

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Клинов Александр Вячеславович

Официальные
оппоненты: **Каграманов Георгий Гайкович,**
доктор технических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева», заведующий кафедрой
«Мембранная технология»;

Фазуллин Динар Дильшатович,
кандидат технических наук, доцент,
Набережночелнинский институт (филиал)
федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет», заместитель
директора по научной деятельности.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Тамбовский государственный
технический университет», г. Тамбов.

Защита диссертации состоится 04 октября 2024 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.312.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Зал заседаний Ученого совета А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=509595>.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.05



Дмитриева
Оксана
Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 разделяющей 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 предазеотропной области, а окончательное разделение, до высокой степени чистоты первапорацией. Исследования, направленные на поиск новых материалов первапорационных 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 полибутадиен 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 первапарации, 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 первапорационном 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 UREXPRO 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 аппаратурного 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрена и обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования в области первапорационного обезвоживания спиртов полимерными полиуретановыми мембранами, изложена научная новизна и практическая ценность работы, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе рассмотрены сферы применения абсолютированных спиртов. Представлена информация о традиционных методах разделения азеотропных водно-

спиртовых смесей. Отмечены некоторые недостатки описанных методов разделения. В качестве альтернативы предложен процесс первапорации. Представлена информация о принципах разделения жидких смесей при использовании первапорации и краткий экскурс об истории возникновения процесса. Рассмотрено текущее положение и перспективы использования процесса в РФ и мире. Подробно описаны виды процессов первапорации и классификация материалов мембран. Показана перспективность полимерных первапорационных мембран при разделении водно-спиртовых смесей. Промышленное применение процесса первапорации ограничено из-за низких показателей химической, механической или термической стабильности. В связи с этим актуальными являются исследования по поиску новых мембранных материалов, которые будут иметь более высокие показатели химической, механической и термической стабильности, в сравнении с представленными аналогами.

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

Экспериментальные исследования по обезвоживанию спиртов полимерными мембранами с селективным слоем на основе 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 со стороны пермеата составляла 20 мм рт.ст., в сырьевой части установки давление было близкое к атмосферному. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной первапорационной установки.

В работе изучались полимеры на основе аминоэфиров ортофосфорной и борной кислот для использования в качестве селективного слоя первапорационных мембран для разделения водно-спиртовых смесей. В качестве опорного слоя (подложки) первапорационной мембраны использовались ультрафильтрационные типа УПМ состоящие из пленки на основе полимера «Сульфон – 4Т» и подложки из полипропилена. Селективный слой наносился на подложку с помощью аппликатора КАУ 1.

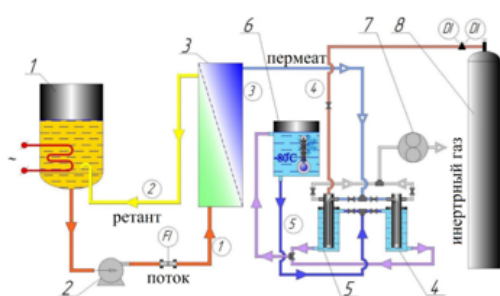


Рисунок 1 – Схема экспериментальной первапорационной установки:

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

Для проведения поисковых экспериментальных исследований по первапорационному разделению смеси изопропанол-вода, были изготовлены 3 вида полимеров на основе АЭБК и 8 видов полимеров на основе АЭФК. Общая методика синтеза полиуретанов и протекающие реакции описаны в диссертации.

Анализ составов образцов пермеата полученных в результате экспериментальных исследований проводились хроматографическим методом на газовом хроматографе Кристалл-5000М.

Экспериментальные исследования по определению сорбционной способности пленок изучаемых полимеров проводились для понимания механизма транспорта молекул через полимер, в связи с тем, что зачастую набухание полимера ухудшает его механические свойства и в определенной степени оказывает влияние на разделительную способность. В зависимости от состава используемого полимера, может разниться состав поглощённых компонентов, благодаря избирательной сорбции полимера к одному или нескольким компонентам исходной смеси. За основу, для

оценки сорбционной способности полимера была взята методика из ГОСТ 4650–80. На основе полимеров АЭБК и АЭФК фазоинверсионным методом с помощью формования из раствора были изготовлены образцы полимерных пленок для проведения исследований.

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 спирта в смеси, при температурах 22, 40 и 60 °С. Для измерения и контроля концентрации спирта в смесях использовали волюметрический титратор Mettler Toledo V20.

В третьей главе представлены результаты по первапорационному разделению водно-спиртовых смесей. Экспериментальные исследования проводились в два этапа. На первом этапе выполнялись поисковые исследования по первапорационному разделению смеси изопропанол-вода с концентрацией 85 % масс изопропилового спирта в сырье, что близко к азеотропной точке. 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 (АО) диглицидилового эфира дифенилолпропана и хлорид меди.

