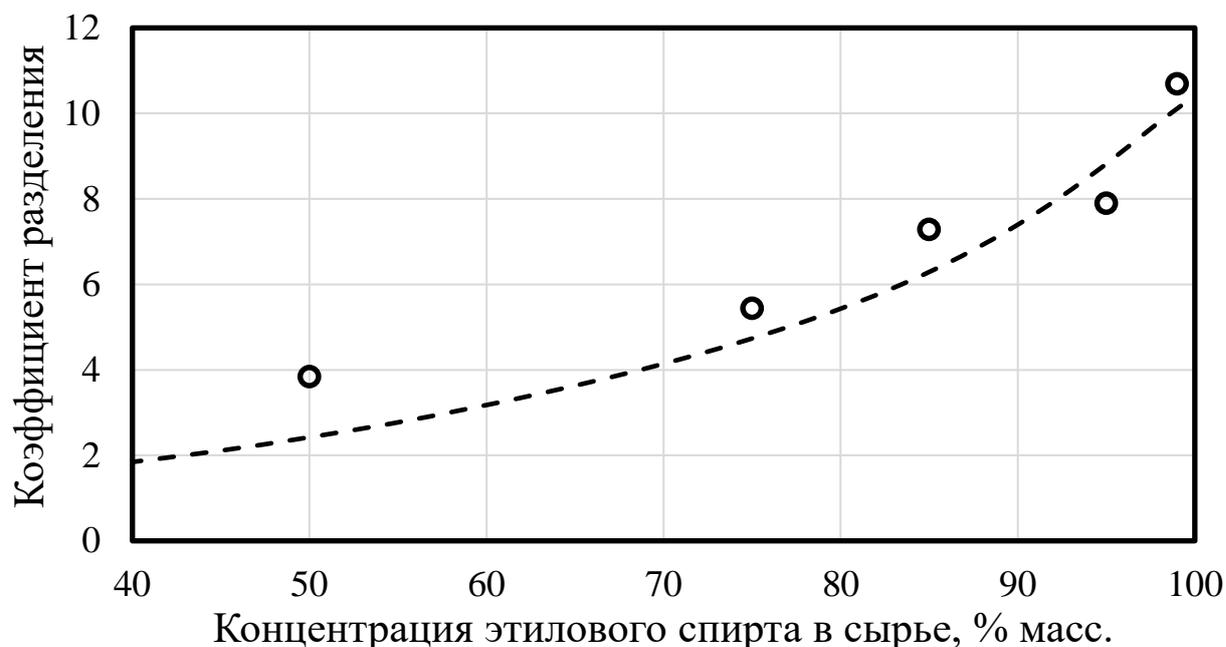


Рисунок 49 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации этилового спирта в сырье при обезвоживании этилового спирта мембраной АЭФК: круги – экспериментальные значения; штриховая линия – расчетные значения

Расчетные линии на рисунках 46 - 49 удовлетворительно согласуются с экспериментальными точками во всей концентрационной области. При этом рассчитанные значения потоков компонентов через мембрану и коэффициентов разделения отличались от измеренных значений не более чем на $\pm 15\%$, на основании этого можно сделать вывод, что полученная модель адекватно описывает экспериментальные данные по процессу первапорационного разделения мембранами АЭБК и АЭФК в смесях изопропанол-вода и этанол-вода при различных температурах и концентрациях изопропилового и этилового спиртов в смеси. На основании полученных результатов математического моделирования подставляя полученные значения потоков компонентов и коэффициентов разделения в уравнение (12) можно производить расчет необходимой поверхности мембраны для первапорационного разделения водно-спиртовых смесей.

Выводы по главе 4

1. С использованием концепции «Растворение-диффузия», разработана математическая модель первапорационного разделения водно-спиртовых смесей на мембранах АЭБК и АЭФК. Модель содержит три параметра, значения которых определялись по результатам набухания полимерных пленок в чистых спиртах и воде, а также в их растворах. Рассчитанные по модели величины потоков пермеата и коэффициентов разделения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность разработанной модели и возможность ее применения для проектных расчетов мембранных модулей для первапорационного разделения водно-спиртовых смесей.

2. Полученные экспериментальные данные процесса набухания полимерных пленок позволили выявить некоторые особенности:

- Время выхода на равновесную степень набухания зависит от типа используемого растворителя и температуры проведения процесса. При повышении температуры степень набухания полимерных пленок в воде уменьшалась, в изопропиловом спирте практически не изменялась, а в этиловом спирте увеличивалась. Зависимости степени набухания пленок АЭБК и АЭФК от времени имеют максимумы в воде и этиловом спирте вне зависимости от температуры процесса, в изопропиловом спирте при температуре 22 °С максимумы отсутствуют, однако появляются с повышением температуры. Согласно литературным источникам, полученные максимумы вызваны перестройкой структуры полимера, возникающей благодаря сложным релаксационным процессам внутри полимера.

- Для пленок АЭБК и АЭФК характерна тенденция увеличения коэффициента диффузии при повышении температуры проведения эксперимента, вне зависимости от типа используемого растворителя. Коэффициент диффузии воды имеет наибольшие значения из всех используемых растворителей и при 22 °С для пленки АЭБК он составляет $13 \cdot 10^{-11}$, м²/с. Изопропиловый спирт имеет наименьшие значения и при 22 °С для пленки АЭБК он составляет $0,13 \cdot 10^{-11}$, м²/с,

этим и объясняется долгий выход степени набухания полимерных пленок на равновесные значения в изопропиловом спирте.

- Равновесная степень набухания в полимерных пленках АЭБК и АЭФК зависит от концентрации растворителя в исходной смеси, она имеет минимум в области чистых компонентов и максимум в диапазоне концентраций от 50 до 80 % масс. растворителя, а также зависит от типа используемого растворителя.

3. Получены уравнения, адекватно описывающие процесс нестационарного набухания в полимерных полиуретановых пленках для чистых компонентов, о чем свидетельствует удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных.

Получены параметры Флори - Хаггинса использованные в уравнениях для описания процесса набухания при различных концентрациях растворителя в смеси. Расчетные линии объемно массовой концентрации в полимерных пленках АЭБК и АЭФК в зависимости от концентрации и состава растворителя в исходной смеси удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными во всей области концентраций. Рассчитанные значения отличались от измеренных не более чем на $\pm 15\%$, на основании этого можно сделать вывод, что уравнение (35) вместе с граничным условием (37) и (38) удовлетворительно описывают процессы набухания в полимерных полиуретановых пленках при различных концентрациях растворителя в смесях изопропанол-вода и этанол-вода.

ГЛАВА 5 СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ СПИРТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ И СОВМЕЩЕННОЙ СХЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕКТИФИКАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ

Результаты исследований, представленные в третьей главе, показали перспективность использования полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК в качестве селективного слоя первапорационных мембран для разделения смесей изопропанол-вода и этанол-вода.

В данной главе представлен технико-экономический анализ процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов. В качестве сравнения использовалась экстрактивная ректификация, с последующей регенерацией экстрагента и совмещенная схема разделения на основе ректификации и первапорации на мембранах АЭФК и АЭБК (совмещенная схема). Технико-экономический анализ основан на сравнении энергетических затрат на обезвоживание изопропилового и этилового спиртов экстрактивной ректификацией и совмещенной схемой. Совмещенная схема обезвоживания спиртов показала свою экономическую эффективность, в работе [105] изопропанол обезвоживали двумя видами мембран, полимерными (компания Sulzer) и цеолитными на керамической основе (компания Mitsui).

Для расчетов было принято упрощение схем разделения, оно связано с тем, что в обеих используемых схемах для получения спирта с концентрацией близкой к азеотропной области использовалась ректификационная колонна, соответственно затраты на проведение процесса идентичны. В связи с этим, энергетические затраты на процесс ректификации не учитываются, а исходным сырьем для экстрактивной ректификации и совмещенной схемы будут использоваться спирты с концентрацией близкой к азеотропной точке.

Расчет энергетических затрат для процесса экстрактивной ректификации учитывал затраты энергии на испарение в кубе экстрактивной колоны,

конденсацию и охлаждение в дефлегматоре экстрактивной колонны, испарение в кубе колонны регенерации, конденсацию и охлаждение в дефлегматоре колонны регенерации. Потери экстрактивного агента не учитывались. Для первапорационного блока разделялись учитывались затраты энергии на испарение пермеата через мембрану и его последующую конденсацию. Во всех расчетах не учитывались потери тепла в окружающую среду и рекуперация.

