

УДК 66.021.3 66.081.6

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Т.А. РУДИНСКАЯ, канд. техн. наук, доц. В.Б. ХАЛИЛ, канд. техн. наук Е.В. САФРОНОВА**  
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрена проницаемость полимерного материала (полиэтилена высокого давления) по индивидуальным углеводородам методом первапарации как наименее энергоемким и безопасным по сравнению с общеизвестными способами разделения жидких смесей. Приводятся описание и характеристики используемых для сравнения углеводородов, а также конструкция мембранного модуля для осуществления этого процесса. Анализируются экспериментальные данные о проницаемости мембранного материала, а также данные о влиянии внешнего фактора (температуры) на проницаемость. На основании проведенного экспериментального исследования была создана технологическая схема для изучения проницаемости углеводородов вышеназванным способом.

**Введение.** Разделение ароматических веществ из алифатических углеводородов создает ряд проблем для химической и нефтехимической промышленности.

Энергетический и экологический кризисы побудили ученых многих стран искать возможные пути снижения энергопотребления и сокращения вредных выбросов, особенно в химической промышленности. Применение мембранных технологий открывает широкие возможности для создания принципиально новых технологических схем, позволяющих очищать как природные, так и сточные воды, использовать вторичные сырьевые ресурсы и отходы. Пervaпарация является перспективным, экологически безопасным направлением технологии разделения промышленных растворов и обладает такими достоинствами, как безреагентность, низкое энергопотребление и высокая эффективность.

**Основная часть.** Пervaпарация – это процесс испарения через мембрану, используемый для разделения трудноразделимых смесей. Испарение через мембрану представляет собой процесс мембранного разделения жидкостей, при котором смесь приводится в контакт с одной стороной селективно проницаемой непористой мембраны, а проникшие через мембрану компоненты (пермеат) удаляются в виде пара с ее обратной стороны.

В соответствии с задачами разделения первапарация может быть альтернативой таким процессам, как дистилляция, ректификация, азеотропная и экстрактивная ректификация, экстракция и адсорбция. По сравнению с перечисленными процессами первапарация обладает рядом преимуществ [1]: высокой эффективностью по сравнению с альтернативными процессами разделения и возможностью разделения азеотропных смесей, отсутствием дополнительных реагентов, возможностью использования низкопотенциального тепла, энергетическим совершенством, компактностью оборудования, эксплуатационными преимуществами [2].

Основные задачи, стоящие перед исследователями в области первапарации, направлены на решение следующих вопросов:

- создание высокоэффективных первапарационных мембран;
- теоретические и экспериментальные исследования проницаемости и селективности мембран;
- разработка эффективных технологических схем разделения смесей первапарацией.

Как известно, процесс первапарации включает в себя три последовательные стадии [3]:

- 1) селективная сорбция на входной поверхности мембраны;
- 2) селективная диффузия через мембрану;
- 3) десорбция в парообразную фазу на выходной поверхности.

Транспорт через мембрану (рис. 1) может быть описан с помощью механизма растворения – диффузии, в котором селективность определяется селективной сорбцией и/или селективной диффузией.

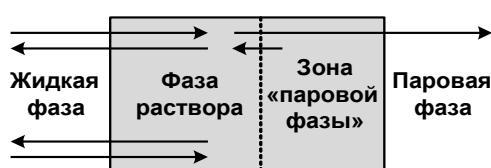


Рис. 1. Схема транспорта через мембрану

В мембране, используемой для первапорации, можно выделить зону «фазы раствора». Данная зона занимает наибольшее пространство в мембране. После неё следует так называемая зона «паровой фазы», значительно меньшая по размеру, в которой проникающее вещество «испаряется».

Было установлено, что молекулы жидкости быстро перемещаются внутри фазы раствора и между фазой раствора и зоной «фазы раствора» в мембране. Лимитирующей стадией процесса первапорации является переход из зоны «фазы раствора» в зону «паровой фазы» [3].

Проникающие молекулы медленно диффундируют через зону «паровой фазы». Данным процессом и определяется селективность процесса. Так как селективность не зависит от толщины мембраны, некоторые исследователи предполагают, что ненабухшая часть поверхностного слоя (зона «паровой фазы») и определяет селективность первапорации [3].

Разница в химическом потенциале, обусловленная градиентом активностей между пермеатом и сырьем, является движущей силой в процессе первапорации. Компоненты, содержащиеся в сырье, имеют различные скорости сорбции и диффузии через мембрану, что обуславливает селективность и проницаемость.

Селективность (в основном при разделении органических соединений) главным образом определяется химическим взаимодействием между проникающими молекулами и мембраной. Таким образом, выбор мембраны с приемлемым сродством к одному из компонентов – критический фактор в первапорации.