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны данные по потокам пермеата через мембрану, коэффициенты разделения и индекс первапорационного разделения. Полный массовый поток пермеата J , коэффициент разделения α_{AB} и индекс первапорационного разделения PSI определялись по следующим формулам:

$$J = \frac{m^P}{F \cdot \Delta t}, \quad (1) \quad \alpha_{AB} = \frac{j_A(1-x_A^F)}{j_B \cdot x_A^F}, \quad (2) \quad PSI = J(\alpha_{AB} - 1) \quad (3)$$

где m^P – масса пермеата, извлеченного из холодной ловушки при первапарации через мембрану с площадью F за время Δt ; x – массовая доля; j – массовый поток компонента через мембрану; нижние индексы обозначают компоненты разделяемой смеси (A – вода, B – спирт); верхние индексы обозначают P – пермеат, F – ретант. Кроме того, имеем очевидные соотношения: $j_A = x_A^P J$; $j_B = x_B^P J$.

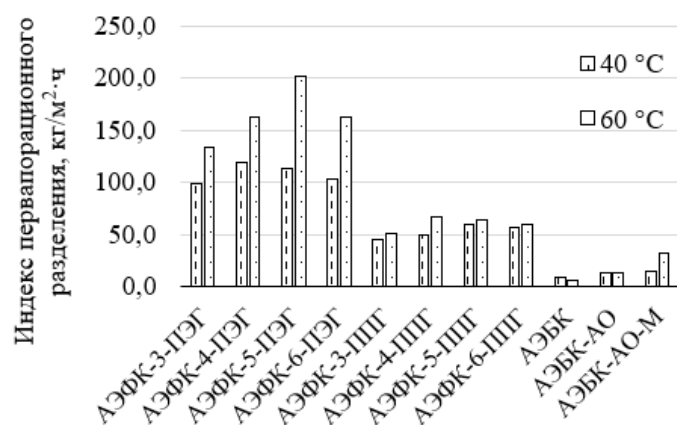


Рисунок 2 – Зависимость индекса первапорационного разделения от температуры подачи сырья при проведении эксперимента на мембранах АЭФК и АЭБК с различными составами полимера

На рисунке 2 представлена зависимость индекса первапорационного разделения от температуры проведения процесса для различных модификаций полимера. Поток пермеата через мембрану приведен к толщине селективного слоя мембраны $\delta = 10$ мкм.

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить составы полимеров с лучшим соотношением сепарационных характеристик. На основании анализа данных, для второго этапа исследований были

выбраны мембраны с селективным слоем 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 ее составе.

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°C.

Сопоставление результатов экспериментальных исследований по первапорационному разделению смеси изопропанол-вода с результатами других авторов показали, что мембраны на основе АЭФК-5-ПЭГ, имеют поток пермеата в 2,3 раза выше в сравнении с другими авторами.

На втором этапе исследований эксперименты проводились для смесей изопропанол-вода и этанол-вода в концентрационном диапазоне от 50 до 99 % масс. спирта в сырье. Были получены температурные зависимости сепарационных характеристики первапорационных мембран на основе АЭБК и АЭФК от концентрации и состава исходной смеси. На рисунке 3 представлены зависимости потоков пермеата и коэффициента разделения от концентрации изопропилового спирта в сырье при различных температурах сырья для полимерных полиуретановых мембран на основе АЭБК и АЭФК, на графиках зависимостью треугольником обозначены данные для мембраны АЭФК-5-ПЭГ при температуре 40 °С, ромбом для мембраны АЭФК-5-ПЭГ при температуре 60 °С, квадратом для мембраны АЭБК при температуре 40°C, кругом для мембраны АЭБК при температуре 60°C.

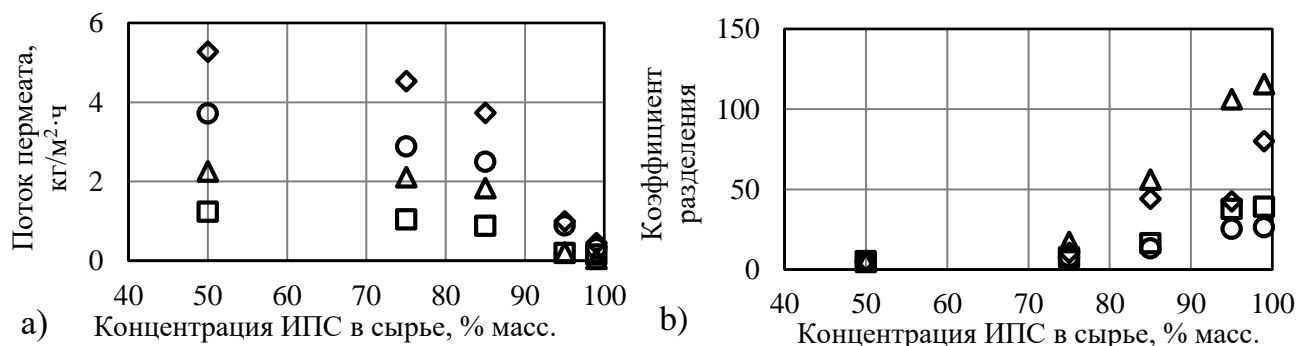


Рисунок 3 - Зависимость: а) потока пермеата и б) коэффициента разделения от концентрации изопропилового спирта в сырье при различных температурах исходного сырья для полимерных полиуретановых мембран

Из рисунка 3 следует, что с увеличением температуры проведения процесса поток пермеата через мембрану увеличивается, а коэффициент разделения снижается. Увеличение концентрации спирта в исходной смеси, снижает поток пермеата и увеличивает коэффициент разделения, данное утверждение справедливо для обоих составов мембран. 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. При обезвоживании изопропанола мембранами АЭБК и АЭФК поток пермеата был больше, чем при обезвоживании этанола, данное утверждение справедливо и для коэффициента разделения.