В качестве экстрактивного агента в процессе экстрактивной ректификации использовался этиленгликоль, он является одним из эффективных известных экстрагентов, это подтверждается исследованиями [94, 106]. Помимо своей эффективности, этиленгликоль имеет невысокую стоимость и относительно легко регенерируется. Схему экстрактивной ректификационной установки, расчет основных потоков и концентраций при разделении спиртов брали из работ [94, 106]. Производительность по сырью, была принята 1 т/ч с концентрацией 85 % масс. для изопропилового спирта и 95 % масс. для этилового спирта. Температура исходного сырья 20 °С. Конечная концентрация при разделении смесей принималась 99,5 % масс., для обеих схем разделения.

5.1. Техничко-экономический анализ процесса обезвоживания спиртов экстрактивной ректификацией

Расчеты процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов экстрактивной ректификацией выполнялись на основе модели теоретической тарелки в основе которой лежат условия материального и теплового баланса, а также уравнений фазового равновесия пар-жидкость [107]. Моделирование проводилось с использованием пакета ChemCad 6.5. Коэффициенты активности компонентов в растворе рассчитывались по модели NRTL.

Схемы обезвоживания изопропилового и этилового спиртов экстрактивной ректификацией идентичны. На рисунке 50 представлена схема обезвоживания спиртов экстрактивной ректификацией с последующей регенерацией экстрактивного агента (этиленгликоля).

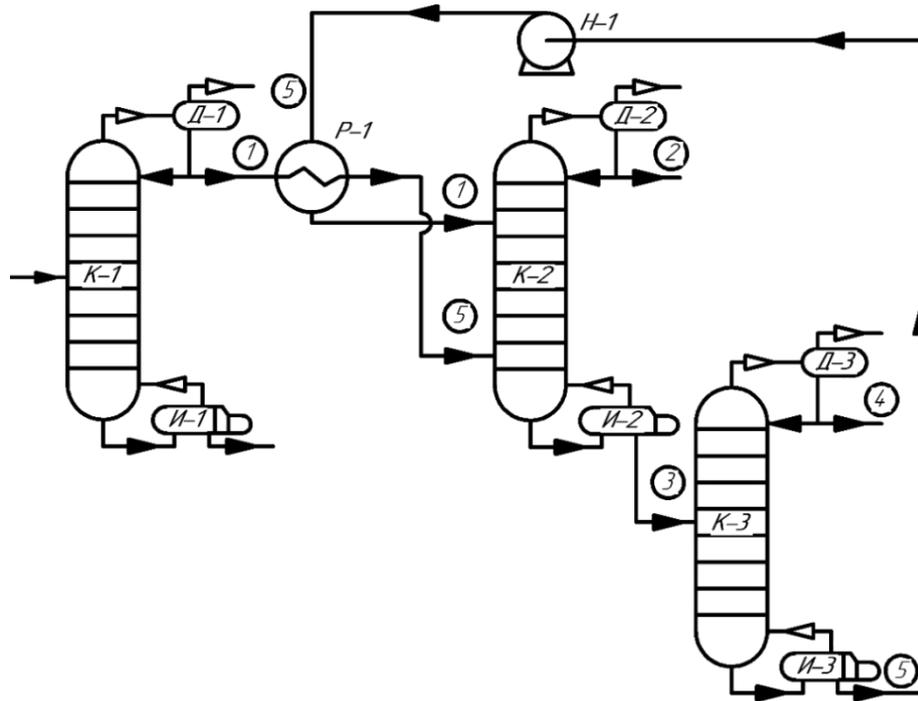


Рисунок 50 – Схема процесса экстрактивной ректификации обезвоживания изопропилового и этилового спиртов с использованием этиленгликоля в качестве экстрактивного агента

Исходное сырье и экстрактивный агент двумя потоками поступают в экстрактивную ректификационную колонну (экстрактивная колонна) К-2. В результате разделения кубовый продукт экстрактивной колонны содержит трехкомпонентную смесь этиленгликоль, вода, спирт, которая поступает в колонну регенерации. Верхним потоком из экстрактивной колонны отбирается обезвоженный спирт, часть спирта отбирается как готовый продукт, часть поступает обратно в экстрактивную колонну в качестве флегмы. Этиленгликоль ценный компонент, его регенерация из трехкомпонентной смеси происходит в вакуумной ректификационной колонне К-2.

5.1.1. Обезвоживание изопропилового спирта

В таблице 10 представлены основные параметры процесса обезвоживания изопропилового спирта экстрактивной ректификацией.

Таблица 10 – Параметры процесса обезвоживания изопропилового спирта экстрактивной ректификацией

Характеристика	Значение	
	Экстракционная колонна К-2	Колонна регенерации К-3
Число теоретических тарелок	25	10 (5 + 5)
Флегмовое число	1,0	0,75
Давление, бар		
вверху колонны	1,0	0,10
внизу колонны	1,1	0,13
Температура, °С		
вверху колонны	82,0	46,3
в месте подачи экстрагента	100,6	-
в месте подачи питания	96,0	98,1
внизу колонны	150,9	137,4
Экстрагент		
Тарелка подачи	3	-
Расход, т/ч	2	
Соотношение к сырью	2:1	
Сырье		
Тарелка питания	20	5
Расход, т/ч	1	2,149
Изопропиловый спирт, % масс	85	0,01
Вода, % масс.	15	7,0
Этиленгликоль, % масс.	-	92,99
Дистиллят		
Расход, т/ч	0,851	0,149
Изопропиловый спирт, % масс	99,84	0,14
Вода, % масс.	0,16	99,86
Кубовый продукт		
Расход, т/ч	2,149	2
Изопропиловый спирт, % масс	0,01	-
Вода, % масс.	7,0	0,1
Этиленгликоль, % масс.	92,99	99,9

В таблице 11 приведены энергетические затраты на испарение сырья для экстрактивной колонны и колонны регенерации при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта.

Таблица 11 – Энергетические затраты на испарение при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта

Наименование параметра	Значение
Экстракционная колонна К-2	
Затраты энергии на испарение, кВт·ч/т	393,9
Колонна регенерации экстрактивного агента К-3	
Затраты энергии на испарение, кВт·ч/т	131,9
Общая нагрузка, кВт·ч/т	525,8

В таблице 12 приведены энергетические затраты на конденсацию и охлаждение для экстрактивной колонны и колонны регенерации при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта.

Таблица 12 – Энергетические затраты на охлаждение при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта

Наименование параметра	Значение
Экстракционная колонна К-2	
Затраты энергии на охлаждение, кВт·ч/т	313,4
Колонна регенерации К-3	
Затраты энергии на охлаждение, кВт·ч/т	170,9
Общая нагрузка, кВт·ч/т	484,3

5.1.2. Обезвоживание этилового спирта

В таблице 13 представлены основные параметры процесса обезвоживания этилового спирта экстрактивной ректификацией.

Таблица 13 – Параметры процесса обезвоживания этилового спирта экстрактивной ректификацией

Характеристика	Значение	
	Экстракционная колонна К-2	Колонна регенерации К-3
Число теоретических тарелок	25	10 (5 + 5)
Флегмовое число	1,0	2
Давление, бар		
вверху колонны	1,0	0,10
внизу колонны	1,1	0,13
Температура, °С		
вверху колонны	77,5	46,3
в месте подачи экстрагента	90,7	-
в месте подачи питания	88,9	121,8
внизу колонны	170,2	137,4
Экстрагент		
Тарелка питания	3	-
Расход, т/ч	1,5	
Соотношение к сырью	1,5:1	
Сырье		
Тарелка подачи	20	5
Расход, т/ч	1	1,547
Этиловый спирт, % масс	95	0,01
Вода, % масс.	5	3,1
Этиленгликоль, % масс.	-	96,89
Дистиллят		
Расход, т/ч	0,953	0,047
Этиловый спирт, % масс	99,7	0,33
Вода, % масс.	0,3	99,67
Кубовый продукт		
Расход, т/ч	1,547	1,5
Этиловый спирт, % масс	0,01	-
Вода, % масс.	3,1	0,1
Этиленгликоль, % масс.	96,89	99,9

В таблице 14 приведены энергетические затраты на испарение сырья для экстрактивной колонны и колонны регенерации при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта.