На первом этапе первапорации происходит растворение молекул в материале мембраны. Затем происходит диффузия молекул через мембрану. Различия в коэффициентах диффузии и растворимости определяет проницаемость и селективность. Растворимость главным образом зависит от различий в строении проникающих молекул, в то время как скорость диффузии определяется в основном размером и формой этих молекул, а также их числом. Ввиду колоссального преимущества первапорации по сравнению с другими методами разделения были проведены исследования этого процесса в лабораторных условиях. В ходе проведения эксперимента решалась задача теоретического и экспериментального исследования проницаемости и селективности мембраны, изготовленной из полиэтилена высокого давления. Толщина мембраны составляла несколько микрон. Принципиальная схема первапорации приведена на рисунке 2 [4; 5]. В случае термопервапорации разность парциальных давлений поддерживается созданием градиента температуры через мембрану (при этом температура разделяемой смеси значительно превышает температуру пермеата). В некоторых системах устройства нагрева разделяемой смеси и охлаждения пермеата располагают параллельно мембране, и таким образом происходит непрерывный нагрев разделяемой смеси и конденсация паров пермеата на охлаждаемой поверхности, расположенной на некотором расстоянии от мембраны.

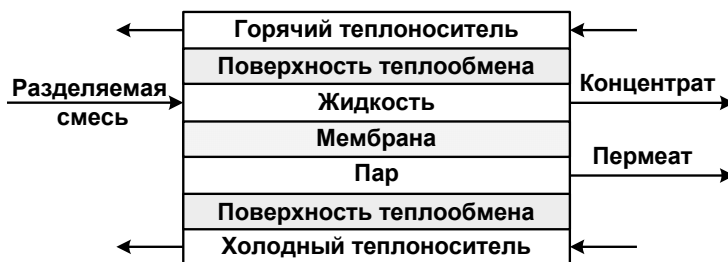


Рис. 2. Принципиальная схема процесса термопервапорации

В качестве исследуемых веществ применялись индивидуальные углеводороды: бензол, гексан, изооктан, толуол, декан, фракция суммарных ксилолов (диметилбензолы) и некоторые углеводородные смеси, основные характеристики которых приведены в справочной литературе [6; 7].

На кафедре «Химическая техника» УО «ПГУ» был разработан и изготовлен пилотный разборный первапорационный модуль для испытания его в лабораторных условиях.

Мембранный модуль (рис. 3) представляет собой плоскокамерный аппарат, состоящий из трех камер:

- камеры надмембранного пространства (сырьевой);
- камеры подмембранного пространства (пермеата);
- камеры охлаждающей воды.

Между первыми двумя камерами установлена полимерная пленка, играющая роль мембранного селективного слоя (используется полиэтилен высокого давления). В качестве подложки, удерживающей пленку, использована металлическая пластина, представляющая собой решетку с круглыми отверстиями для свободного вытекания пермеата. Камера пермеата также отделена от камеры охлаждающей воды металлической пластиной. Мембранный модуль работает при обычном давлении (близком к атмосфер-

ному) и невысоких температурах (до 70 °С). Площадь полимерной пленки составляет 0,006 м<sup>2</sup>. Полимерный материал не подвергался предварительной обработке.

На рисунке 4 изображена технологическая схема лабораторной мембранной установки. Исходная смесь в емкости E1 нагревается при помощи водяной бани T1 до заданной температуры. После этого подогретая смесь мембранным насосом H1 подается в мембранный модуль M1 в зону надмембранного пространства. Исходная смесь проходит через мембранный модуль снизу вверх, после чего возвращается из мембранного модуля обратно в емкость E1 на рецикл. Нагретая исходная смесь в мембранном модуле M1 контактирует с непористой полимерной пленкой. При контакте из внешней фазы проникающее вещество сорбируется на стороне впуска полимерной пленки, переносится с помощью молекулярной диффузии на сторону выпуска пленки и уходит во внешнюю паровую фазу. Удаляясь от пленки, пары прошедших веществ контактируют с холодной поверхностью. В результате контакта с охлаждающей поверхностью происходит конденсация пара, прошедшего через пленку. Отвод конденсата производится в мерную емкость E2 самотеком.