В четвертой главе проводилось математическое моделирование процесса первапарации на полимерных мембранах. Математическая модель необходима для

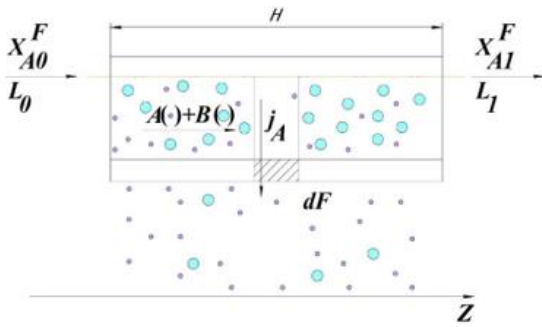


Рисунок 4 – Схема теоретической модели процесса первапорационного разделения бинарной смеси через непористую мембрану

определения мембранной поверхности, требуемой для разделения исходной смеси, в зависимости от заданных параметров процесса, к которым относятся исходная концентрация компонента в разделяемой смеси, необходимая конечная концентрация компонента в пермеате, расход смеси и температура проведения процесса. Моделирование проводилось в рамках концепции «Растворение-диффузия». На рисунке 4 представлена схема теоретической модели

процесса первапорационного разделения бинарной смеси через непористую мембрану. Жидкая смесь, состоящая из компонента А и В, движется вдоль поверхности селективного слоя первапорационной мембраны и компоненты в определенном соотношении переходят из ретанта через мембрану в зону пермеата. Гидродинамическая структура потока фазы ретанта описана одномерной моделью идеального вытеснения, на основании этого принимается, что в поперечном направлении профиль концентраций компонентов является однородным, а в продольном направлении отсутствует диффузионный перенос вещества. Локальные уравнения материального баланса для компонента А и общего количества смеси будут иметь вид:

$$\frac{d(L \cdot \bar{x}_A^F)}{dz} = -\bar{j}_A \frac{dF}{dz}, \quad (4) \quad \frac{dL}{dz} = -\bar{j} \frac{dF}{dz}, \quad (5)$$

Если расход ретанта меняется незначительно (соответствует нашему случаю), удельная поверхность мембраны определяется по выражению 5:

$$f = \frac{F}{L_0} = - \int_{x_{A0}^F}^{x_{A1}^F} \frac{dx_A^F}{j_A}, \quad (6)$$

где F – необходимая площадь поверхности мембраны; L_0 – массовый расход сырья на входе в установку; нижние индексы 0 и 1 соответствуют значениям концентраций на входе в мембранный модуль и на выходе из него, соответственно.

Принято, что сопротивление массопереносу сосредоточено в мембранной фазе, тогда концентрации компонентов в ядре потока ретанта и на границе с мембраной будут одинаковы и равны x_A^F . Массовый поток компонента А в полимере является диффузионным и описывается соотношением Фика, который при постоянном коэффициенте диффузии имеет вид:

$$j_A = \frac{D_A \cdot (C_A^0 - C_A^\delta)}{\delta}, \quad (7)$$

где D_A – транспортный коэффициент диффузии компонента А; C_A^0 – объемно массовая концентрация компонента А на поверхности полимерной мембраны, находящейся в контакте с ретантом, кг/м³; C_A^δ – объемно массовая концентрация компонента А на поверхности полимерной мембраны, находящейся в контакте с пермеатом, кг/м³; δ – толщина мембраны. Концентрации, входящие в соотношение (7), являются равновесными и определяются из условия равенства химических потенциалов компонента А на границе ретант-мембрана - $\mu_A^R = \mu_A^{m0}$ и на границе пермеат-мембрана - $\mu_A^P = \mu_A^{m\delta}$.

Предлагается следующий алгоритм определения потоков компонентов через мембрану для случая разделения некоторой бинарной смеси:

1. Считаются заданными следующие условия проведения процесса: температура T , давление в пермеате P^P , состав ретанта на входе x_{A0}^F , толщина селективного слоя мембраны δ .
2. Из условия равновесия на границе ретант-мембрана определяется концентрация компонентов C_A^0 и C_B^0 в мембране на границе с ретантом.
3. Решая систему уравнений (7) для каждого компонента с условием равновесия на границе пермеат-мембрана рассчитываются потоки компонентов через мембрану и концентрации компонентов в пермеате
4. Определяется коэффициент разделения по выражению (2).