Таблица 14 – Энергетические затраты на испарение при обезвоживании 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта

Наименование параметра	Значение
Экстракционная колонна К-2	
Затраты энергии на нагрев, кВт·ч/т	660,4
Колонна регенерации К-3	
Затраты энергии на нагрев, кВт·ч/т	44,2
Общая нагрузка, кВт·ч/т	704,6

В таблице 15 приведены энергетические затраты на конденсацию и охлаждение для экстрактивной колонны и колонны регенерации при проведении процесса обезвоживания 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта.

Таблица 15 – Энергетические затраты на конденсацию и охлаждение при обезвоживании 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта

Наименование параметра	Значение
Экстракционная колонна К-2	
Затраты энергии на охлаждение, кВт·ч/т	564,6
Колонна регенерации К-3	
Затраты энергии на охлаждение, кВт·ч/т	92,8
Общая нагрузка, кВт·ч/т	657,4

5.2. Техничко-экономический анализ процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов совмещенной схемой

Расчет энергии необходимой на испарение и конденсацию пермеата производился по формуле:

$$Q_{\text{конд}} = r_{\text{в}} \cdot (x_{\text{н}} - x_{\text{к}}) / 3,6 \quad (50)$$

где $Q_{\text{конд}}$ – энергия, кВт·ч/т, $r_{\text{в}}$ – удельная теплота парообразования кДж/кг, $x_{\text{н}}$, $x_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрация воды в ретанте, % масс.

Так как концентрация воды в пермеате высока, величина удельной теплоты парообразования в (50) для процесса конденсации пермеата близка к теплоте парообразования чистой воды при давлении в пермеатной области (20 мм рт. ст.). Для процесса испарения воды из ретанта теплота парообразования должна определяться как разность энтальпий паров воды и ретанта при температуре процесса. При таких невысоких температурах энтальпия жидкой фазы обычно более чем на порядок меньше энтальпии пара. Поэтому для оценки энергетических затрат на испарение пермеата за теплоту парообразования была принята энтальпия насыщенного водяного пара при температуре процесса.

Схемы первапорационного обезвоживания изопропилового и этилового спиртов с помощью мембран АЭФК и АЭБК идентичны. На рисунке 51 представлена схема обезвоживания водно-спиртовой смеси с помощью процесса первапорации.

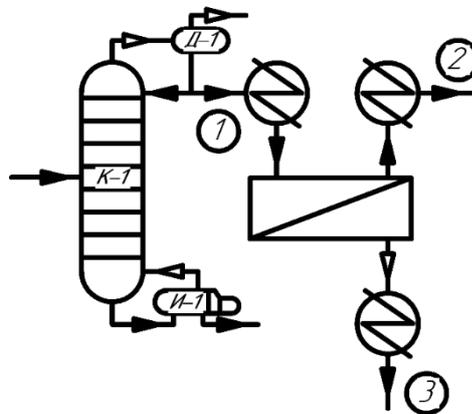


Рисунок 51 – Схема первапорационного обезвоживания изопропилового и этилового спиртов с помощью мембран АЭФК и АЭБК

В таблице 16 приведены табличные данные необходимые для проведения расчета затрат энергии для проведения процесса первапорационного разделения смесей изопропанол-вода и этанол-вода.

Таблица 16 – Данные для расчета энергетических затрат на проведение процесса первапорации

Вещество	Параметр
Вода	Температура кипения при 20 мм рт. ст., °С
	21,72
	Теплота парообразования для расчета конденсации пермеата при 20 мм рт. ст., кДж/кг
	2449,75
	Теплота парообразования для расчета испарения ретанта при 40 °С, кДж/кг
2572	

В таблице 17 приведены энергетические затраты на проведение процесса первапорационного разделения 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта.

Таблица 17 – Энергетические затраты на проведение процесса первапорационного разделения 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. спирта

Наименование параметра	Количество энергии, кВт·ч/т
Затраты энергии на конденсацию пермеата	99
Затраты энергии на испарение	104
Общие затраты на процесс	203

В таблице 17 приведены энергетические затраты на проведение процесса первапорационного разделения 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта.

Таблица 18 – Энергетические затраты на проведение процесса первапорационного разделения 1 т смеси этанол-вода с исходной концентрацией 95 % масс. спирта

Наименование параметра	Количество энергии, кВт·ч/т
Затраты энергии на конденсацию пермеата	31
Затраты энергии на испарение	32
Общие затраты на процесс	63

5.3. Сравнение технико-экономических показателей совмещенной и экстрактивной схем обезвоживания изопропилового и этилового спиртов

На рисунках 52 и 53 приведены сводные данные по затратам энергии на испарение/нагрев и охлаждение/конденсацию сырья при обезвоживании 1 т смеси изопропанол-вода с исходной концентрацией 85 % масс. изопропилового спирта и этанол- вода с исходной концентрацией 95 % масс. этилового спирта при помощи совмещенной схемы и экстрактивной ректификации.

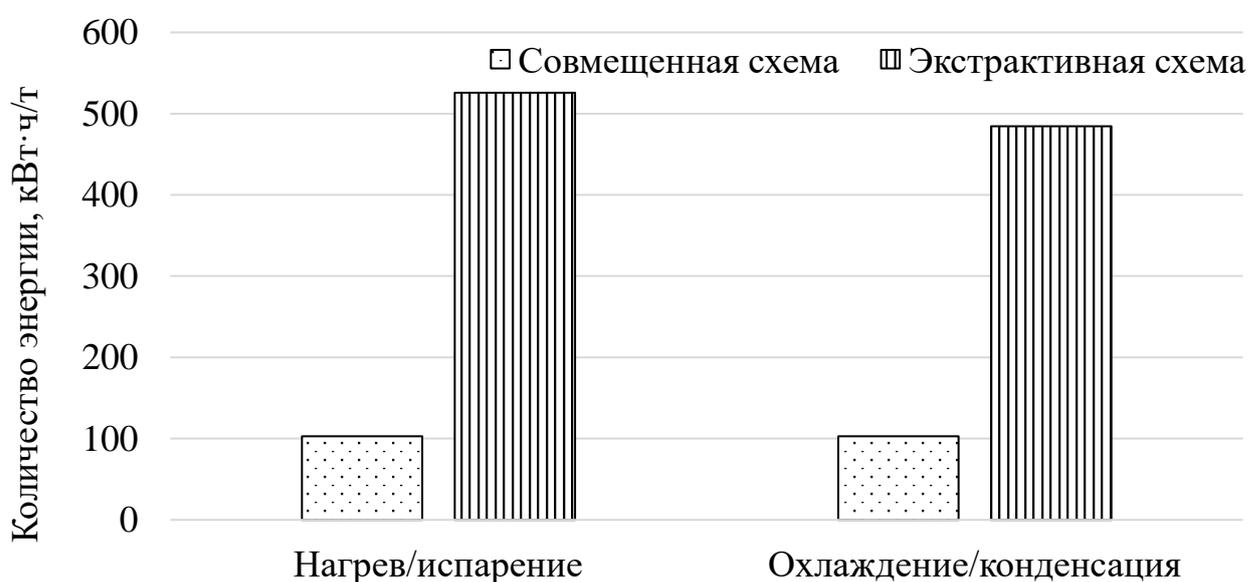


Рисунок 52 – Затраты энергии на испарение/нагрев и охлаждение/конденсацию при обезвоживании 1 т смеси изопропанол-вода при помощи совмещенной схемы и экстрактивной ректификации