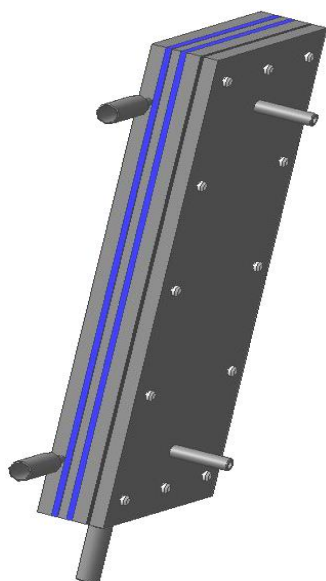


Рис. 3. Лабораторный мембранный модуль

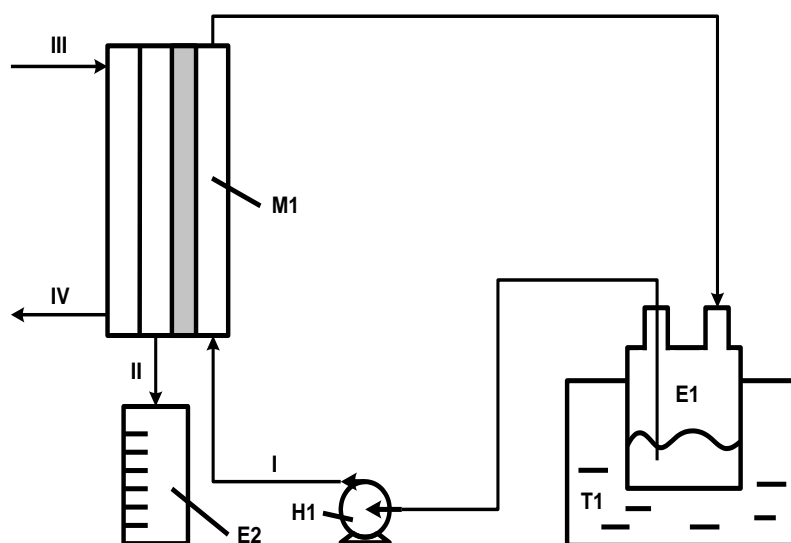


Рис. 4. Технологическая схема лабораторной мембранной установки:  
I – разделяемая смесь; II – пермеат; III, IV – охлаждающая вода на входе и выходе из мембранного блока соответственно

Охлаждение поверхности контакта в зоне пермеата достигается за счет циркуляции холодной водопроводной воды в крышке мембранного модуля M1, которая непосредственно контактирует с зоной пермеата мембранного модуля M1.

Основными характеристиками первапорационной мембраны, определяющими ее транспортные и селективные свойства при разделении жидкой смеси, являются поток и селективность. Поток  $J'_i$  имеет размерность (кг/м<sup>2</sup>ч) и рассчитывается по следующей формуле:

$$J'_i = \frac{m}{F \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса пермеата, кг;  $\tau$  – время процесса, ч;  $F$  – площадь поверхности мембраны, м<sup>2</sup>.

Селективность разделения может выражаться несколькими способами, но она всегда относится к компоненту, преимущественно проникающему через мембрану – легкопроницающему компоненту (ЛПК). Еще одним простейшим способом выражения селективных свойств мембраны в процессе первапорации является коэффициент концентрирования, равный

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i}, \quad (2)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – концентрации ЛПК соответственно в разделяемой жидкой смеси и пермеате.

Избирательность первапорационных мембран характеризуют коэффициентом селективности ( $\alpha_{ij}$ ), величина которого не зависит от способа выражения концентрации:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i}{y_j} \cdot \frac{x_j}{x_i} = \frac{y_i}{1-y_i} \cdot \frac{1-x_i}{x_i}, \quad (3)$$

где  $x_j$  и  $y_j$  – концентрации труднопроникающего компонента (ТПК) в разделяемой жидкой смеси и в пермеате.

Таким образом, величина коэффициента селективности чувствительна только к соответствующей величине концентрации ЛПК в разделяемой смеси ( $x_i$ ). При этом оба выражения для  $\alpha$  и  $\beta$  дают значения тем большие, чем меньше  $x_i$ , и этот эффект удваивается в случае  $\alpha$ .

Для сравнения эффективности первапорационного разделения смеси на различных полимерных мембранах удобно использовать обобщенный показатель – первапорационный индекс разделения (pervaporation separation index – PSI).

Ранее PSI определяли как произведение потока (или проницаемости) и селективности, теперь же PSI оценивают по следующему соотношению:

$$PSI = J \cdot l \cdot (\alpha - 1), \quad (4)$$

где  $l$  – толщина мембраны, м.

На рисунке 5 представлена графическая зависимость изменения проницаемости мембранного материала от времени эксперимента для различных углеводородов.