В данном алгоритме химические потенциалы низкомолекулярных компонентов рассчитывались: - в ретанте по модели NRTL, в пермеате как для идеального газа, в полимере по модели Флори-Хаггинса.

В разработанной математической модели содержится пять неизвестных величин: три параметра в выражениях для активности Флори-Хаггинса для чистых веществ χ_A (спирты), χ_B (вода), χ_{AB} (водно-спиртовые смеси) и коэффициенты диффузии компонентов в мембране (D_A , D_B). Неизвестные параметры модели определялись из эксперимента по набуханию полимерных пленок.

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

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (8)$$

Условия однозначности для уравнения (8) задаются в виде начального условия, определяющего отсутствие компонента в полимере в нулевой момент времени:

$$C(0, z) = 0 \quad (9)$$

и условий на границах пленки:

$$C(\tau, 0) = C_{гр}, \quad (10) \quad C(\tau, \delta) = C_{гр} \quad (11)$$

Решением уравнения (8) является нестационарное поле концентраций компонента в пленке $C(\tau, z)$. В физическом эксперименте измеряются только средние концентрации в пленке (уравнение (8)), которые могут быть рассчитаны по уравнению:

$$\bar{C}(\tau) = \frac{1}{\delta} \cdot \int_0^\delta C(z, \tau) dz \quad (12)$$

Посредством минимизации отклонений (невязок) между рассчитанными и экспериментальными значениями концентрации определяются коэффициенты диффузии чистых компонентов в пленках АЭБК и АЭФК. Равновесная объемно-массовая концентрация компонентов в пленке C^* , кг/м³, получается для времени эксперимента равном бесконечности, что на практике соответствует времени, после которого не происходит изменений массы пленки. Значения равновесных концентраций использовались для определения параметров в уравнениях Флори-Хаггинса для расчета коэффициентов активности компонентов разделяемой смеси в полимере.

На рисунке 5 представлены некоторые зависимости изменения объемно массовой концентрации от времени изопропилового спирта при различных температурах проведения процесса в пленках АЭБК и АЭФК. Экспериментальные данные показаны в виде точек, а результаты расчета изображены в виде линий. Наличие максимума на кривой насыщения полимера низкомолекулярным компонентом (рис. 5а) может быть связано с перестройкой структуры полимера, что приводит к частичному выдавливанию растворителя из полимера. Учесть такие сложные релаксационные процессы возможно изменением условий на границе.

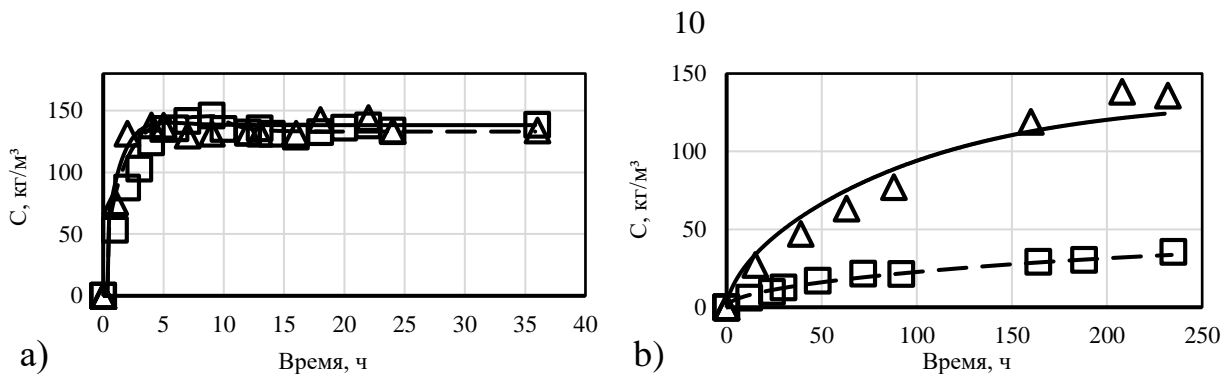


Рисунок 5 – Зависимость содержания изопропилового спирта в полиуретановых пленках от времени проведения эксперимента. (а) при 60°C (б) при ~22°C. Треугольник – пленка АЭБК; квадрат – пленка АЭФК; сплошная и штриховая линии – расчетные значения для пленок АЭБК и АЭФК, соответственно

Концентрация компонента смеси в полимере на границе пленки в любой момент времени должна быть равновесной:

$$C_{гр} = C^* \quad (13)$$

Будем считать, что существуют две характерные концентрации компонента в полимере, значение которых соответствует максимуму кривой набухания C_{max} и значению на больших временах C^* . Последняя, является истинной равновесной концентрацией, а временное изменение концентрации компонента в полимере на границе раздела фаз представим как изменение между этими характерными равновесными концентрациями:

$$C_{гр}(\tau) = \left[\left(\frac{C_{max}}{C^*} \right) - 1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{e^{-(\tau_H - \tau)}}{k}} + 1 \right] \cdot C^*, \quad (14)$$

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

Представленные на рисунке 5 рассчитанные временные зависимости объемно-массовой концентрации отличаются от измеренных значений не более чем на $\pm 15\%$. На основании этого можно сделать вывод, что уравнение (8) вместе с граничными условиями уравнений (9), (11), (14) адекватно описывает процесс набухания в пленках.