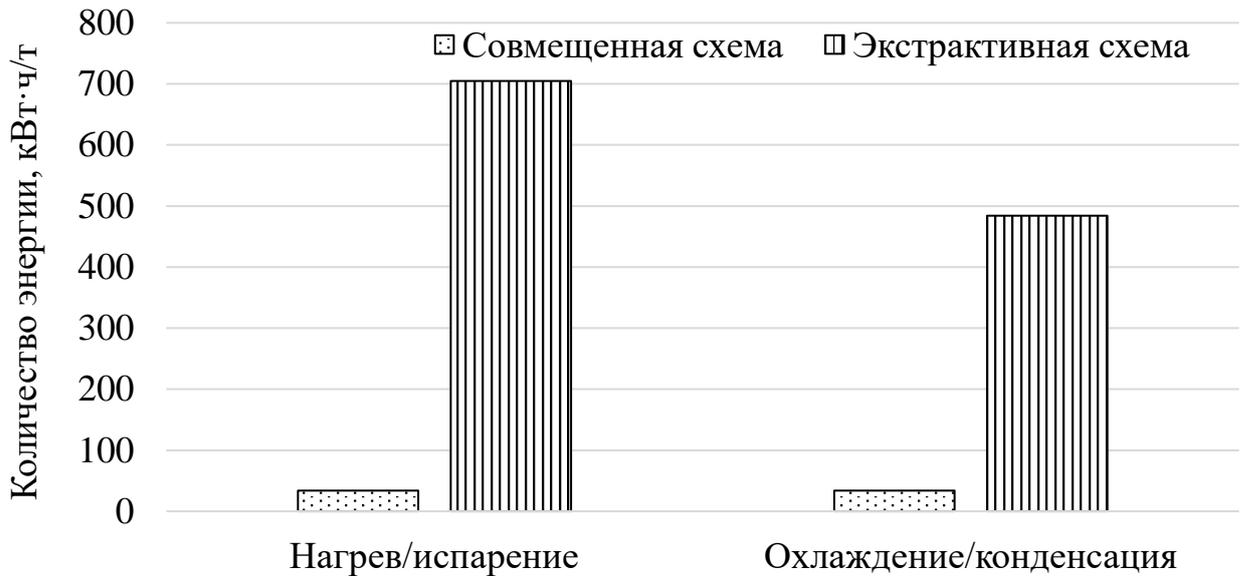


Рисунок 53 – Затраты энергии на испарение/нагрев и охлаждение/конденсацию при обезвоживании 1 т смеси этанол-вода при помощи совмещенной схемы и экстрактивной ректификации

Из рисунков 52 и 53 видно, что наибольшие затраты энергии приходятся на схему экстрактивной ректификации, вне зависимости от типа затрат энергии. Это обусловлено тем, что в процессе экстрактивной ректификации помимо исходного сырья используется экстрактивный агент этиленгликоль, который вносит дополнительные энергетические затраты, связанные с его испарением и конденсацией.

На рисунке 54 приведены данные по общим затратам энергии на обезвоживание 1 т смеси изопропанол-вода и этанол-вода при помощи совмещенной схемы и экстрактивной ректификации.

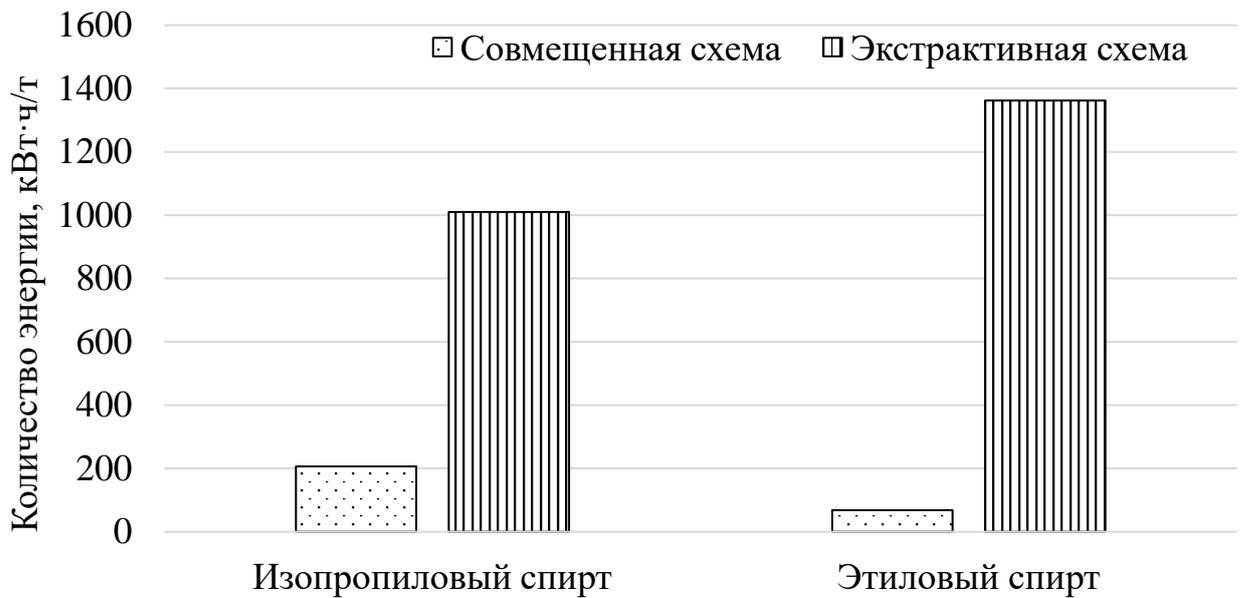


Рисунок 54 – Данные по общим затратам энергии на обезвоживание 1 т смеси изопропанол-вода и этанол-вода при помощи совмещенной схемы и экстрактивной ректификации

На основании данных, представленных на рисунке 54 видно, что затраты энергии на проведение процесса обезвоживания изопропилового спирта экстрактивной ректификации на несколько порядков $\sim 4,9$ выше в сравнении с процессом первапорационного разделения смеси аналогичного состава. Затраты энергии на проведение процесса обезвоживания этилового спирта экстрактивной ректификации на несколько порядков ~ 20 выше в сравнении с процессом первапорационного разделения смеси аналогичного состава.

Высокие энергозатраты при получении обезвоженного изопропилового и этилового спиртов, полученных при помощи экстрактивной ректификации связаны с тем, что при проведении процесса первапации из исходной смеси в качестве пермеата удаляются вода (нецелевой продукт), которого в исходной смеси в зависимости от типа сырья содержится от 5 до 15 % масс.. В ректификации из исходной смеси верхом отбирают легколетучий компонент, которым является спирт (целевой продукт). Соответственно отличие процессов заключается в том, что при первапации из исходной смеси удаляют труднолетучий компонент, которого изначально мало, а в ректификации из исходной смеси удаляют

легколетучий компонент, которого изначально больше. За счет разницы в количестве испаряемого/охлаждаемого сырья появляется разница в затратах энергии на проведение процессов. Дополнительные затраты в процесс экстрактивной ректификации вносить регенерация экстрактивного агента.

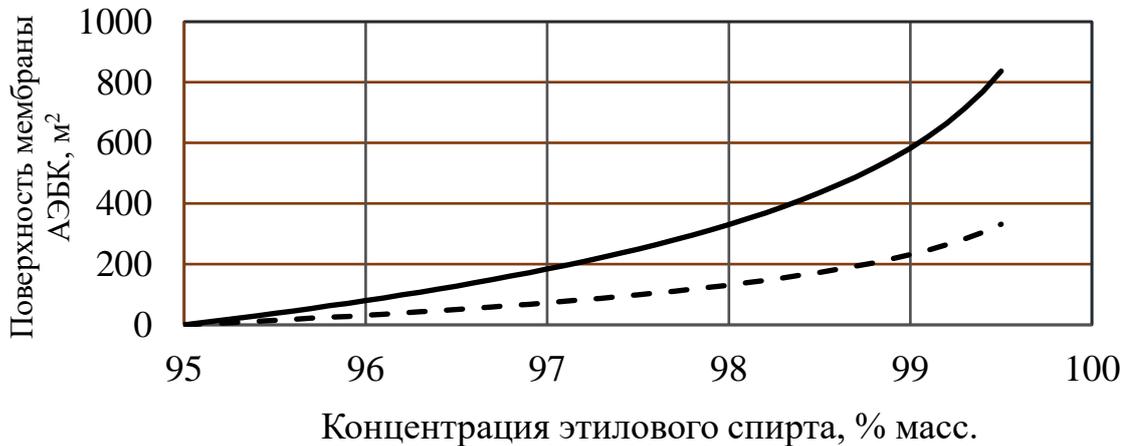
Энергозатраты для получения обезвоженного изопропилового и этилового спиртов при использовании совмещенной схемы разделения идентичны. Данная особенность обусловлена тем, что в расчете не учитывается площадь поверхности разделения. При первапорационном обезвоживании изопропилового и этилового спиртов при более низкой температуре проведения процесса необходимо увеличивать поверхность разделения из-за снижения потока сырья через мембрану, данная температурная зависимость была отмечена в выводах по 3 главе диссертации.

Величина необходимой мембранной поверхности является одним из двух критериев при выборе селективного слоя промышленных мембран, чем меньше площадь необходимой мембранной поверхности, тем эффективнее является мембрана. В таблице 19 приведены данные необходимой мембранной поверхности для обезвоживания изопропилового и этилового спиртов мембранами АЭФК и АЭБК с расходом 1 т/ч при температурах 40 и 60 °С.