На рисунке 6 представлены зависимости равновесной объемно массовой концентрации низкомолекулярных компонентов в пленках АЭФК и АЭБК для смесей изопропанол/вода и этанол/вода от концентрации изопропилового и этилового спиртов, соответственно.

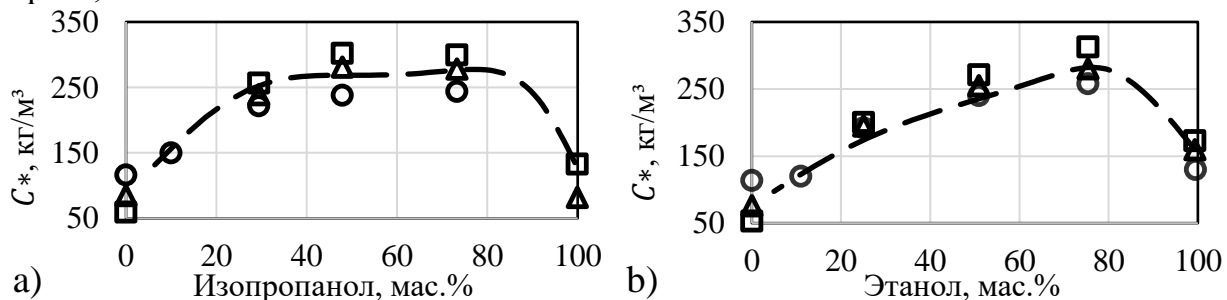


Рисунок 6 – Зависимость равновесной объемно массовой концентрации низкомолекулярных компонентов C^* в полимере от концентрации спирта: (а) АЭФК, изопропанол/вода; (б) АЭБК, этанол/вода. Круг: 22 °С; треугольник: 40 °С; квадрат: 60 °С – экспериментальные значения, штриховая линия – расчетные значения

Из полученных данных на рисунке 7 видно, что изменение объемно массовой концентрации в пленках АЭБК и АЭФК зависит от концентрации растворителя в исходной смеси. Объемно массовая концентрация имеет максимум в диапазоне концентраций от 50 до 80 мас.% растворителя и зависит от состава используемого растворителя.

Разработанная модель вместе с определенными параметрами позволяет провести моделирование процесса первапорационного разделения с помощью мембран АЭФК и АЭБК. На рисунках 7, 8 представлено сравнение расчетных значений потоков и селективностей с экспериментальными данными для первапорационного разделения водно-спиртовых смесей на мембранах АЭБК и АЭФК при концентрации спирта 50, 75, 85, 95 и 99 мас.% при 40 °С.

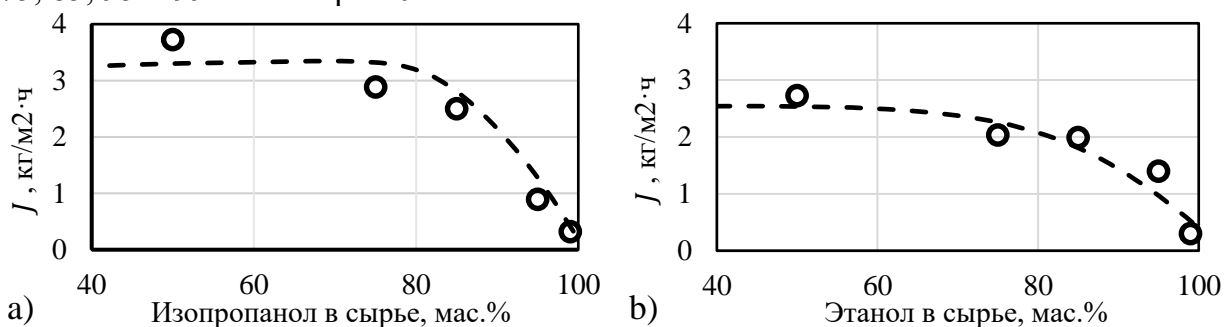


Рисунок 7 – Зависимость потока пермеата от концентрации спирта в сырье. а) для обезвоживания изопропанола мембраной с селективным слоем на основе АЭБК. б) для обезвоживания этанола мембраной с селективным слоем на основе АЭФК. Круги – экспериментальные значения; линия – расчетные значения

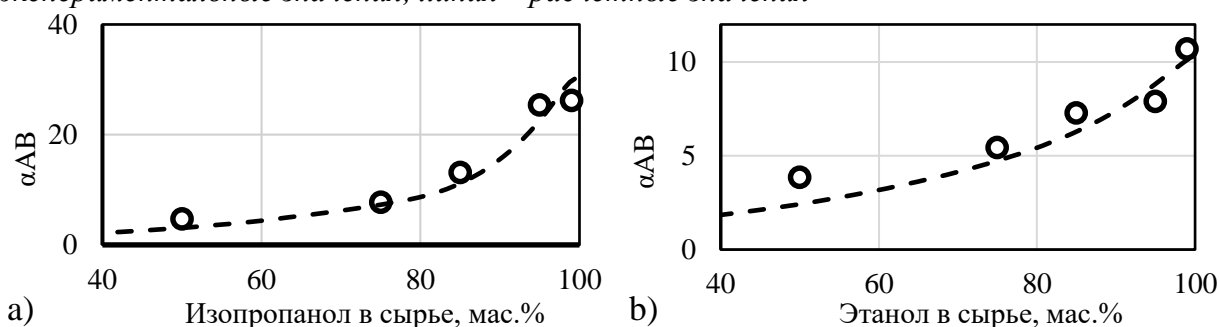


Рисунок 8 – Зависимость коэффициента разделения от концентрации спирта в сырье. а) для обезвоживания изопропанола мембраной с селективным слоем на основе АЭБК. б) для обезвоживания этанола мембраной с селективным слоем на основе АЭФК. Круги – экспериментальные значения; линия – расчетные значения

Расчетные линии на рисунках 7, 8 удовлетворительно согласуются с экспериментальными точками во всей концентрационной области, при этом рассчитанные значения отличались от измеренных значений не более чем на $\pm 10\%$, на основании этого можно сделать вывод, что полученная модель адекватно описывает экспериментальные данные по процессу первапорационного разделения полимерными полиуретановыми мембранами с селективным слоем на основе АЭБК и АЭФК в смесях изопропанол/вода и этанол/вода при различных температурах и концентрациях растворителя в смеси.

На основании полученных результатов математического моделирования, подставляя полученные значения потоков компонентов и коэффициентов разделения в уравнение (4), можно производить расчет необходимой поверхности мембраны для первапорационного разделения водно-спиртовых смесей.

В пятой главе представлен сравнительный технико-экономический анализ процесса обезвоживания изопропилового и этилового спиртов с применением экстрактивной ректификации и совмещенной схемы на основе ректификации и первапорации. В обеих схемах в качестве первой ступени разделения использовалась ректификационная колонна, в которой разделяемая смесь концентрируется до концентрации близкой к азеотропной. Технико-экономический анализ основан на сравнении энергетических затрат на проведение процессов обезвоживания спиртов. В качестве экстрактивного агента в процессе экстрактивной ректификации использовался этиленгликоль.

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.

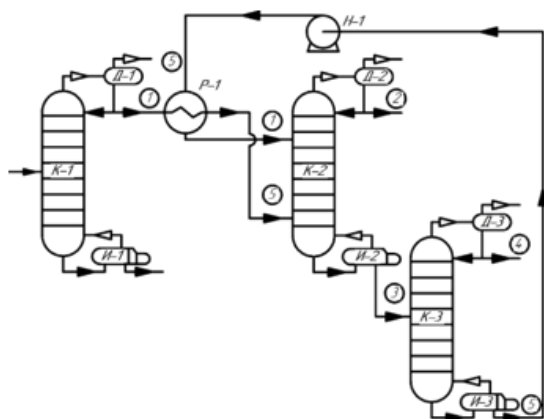


Рисунок 9 – Схема процесса экстрактивной ректификации обезвоживания спиртов с использованием этиленгликоля в качестве экстрактивного агента

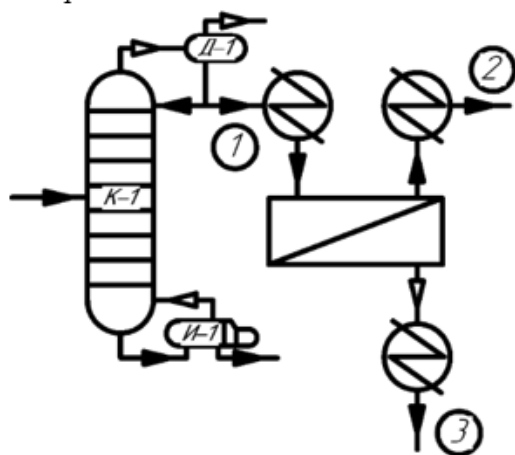


Рисунок 10 – Схема первапорационного обезвоживания изопропилового и этилового спиртов с помощью мембран АЭФК и АЭБК

обезвоживании изопропилового спирта совмещенной схемой при 40 °С и экстрактивной ректификации.

Из представленных данных видно, что наибольшие затраты энергии приходятся на схему экстрактивной ректификации. Отличие процессов заключается в том, что при первапорации из исходной смеси удаляют труднолетучий компонент, которого

На рисунке 9 представлена схема обезвоживания спиртов экстрактивной ректификацией с последующей регенерацией экстрактивного агента (этиленгликоля). В качестве примера будет рассмотрен процесс обезвоживания изопропилового спирта. Расчетная схема ректификационной колонны строилась на основе системы уравнений материального и теплового баланса, а также уравнений фазового равновесия пар-жидкость. Моделирование проводилось с использованием пакета ChemCad 6.5. Коэффициенты активности компонентов в растворе рассчитывались по модели NRTL.