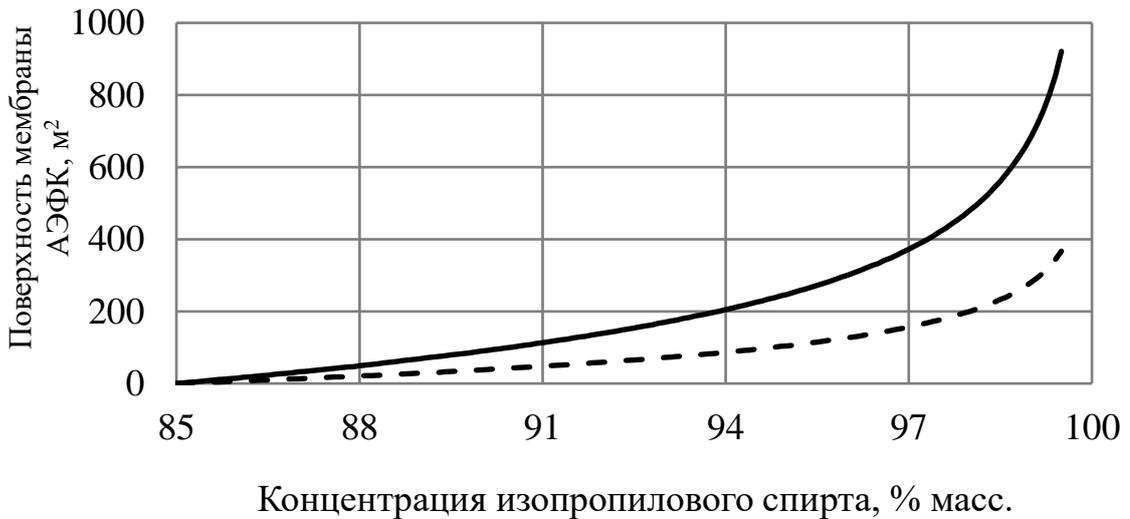
Таблица 19 – Площадь мембранной поверхности для обезвоживания изопропилового и этилового спиртов мембранами АЭФК и АЭБК

Полимер	Температура, °С	Мембранная поверхность, м ²
Изопропанол-вода		
АЭФК-3-ПЭГ	40	642
АЭБК		1030
АЭФК-3-ПЭГ	60	381
АЭБК		391
Этанол-Вода		
АЭФК-3-ПЭГ	40	381
АЭБК		595
АЭФК-3-ПЭГ	60	154
АЭБК		236

На рисунке 55 представлена зависимость необходимой площади мембранной поверхности для обезвоживания 1 т спирта до 99,5 % масс., в качестве исходной концентрации использовалась концентрация в предезотропной области.



(а)



(б)

Рисунок 55 – Зависимость необходимой площади мембранной поверхности для обезвоживания 1 т спирта: а) Мембрана АЭФК, изопропиловый спирт; б) Мембрана АЭБК, этиловый спирт; сплошная линия – температура 40 °C, штриховая линия – температура 60 °C

Проведя анализ данных, представленных в таблице 19 и рисунке 55 видно, что с повышением температуры проведения процесса обезвоживания первапорацией на полиуретановых мембранах на 20 °C уменьшает необходимую

площадь мембранной поверхности в $\sim 1,7$ раз для полимера АЭФК и в $\sim 2,6$ раз для полимера АЭБК. Для смеси этанол-вода необходимая площадь мембранной поверхности уменьшается в $\sim 2,5$ раза в независимости от типа используемого полимера.

Во время проведения процесса первапорационного обезвоживания спиртов, в пермеат помимо воды может попадать спирт. Анализ потерь спирта с пермеатом является вторым критерием при выборе селективного слоя, чем меньше потери, тем эффективнее является мембрана. В таблице 20 представлены данные о потерях спирта с пермеатом, в процессе первапорационного обезвоживания спиртов мембранами АЭФК и АЭБК.

Таблица 20 – Потери спирта с пермеатом, в процессе первапорационного обезвоживания спиртов

Полимер	Температура, °С	Потери, %	Диапазон изменения селективности
Изопропанол-вода			
АЭФК-5-ПЭГ	40	14,6	78-85
АЭБК		14,6	33-39
АЭФК-5-ПЭГ	60	14,6	56-60
АЭБК		14,6	23-30
Этанол-Вода			
АЭФК-5-ПЭГ	40	4,6	9,8-10,3
АЭБК		4,7	5,8-6,25
АЭФК-5-ПЭГ	60	4,6	8,6-9,2
АЭБК		4,7	6,05-6,45

Из данных, представленных в таблице 20 видно, что при обезвоживании изопропилового спирта в диапазоне с 85 до 99.5 % масс. потери спирта в пермеат составляют $\sim 14,6$ %, от массы ретанта, вне зависимости от типа используемого полимера. Отсутствие отличий в потерях связано с несущественным изменением селективности в данном диапазоне концентраций. Аналогичным образом выглядит ситуация и при обезвоживании этилового спирта, в диапазоне с 95 до 99.5 % масс. потери спирта в пермеат составляют $\sim 4,6-4,7$ %, от массы ретанта, вне зависимости от типа используемого полимера. При первапорационном обезвоживании изопропилового спирта потери спирта больше, чем при

первапорационном обезвоживании этилового спирта, это связано с тем, что концентрационный диапазон обезвоживания изопропилового спирта от точки азеотропа до конечной концентрации больше в ~ 3 раза в сравнении с этиловым спиртом.

В связи с полученными данными можно сделать вывод, что при одинаковых потерях спирта в пермеате и наименьшей поверхности разделения при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов обладает полимер АЭФК-5-ПЭГ. Наиболее привлекательным с точки зрения энергозатрат является совмещенный процесс обезвоживания спиртов с помощью мембран АЭФК-5-ПЭГ при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выводы по главе 5

1. Предложена совмещенная схема разделения на основе ректификации и первапорации для процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов на мембранах АЭФК и АЭБК.
2. Потери спирта с пермеатом при обезвоживании смеси изопропанол-вода с расходом 1 т/ч составляют ~ 14,6 % от массы ретанта.
3. Потери спирта с пермеатом при обезвоживании смеси этанол-вода с расходом 1 т/ч составляют ~ 4,6-4,7 % от массы ретанта.
4. При обезвоживании изопропилового спирта из преддзоетропной области до 99.5 % масс изопропилового спирта методом первапорации на полимерных полиуретановых мембранах энергетические затраты на процесс снижаются в ~ 4,6 раза.
5. При обезвоживании этилового спирта из преддзоетропной области до 99.5 % масс этилового спирта методом первапорации на полимерных полиуретановых мембранах энергетические затраты на процесс снижаются в ~ 20 раз.
6. Лучший результат при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов с точки зрения энергозатрат является совмещенный процесс обезвоживания спиртов с помощью мембран АЭФК-5-ПЭГ при температуре 60 °С.
7. На основе проведенного технико-экономического анализа можно сделать выводы о возможном сокращении себестоимости обезвоживания изопропилового и этилового спиртов при использовании совмещенной схемы разделения по сравнению с экстрактивной ректификацией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены экспериментальные данные по коэффициентам разделения и потокам компонентов, при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов с помощью мембран на основе АЭФК и АЭБК в концентрационном диапазоне от 50 до 99 % масс., при температурах 40 и 60 °С и вакууме в пермеатной части 20 мм рт.ст. Показано, что изменение состава полимера существенно изменяет сепарационные характеристики первапорационных мембран.

2. Получены экспериментальные данные по динамике набухания и сорбционной способности полимерных полиуретановых пленок в чистых компонентах (вода, изопропиловый и этиловый спирты) и в водно-спиртовых смесях (этанол-вода и изопропанол-вода) в концентрационном диапазоне от 0 до 99 % масс. спирта, при температурах 22, 40 и 60 °С. Выявлена закономерность изменения степени набухания полимера в зависимости от концентрации спирта в водно-спиртовой смеси.

3. Определены температурные зависимости коэффициентов диффузии чистых компонентов (вода, этанол и изопропанол) и водно-спиртовых смесей (этанол-вода и изопропанол-вода) в полимерных полиуретановых пленках на основе АЭФК и АЭБК в концентрационном диапазоне от 0 до 99 % масс. спирта, при температурах 22, 40 и 60 °С.