Расчет энергетических затрат для процесса экстрактивной ректификации учитывал затраты энергии на нагрев сырья, испарение в кубе, конденсацию в дефлегматоре и регенерацию экстрактивного агента. Расход экстрактивного агента не учитывался. Во всех расчетах не учитывались потери тепла в окружающую среду.

В первапорационном блоке разделения учитывались затраты энергии по нагреву исходного сырья (от 20 до 40 или 60 °С), испарению и конденсации пермеата (при 40 или 60 °С). На рисунке 10 представлена схема обезвоживания спиртов с помощью процесса первапорации. В таблице 1 приведены сводные данные по всем затратам энергии на процесс

изначально мало, а в ректификации из исходной смеси удаляют легколетучий компонент, которого изначально больше. За счет разницы в количестве испаряемого

Таблица 1 - Общие затраты энергии на проведение процесса обезвоживания изопропилового спирта при помощи первапорации и экстрактивной ректификации

Технология обезвоживания	Общие затраты на процесс, кВт·ч/т
Экстрактивная ректификация	1010,1
Совмещенная схема	203

или охлаждаемого сырья появляется разница в затратах энергии на проведение процессов. Дополнительные затраты в процесс экстрактивной ректификации вносит регенерация экстрагента.

Энергозатраты для получения обезвоженного изопропилового спирта при использовании совмещенной схемы снижаются при понижении температуры проведения процесса. Однако общие затраты на проведения процесса могут увеличиваться, вследствие увеличения необходимой поверхности мембраны и роста капитальных затрат. Величина необходимой мембранной поверхности является одним из основных критериев при выборе селективного слоя промышленных мембран, чем меньше площадь необходимой мембранной поверхности, тем эффективнее является мембрана. На рисунке 11 представлена зависимость необходимой площади мембранной поверхности для обезвоживания 1 т спирта до 99,5 % масс., в качестве исходной концентрации использовалась концентрация в преазеотропной области.

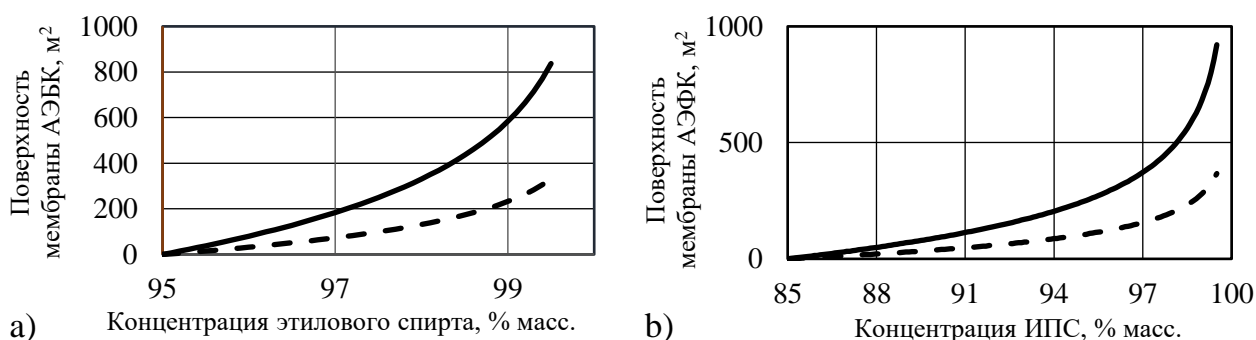


Рисунок 11 - Зависимость требуемой площади мембранной поверхности для обезвоживания 1 т спирта: а) Мембрана АЭФК, изопропиловый спирт; б) Мембрана АЭБК, этиловый спирт; сплошная линия – температура 40 °С, штриховая линия – температура 60 °С

Проведя анализ данных, представленных на рисунке 11 видно, что с повышением температуры проведения процесса обезвоживания первапорацией на полиуретановых мембранах на 20 °С уменьшает необходимую площадь мембранной поверхности в ~1,7 раз для полимера АЭФК и в ~2,6 раз для полимера АЭБК. Для смеси этанол-вода необходимая площадь мембранной поверхности уменьшается в ~2,5 раза в независимости от типа используемого полимера.

В связи с полученными данными можно сделать вывод, что при наименьшей поверхности разделения при обезвоживании изопропилового и этилового спиртов обладает полимер на основе АЭФК-3-ПЭГ при температуре 60 °С. При обезвоживании изопропилового спирта, благодаря использованию совмещенной схемы можно снизить энергетические затраты в ~ 5 раз в зависимости от температуры проведения процесса.

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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

в изданиях из перечня ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Фарахов, М. И. Экспериментальная установка для исследования разделения высокотоксичных водно-органических и органических смесей первапорацией / М. И.

- Фарахов, А. В. Клинов, Р. Р. Акберов, А. Р. Фазлыев, А. В. Малыгин, **Д. Р. Латыпов**, М. Р. Кудакеев // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 206-208.
2. Фазлыев, А. Р. Обезвоживания моноэтиленгликоля с помощью процесса первапорации на полимерных мембранах / А. Р. Фазлыев, А. В. Клинов, А. В. Малыгин, **Д. Р. Латыпов**, И. М. Хайруллин, Р. Р. Халимбаев // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21. – № 6. – С. 68-71.
3. Клинов, А. В. Экстрактивная ректификация смеси этанол-вода с использованием этиленгликоля / А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев, А. Р. Хайруллина, К. А. Алексеев, **Д. Р. Латыпов** // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 1. – С. 44-47.
4. Алексеев, К. А. Разделение многокомпонентной смеси методом периодической азеотропной ректификации: моделирование и эксперимент / К. А. Алексеев, **Д. Р. Латыпов**, Е. А. Лаптева // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 1. – С. 53-57.
5. **Латыпов, Д. Р.** Гидродинамика лабораторного мембранного модуля / Д. Р. Латыпов, К. А. Алексеев, А. Р. Фазлыев, А. В. Клинов // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 8. – С. 31-35.
6. **Латыпов, Д. Р.** Набухание полиуретанов на основе аминокэфира фосфорной и борной кислот в воде при различных температурах / Д. Р. Латыпов, А. Р. Фазлыев, А. В. Клинов, И. М. Давлетбаева, И. В. Топунов, И. А. Сотников // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 11. – С. 144-149.
7. **Латыпов, Д. Р.** Первапорационное разделение водно-спиртовых смесей на полиуретановых мембранах на основе аминокэфиров борной и ортофосфорной кислот. эксперимент и моделирование / Д. Р. Латыпов, А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 5. – С. 59-66.
8. **Латыпов, Д. Р.** Коэффициенты диффузии и активность компонентов водноспиртовых смесей в полиуретановых пленках на основе аминокэфиров борной и ортофосфорной кислот / Д. Р. Латыпов, А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 5. – С. 72-76.
9. **Латыпов, Д. Р.** Набухание полиуретановых пленок на основе аминокэфиров борной и ортофосфорной кислот в водных растворах спиртов / Д. Р. Латыпов, А. В. Клинов, А. Р. Фазлыев, Р. Р. Акберов // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 5. – С. 82-86.

Публикации в других журналах и материалах конференций:

10. Клинов, А. В. Обезвоживание спиртов с использованием процесса первапорации / А. В. Клинов, М. И. Фарахов, Р. Р. Акберов, А. Р. Фазлыев, **Д. Р. Латыпов**, И. М. Хайруллин // VIII Международная научно-техническая конференция Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы (г. Казань, 6-8 декабря 2017 г.) : материалы конференции. – Казань : АО «Казанский научно-исследовательский институт авиационных технологий», 2017. – С. 38-42.
11. Галиев, М. А. Экспериментальное исследование обезвоживания этиленгликоля с помощью процесса первапорации / М. А. Галиев, **Д. Р. Латыпов**, А. Р. Фазлыев, А. В. Малыгин, А. В. Клинов // Пятая Всероссийская студенческая научно-техническая конференция Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология (г. Казань, 23-25 мая 2018 г.) : материалы конференции. – Казань : ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2018. – С. 104-106.

12. Алексеев, К. А. Моделирование процесса регенерации растворителей методом периодической азеотропной ректификации / К. А. Алексеев, **Д. Р. Латыпов** // Шестая Всероссийская студенческая научно-техническая конференция Интенсификация тепло-массообменных процессов, промышленная безопасность и экология (г. Казань, 24-26 мая 2022 г.) : материалы конференции. – Казань : КНИТУ, 2022. – С. 287-290.
13. Клинов, А. В. Фосфорорганические полиуретановые иономеры как селективный слой первапорационных мембран / А. В. Клинов, **Д. Р. Латыпов**, А. Р. Фазлыев, И. В. Топунов // XI Международная научно-техническая конференция Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы (г. Казань, 8 декабря 2022 г.) : материалы конференции. – Казань : АО «Казанский научно-исследовательский институт авиационных технологий», 2022. – С. 49-52.
14. **Латыпов, Д. Р.** Геометрические и гидродинамические характеристики первапорационного мембранного модуля / Д. Р. Латыпов, А. Р. Фазлыев, А. В. Клинов, А. В. Малыгин // Всероссийская студенческая научно-техническая конференция Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология (г. Казань, 24-26 мая 2022 г.) : материалы конференции. – Казань : КНИТУ, 2022. – С. 169-173.
15. **Латыпов, Д. Р.** Обезвоживание изопропанола с помощью полимерных первапорационных мембран / Д. Р. Латыпов, А. Р. Фазлыев, А. В. Клинов, И. М. Давлетбаева, О. О. Сазонов // Всероссийская студенческая научно-техническая конференция Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология. (г. Казань, 24-26 мая 2022 г.) : материалы конференции. – Казань : КНИТУ, 2022. – С. 174-178.
16. **Латыпов, Д. Р.** Фосфоорганические полиуретановые иономеры в качестве материала для первапорационных мембран / Д. Р. Латыпов, И. В. Топунов // VII Международная молодежная научная конференция TATARSTAN UPXPRO (г. Казань, 6-9 апреля 2023 г.) : материалы конференции. – Новокузнецк : Знание-М, 2023. – С. 192-195.