4. По экспериментальным данным определены параметры модели Флори - Хаггинса для расчета активностей чистых компонентов (вода, этанол и изопропанол) и компонентов водно-спиртовых смесей (этанол-вода и изопропанол-вода) в полиуретанах на основе АЭБК и АЭФК.

5. Проведено математическое моделирование процесса первапорационного обезвоживания смесей изопропанол-вода и этанол-вода через полимерную полиуретановую мембрану на основе модели «Растворение-диффузия». Показана адекватность модели при описании экспериментальные данные.

6. Предложена совмещенная схема получения обезвоженного изопропилового и этилового спиртов на основе ректификации и первапорации и рассчитаны энергетические затраты на получение изопропилового и этилового спиртов с чистотой 99.5% масс.

7. В результате проведенных исследований получены данные и разработана математическая модель, необходимые для выполнения проектных и поверочных расчетов площади мембранной поверхности из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК для получения изопропилового и этилового спиртов высокой степени чистоты.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. Представленные в работе результаты технико-экономического анализа совмещенного процесса ректификации и первапорации на полиуретановых полимерных мембранах АЭБК и АЭФК в технологических схемах обезвоживания этилового и изопропилового спиртов определяют перспективность дальнейших исследований применения этих первапорационных мембран для разделения других трудноразделяемых органических смесей.

Полученные данные использованы для проведения расчетов необходимой мембранной поверхности при создании энерго-ресурсосберегающей технологии получения спирта с малым содержанием воды в ООО «Александровский биотехнологический комбинат» (Приложение 1) и ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр» (Приложение 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хубер, Л. Способ получения аэрогелей и композиционный материал на основе аэрогеля / Л. Хубер, И. Ким-Миюшкович. Патент RU2721110С2
2. Худеев, И. Изучение внутренней структуры аэрогелей на основе оксида алюминия как носителей люминофорных веществ / И. Худеев, А. Лебедев, Н. Меньшутина // Успехи в химии и химической технологии : б. – Москва : Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 2020. – Т. 34. – С. 168-170.
3. Синтез этил-трет-бутилового эфира / В. Аксенов, Л. Шпанцева, Л. Тюленцева [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – Волжский, 2013. – Т. 9. – С. 29-31.
4. Термодинамика равновесия жидкость—пар / ред. А.Г. Морачевский – Ленинград : «Химия» Ленинградское отделение, 1989. – 343 с.
5. Black, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol / C. Black. – 1980. – № 76. – С. 78-85.
6. Feng, X. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review / X. Feng, R. Y. M. Huang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1997. – Vol. 36. – Liquid Separation by Membrane Pervaporation. – № 4. – P. 1048-1066.
7. Slater, C. S. A Review of: “Pervaporation Membrane Separation Processes” / C. S. Slater // Separation and Purification Methods. – 1991. – Vol. 20. – A Review of. – № 1. – P. 109-111.
8. Separation of Liquid Mixtures by Permeation / R. Binning, R. Lee, J. Jennings, E. Martin // Industrial & Engineering Chemistry. – 1961. – Vol. 53. – № 1. – P. 45-50.
9. Koros, W. J. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes / W. J. Koros, C. Zhang // Nature Materials. – 2017. – Vol. 16. – № 3. – P. 289-297.

10. Mulder, M. Basic principles of membrane technology / M. Mulder. – repr. with corr. – Dordrecht : Kluwer, 1992. – 363 с.
11. СВИТЦОВ, А. Введение в мембранные технологии / А. СВИТЦОВ. – ДеЛи принт, 2006. – 208 с.
12. Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications : Woodhead Publishing series in energy / ред. A. Basile, S. P. Nunes. – Cambridge ; Philadelphia : Woodhead Publishing, 2011. – Вып. no. 25. – 818 с.
13. Волков, В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны : Химическая / В. Волков. – 1994. – Т. 2. – С. 208.
14. Kober, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization / P. A. Kober // Journal of the American Chemical Society. – 1917. – Vol. 39. – № 5. – P. 944-948.
15. Farber, L. Applications of pervaporation / L. Farber // Science. – 1935. – Vol. 82. – № 2120. – P. 158-158.
16. Schwob, Y. Sur l'hemipermeabilite a l'eau membranes de cellulose regeneree / Y. Schwob. – Франция : Université de Toulouse, 1949.
17. Binning, R. Method of separating hydrocarbons using ethyl cellulose selective membrane / R. Binning, J. Stuckey.
18. Binning, R. Aromatic separation process / R. Binning, Jr. W. Johnston.
19. Binning, R. Process for removing water from organic chemicals / R. Binning, J. Jennings, E. Martin.
20. Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures / P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, J. Neel // Journal of Membrane Science. – 1976. – Vol. 1. – P. 271-287.
21. Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation / J. Neel, Q. T. Nguyen, R. Clement, L. Le Blanc // Journal of Membrane Science. – 1983. – Vol. 15. – № 1. – P. 43-62.
22. Kujawski, W. Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection / W. Kujawski. – 2000. – Т. 9. – С. 13-26.

23. Organophilic pervaporation: prospects and performance / F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 1999. – Vol. 73. – Organophilic pervaporation. – № 2. – P. 113-129.
24. Lipnizki, F. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics / F. Lipnizki, R. W. Field, P.-K. Ten // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – Vol. 153. – Pervaporation-based hybrid process. – № 2. – P. 183-210.
25. Peng, M. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation / M. Peng, L. M. Vane, S. X. Liu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. 98. – № 1-3. – P. 69-90.
26. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries / A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 206. – № 1-2. – P. 87-117.
27. Smitha, B. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation? a review*1 / B. Smitha // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 241. – Separation of organic? – № 1. – P. 1-21.
28. Methods to improve flux during alcohol/water azeotrope separation by vapor permeation / A. E. Jansen, W. F. Versteeg, B. Van Engelenburg [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – Vol. 68. – № 3. – P. 229-239.
29. Vane, L. M. Review: membrane materials for the removal of water from industrial solvents by pervaporation and vapor permeation / L. M. Vane // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2019. – Vol. 94. – Review. – № 2. – P. 343-365.
30. Plasma-modified poly(vinyl alcohol) membranes for the dehydration of ethanol / M. Rafik, A. Mas, M. Guimon [et al.] // *Polymer International*. – 2003. – Vol. 52. – № 7. – P. 1222-1229.
31. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation / P. D. Chapman, T. Oliveira, A. G. Livingston, K. Li // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 318. – № 1-2. – P. 5-37.

32. Preparation of ceramic-supported poly(vinyl alcohol)–chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures / Y. Zhu, S. Xia, G. Liu, W. Jin // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 349. – № 1-2. – P. 341-348.
33. Kurkuri, M. D. Syntheses and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for the pervaporation separation of water + isopropanol mixtures / M. D. Kurkuri, U. S. Toti, T. M. Aminabhavi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86. – № 14. – P. 3642-3651.
34. Yeom, C.-K. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde / C.-K. Yeom, K.-H. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – Vol. 109. – № 2. – P. 257-265.
35. Netke, S. Comparative study of membranes for pervaporation of trace organics from aqueous solutions / S. Netke, S. Sawant, J. Joshi // *Euro-Membrane-95*. – UK : Eur. Soc. Membrane. Sci. Technol, 1995. – T. 2. – C. 116-121.
36. Samdani, A. R. Role of and Criterion for Sorption Selectivity in Pervaporative Removal of Trace Organics from Aqueous Solutions / A. R. Samdani, S. Mandal, V. G. Pangarkar // *Separation Science and Technology*. – 2003. – Vol. 38. – № 5. – P. 1069-1092.
37. Recovery of Valuable Tea Aroma Components by Pervaporation / D. M. Kanani, B. P. Nikhade, P. Balakrishnan [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – № 26. – P. 6924-6932.
38. Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline / J. Chen, J. Li, R. Qi [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – Vol. 322. – № 1. – P. 113-121.
39. Semenova, S. I. Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review / S. I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa // *Desalination*. – 1997. – Vol. 110. – Hydrophilic membranes for pervaporation. – № 3. – P. 251-286.
40. Recent membrane development for pervaporation processes / Y. K. Ong, G. M. Shi, N. L. Le [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – Vol. 57. – P. 1-31.

41. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes / A. Kujawska, K. Knozowska, J. Kujawa, W. Kujawski // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 159. – P. 68-80.
42. Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures — A review / H.-X. Liu, N. Wang, C. Zhao [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26. – № 1. – P. 1-16.
43. Shao, P. Polymeric membrane pervaporation / P. Shao, R. Y. M. Huang // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 287. – № 2. – P. 162-179.
44. Analysis of energy saving by combination of distillation and pervaporation for biofuel production / E. Nagy, P. Mizsey, J. Hancsók [et al.] // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2015. – Vol. 98. – P. 86-94.
45. Improved Energy Efficiency of a Hybrid Pervaporation/Distillation Process for Acetic Acid Production: Identification of Target Membrane Performances by Simulation / C. Servel, D. Roizard, E. Favre, D. Horbez // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – Improved Energy Efficiency of a Hybrid Pervaporation/Distillation Process for Acetic Acid Production. – № 18. – P. 7768-7779.
46. Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity / P. Budd, K. Msayib, C. Tattershall [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2005. – Vol. 251. – № 1-2. – P. 263-269.
47. Towards ultrathin polyaniline films for gas separation / G. Illing, K. Hellgardt, M. Schonert [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2005. – Vol. 253. – № 1-2. – P. 199-208.
48. Kumbharkar, S. C. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture / S. C. Kumbharkar, P. B. Karadkar, U. K. Kharul // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 286. – № 1-2. – P. 161-169.
49. Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense Hyflon® AD60X membranes: Influence of residual solvent / M. Macchione, J. C. Jansen, G. De Luca [et al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48. – Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense Hyflon® AD60X membranes. – № 9. – P. 2619-2635.

50. Hashim, S. M. Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air / S. M. Hashim, A. R. Mohamed, S. Bhatia // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – № 1-2. – P. 88-100.

51. Donald, P. *Polymer blends*. 2. T. 2 / P. Donald, N. Seymour. – New York : Acad. Pr, 1978. – 435 с.

52. Sudhakar, Y. N. An introduction of Biopolymer Electrolytes / Y. N. Sudhakar, M. Selvakumar, D. K. Bhat. – Text: electronic // *Biopolymer Electrolytes*. – Elsevier, 2018. – P. 1-34. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128134474000017> (date accessed: 18.12.2023).

53. Guerrica-Echevarria, G. Partially miscible blends based on a polyarylate and poly(trimethylene terephthalate) / G. Guerrica-Echevarria, J. I. Eguiazábal, J. Nazábal // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 92. – № 3. – P. 1559-1561.

54. Kolařík, J. A model for the yield strength of binary blends of thermoplastics / J. Kolařík // *Polymer*. – 1994. – Vol. 35. – № 17. – P. 3631-3637.

55. Gallego-Lizon, T. Comparative study of commercially available polymeric and microporous silica membranes for the dehydration of IPA/water mixtures by pervaporation/vapour permeation / T. Gallego-Lizon, Y. S. Ho, L. Freitas Dos Santos // *Desalination*. – 2002. – Vol. 149. – № 1-3. – P. 3-8.

56. Дытнерский, Ю. Разделение жидких смесей испарением через мембрану и мембранной дистилляцией / Ю. Дытнерский, И. Быков, А. Акобян. – М.: НИИТЭХим. – 1989.

57. Factors affecting flux in membrane distillation / R. W. Schofield, A. G. Fane, C. J. D. Fell, R. Macoun // *Desalination*. – 1990. – Vol. 77. – P. 279-294.

58. Bastani, D. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review / D. Bastani, N. Esmaeili, M. Asadollahi // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol. 19. – Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications. – № 2. – P. 375-393.

59. Jaymand, M. Conductive polymers/zeolite (nano-)composites: under-exploited materials / M. Jaymand // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – Conductive polymers/zeolite (nano-)composites. – № 64. – P. 33935-33954.
60. Structure and Transport Properties of Fullerene–Polyamide Membranes / A. Penkova, A. Toikka, T. Kostereva [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – Vol. 16. – № 5-6. – P. 666-669.
61. Zulhairun, A. K. The role of layered silicate loadings and their dispersion states on the gas separation performance of mixed matrix membrane / A. K. Zulhairun, A. F. Ismail // Journal of Membrane Science. – 2014. – Vol. 468. – P. 20-30.
62. Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells / A. K. Mishra, S. Bose, T. Kuila [et al.] // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – № 6. – P. 842-869.
63. Antolini, E. Iridium As Catalyst and Cocatalyst for Oxygen Evolution/Reduction in Acidic Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzers and Fuel Cells / E. Antolini // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – № 5. – P. 1426-1440.
64. Pervaporation with chitosan membranes containing iron oxide nanoparticles / G. Dudek, M. Gnus, R. Turczyn [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2014. – Vol. 133. – P. 8-15.
65. Hydrophilization of porous polypropylene membranes by atomic layer deposition of TiO₂ for simultaneously improved permeability and selectivity / Q. Xu, J. Yang, J. Dai [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 448. – P. 215-222.
66. Tanh Jeazet, H. B. Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation / H. B. Tanh Jeazet, C. Staudt, C. Janiak // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41. – № 46. – P. 14003.
67. Ultrapervaporation, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes / T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak [et al.] // Science. – 2002. – Vol. 296. – № 5567. – P. 519-522.
68. Sholl, D. S. Seven chemical separations to change the world / D. S. Sholl, R. P. Lively // Nature. – 2016. – Vol. 532. – № 7600. – P. 435-437.

69. Gin, D. L. Designing the Next Generation of Chemical Separation Membranes / D. L. Gin, R. D. Noble // *Science*. – 2011. – Vol. 332. – № 6030. – P. 674-676.
70. Baker, R. W. Membrane Technology and Applications / R. W. Baker. – 1. – Wiley, 2012. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118359686> (date accessed: 18.12.2023). – Text : electronic.
71. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity / H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson [et al.] // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – Maximizing the right stuff. – № 6343. – P. eaab0530.
72. Wenq, L. Pervaporation for the separation of transesterification reaction mixtures / L. Wenq. – Université Catholique de Louvain, 2019. – 197 с.
73. Matsuura, T. Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes / T. Matsuura. – 1. – CRC Press, 2020. – URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781000102901> (date accessed: 18.12.2023). – Text : electronic.
74. Organophosphorus Polyurethane Ionomers as Water Vapor Permeable and Pervaporation Membranes / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, I. N. Zakirov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 9. – P. 1442.
75. Effect of Composition and Viscosity of Spinning Solution on Ultrafiltration Properties of Polyphenylene Sulfone Hollow-Fiber Membranes / T. Anokhina, A. Raeva, S. Sokolov [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – P. 1113.
76. Гибридные микропористые полимерные мембраны с улучшенными разделительными и транспортными свойствами / Г. Голубев, Д. Стариков, Д. Бахтин [и др.] // *Актуальные проблемы нефтехимии*. – Грозный, 2021. – С. 583-587.
77. Liu, G. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives / G. Liu, W. Jin // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 636. – Pervaporation membrane materials. – P. 119557.

78. Graham, T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa / T. Graham // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1866. – Vol. 156. – P. 399-439.

79. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation / L. Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34. – № 11. – P. 1135-1160.

80. Polyamide-imide/polyetherimide dual-layer hollow fiber membranes for pervaporation dehydration of C1–C4 alcohols / Y. Wang, S. H. Goh, T. S. Chung, P. Na // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 326. – № 1. – P. 222-233.

81. Wijmans, J. G. The solution-diffusion model: a review / J. G. Wijmans, R. W. Baker // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 107. – The solution-diffusion model. – № 1-2. – P. 1-21.

82. Guo, W. F. Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity / W. F. Guo, T.-S. Chung, T. Matsuura // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 245. – Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions. – № 1-2. – P. 199-210.

83. Dehydration of isopropanol and its comparison with dehydration of butanol isomers from thermodynamic and molecular aspects / X. Qiao, T.-S. Chung, W. F. Guo [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 252. – № 1-2. – P. 37-49.

84. Eustache, H. Separation of aqueous organic mixtures by pervaporation and analysis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph—mass spectrometer / H. Eustache, G. Histi // *Journal of Membrane Science*. – 1981. – Vol. 8. – № 2. – P. 105-114.

85. Membrane processes in separation and purification : NATO ASI series. Series E, Applied sciences / ред. J. G. Crespo, K. W. Böddeker, North Atlantic Treaty Organization. – Dordrecht [The Netherlands]; Boston : Kulwer Academic Publishers, 1994. – Вып. vol. 272. – 505 с.

86. Okada, T. A new transport model for pervaporation / T. Okada, T. Matsuura // *Journal of Membrane Science*. – 1991. – Vol. 59. – № 2. – P. 133-149.

87. Okada, T. A study on the pervaporation of ethanol/water mixtures on the basis of pore flow model / T. Okada, M. Yoshikawa, T. Matsuura // *Journal of Membrane Science*. – 1991. – Vol. 59. – № 2. – P. 151-168.
88. Okada, T. Predictability of transport equations for pervaporation on the basis of pore-flow mechanism / T. Okada, T. Matsuura // *Journal of Membrane Science*. – 1992. – Vol. 70. – № 2-3. – P. 163-175.
89. Sukitpaneent, P. Modified pore-flow model for pervaporation mass transport in PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation / P. Sukitpaneent, T.-S. Chung, L. Y. Jiang // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 362. – № 1-2. – P. 393-406.
90. Sukitpaneent, P. Molecular design of the morphology and pore size of PVDF hollow fiber membranes for ethanol–water separation employing the modified pore-flow concept / P. Sukitpaneent, T.-S. Chung // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 374. – № 1-2. – P. 67-82.
91. Membranes for dehydration of alcohols via pervaporation / M. S. Jyothi, K. R. Reddy, K. Soontarapa [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2019. – Vol. 242. – P. 415-429.
92. Pervaporation Polyurethane Membranes Based on Hyperbranched Organoboron Polyols / I. M. Davletbaeva, O. O. Sazonov, S. E. Dulmaev [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 12. – P. 1247.
93. Гидродинамика лабораторного мембранного модуля / Д. Латыпов, К. Алексеев, А. Фазлыев, А. Клинов. – 2023. – Т. 26. – № 8. – С. 31-35.
94. Экстрактивная ректификация водного раствора этанола с помощью аминоэфирборной кислоты / А. Клинов, А. Малыгин, И. Анашкин [и др.]. – 2021. – Т. 24. – № 9. – С. 61-64.
95. Properties and pervaporation performances of crosslinked HTPB-based polyurethane membranes / S. Huang, P. Chang, M. Tsai, H. Chang // *Separation and Purification Technology*. – 2007. – Vol. 56. – № 1. – P. 63-70.

96. Chao, M.-S. Epoxidized HTPB-based Polyurethane Membranes for Pervaporation Separation / M.-S. Chao, S.-L. Huang // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2005. – Vol. 52. – № 2. – P. 287-294.
97. Properties and pervaporation separation of hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks membranes / M. Tsai, S. Huang, P. Chang, C. Chen // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 106. – № 6. – P. 4277-4286.
98. Клинов, А. Моделирование процесса первопарации смеси этанол-вода на непористых мембранах / А. Клинов, А. Фазлыев, Р. Акберов. – 2015. – Т. 18. – № 17. – С. 67-71.
99. Клинов, А. Математическая модель процесса первопарации смеси диэтиленгликоль-вода на мембране из гибридного оксида кремния / А. Клинов, А. Фазлыев, Р. Акберов. – 2015. – Т. 18. – № 14. – С. 93-95.
100. Reid, R. C. The Properties of Gases and Liquids / R. C. Reid, T. K. Sherwood, R. E. Street // *Physics Today*. – 1959. – Vol. 12. – № 4. – P. 38-40.
101. Тагер, А. Физико-химия полимеров / А. Тагер. – 2. – 1968. – 544 с.
102. Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications / Richard W. Baker. – 2004.
103. Энциклопедия полимеров : Полинозные волокна. Т. 2 / В. Каргин, Н. Ениколопян, В. Кабанов, [и др.]. – Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.
104. Каргин, В. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. Каргин, Г. Слонимский. – Москва : МГУ, 1960. – 175 с.
105. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol / V. Van Hoof, L. Van Den Abeele, A. Buekenhoudt [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2004. – Vol. 37. – № 1. – P. 33-49.
106. Extractive distillation of isopropanol-water mixture using diethylene glycol / K. A. Alekseev, S. M. Kirichenko, A. R. Fazlyev [и др.] // *Herald Of Technological University*. – 2022. – Т. 25. – № 9. – С. 66-70.

107. Coulson, J. M. Chemical engineering. 2: Particle technology and separation processes. Chemical engineering. 2 / J. M. Coulson, J. F. Richardson. – 5. ed., repr. – Amsterdam : Butterworth Heinemann, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1



«Утверждаю»
Директор ООО «АБК»
Гафуров А.А.
20 мая 2024 г.

Справка

об использовании результатов диссертационной работы Д.Р. Латыпова, выполненной в Казанском национальном исследовательском технологическом университете на тему:

«Обезвоживание водно-спиртовых смесей полимерными первапорационными мембранами с селективным слоем из полиуретанов на основе аминокэфиров ортофосфорной и борной кислот», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08. – Процессы и аппараты химических технологий

Обезвоженные спирты широко применяются в медицине, в пищевой, в топливной и в других отраслях промышленности. Во многих случаях процесс обезвоживания спиртов связан с разделением азеотропных смесей, что затрудняет получение обезвоженного продукта перегонкой.

Одной из альтернатив перегонке является мембранный процесс разделения, называемый первапорацией. В основу данного метода разделения положен принцип разного сродства компонентов разделяемой жидкой смеси с материалом мембраны. В результате этого становится возможным разделять азеотропные, термонеустойчивые смеси и смеси различных изомеров, а также смеси, компоненты, которых обладают близкими температурами кипения,

Группой авторов ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского университета», в составе Клинова А.В., Латыпова Д.Р., Фазлыева А.Р. была разработана математическая модель процесса первапорации на основе законов сохранения, термодинамики и теории массопереноса.

Разработанная математическая модель, адекватно описывает массоперенос через непористую мембрану в зависимости от основных факторов, влияющих на процесс первапорации. Для идентификации параметров математической модели требуется ограниченное количество экспериментальных данных.

Результаты диссертации Латыпова Д.Р. приняты к использованию для расчета и проектирования мембранных первапорационных аппаратов с полимерными мембранами из полиуретанов на основе аминокэфиров ортофосфорной и борной кислот для обезвоживания азеотропных водно-спиртовых смесей.

Директор ООО «АБК»



А.А. Гафуров



«Утверждаю»
 Директор ООО «ИХТЦ»
 Князев А.С.
 мая 2024 г.

АКТ

научно-технической комиссии об использовании результатов диссертационной работы Латышова Д.Р. для расчета и проектирования мембранных первапорационных аппаратов

В диссертационной работе Латышова Д.Р. рассмотрены проблемы обезвоживания и регенерации спиртов. Обезвоженные изопропиловый и этиловый спирты востребованы в высокотехнологичных отраслях промышленности. Процесс обезвоживания данных спиртов связан с разделением азеотропа, что затрудняет получение продукта высокой чистоты перегонкой. Для решения данных проблем предлагается использование процесса первапорационного разделения полимерными мембранами с селективным слоем из полиуретанов на основе аминоэфиров орто-форсфорной кислоты (АЭФК) и аминоэфиров борной кислоты (АЭБК).

В работе были проведены экспериментальные исследования по обезвоживанию смесей изопропанол/вода и этанол/вода исследуемыми мембранами. Результаты выявили, что АЭФК и АЭБК являются перспективными материалами для использования в качестве селективного слоя мембран для процесса первапорационного разделения. На основе концепции «Растворение-диффузия» была разработана математическая модель процесса первапорационного обезвоживания смесей изопропанол/вода и этанол/вода полимерными мембранами с селективным слоем из полиуретанов на основе АЭФК и АЭБК, неизвестные параметры модели были определены в ходе экспериментальных исследований по набуханию исследуемых полимеров.

Полученные расчётные значения сепарационных характеристик мембран по математической модели удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными во всем диапазоне концентраций. Произведенный расчет затрат энергии на проведение процесса получения высокочистых спиртов совмещенной схемой на основе ректификации и первапорации демонстрирует возможное снижение потребления энергии в сравнении со схемой экстрактивной ректификации. Полученные данные использованы для проведения расчетов необходимой мембранной поверхности при создании энерго-ресурсосберегающей технологии получения спирта с малым содержанием воды.

Директор
 ООО «ИХТЦ».



Князев А.С.