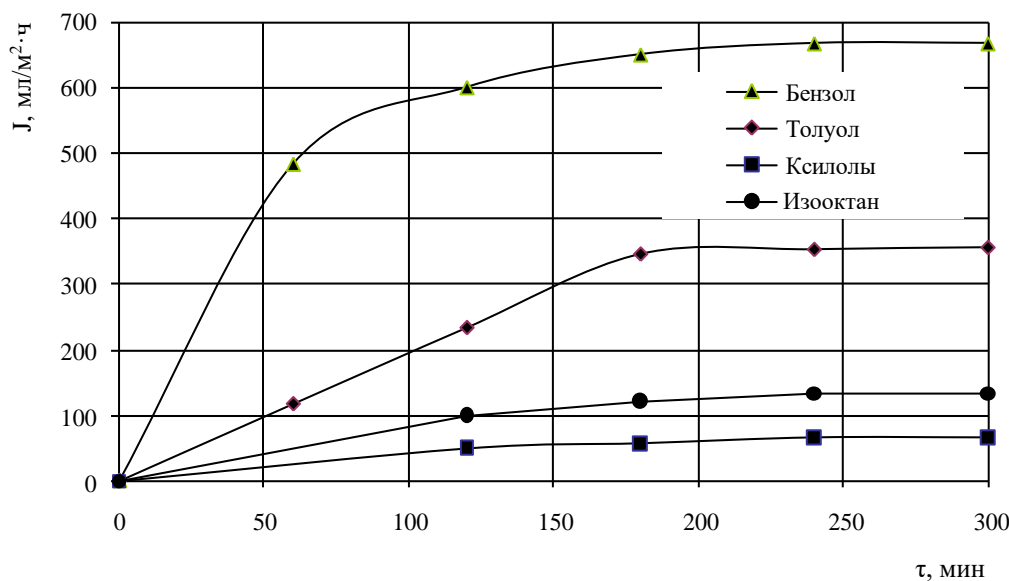


Рис. 5. Зависимость проницаемости мембраны для различных углеводородов

Как видно из приведенного графика, первые три часа работы установки характеризуются увеличением проницаемости. Через три часа проницаемость пленки принимает максимальное значение и уже не изменяется во времени. Вероятно, это связано с постепенным выходом лабораторной установки на рабочий режим. Так как мембранный модуль выполнен из металла и не имеет тепловой изоляции, происходит постепенное его нагревание за счет тепла поступающей на разделение смеси. Мембранный модуль нагревается до температуры смеси, поступающей на разделение.

Анализ результатов, полученных при исследовании проницаемости гомологических рядов алифатических углеводородов, свидетельствует, что скорость потока уменьшается с увеличением числа атомов углерода в его молекуле. Данное явление связано с увеличением ее размера. Таким образом, если возрастает растворимость, то снижается скорость диффузии.

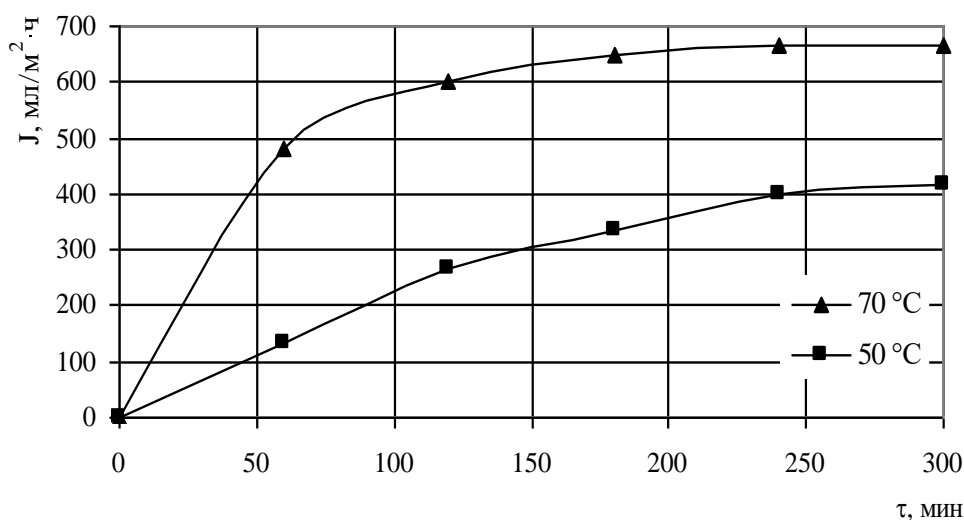
Также было установлено, что линейные молекулы демонстрируют большую скорость потока. При проведении экспериментов по определению проницаемости парафинового углеводорода декана оказалось, что в диапазоне температур от 30 до 70 °С его проницаемость равнялась нулю.

Таким образом, можно выделить следующие тенденции:

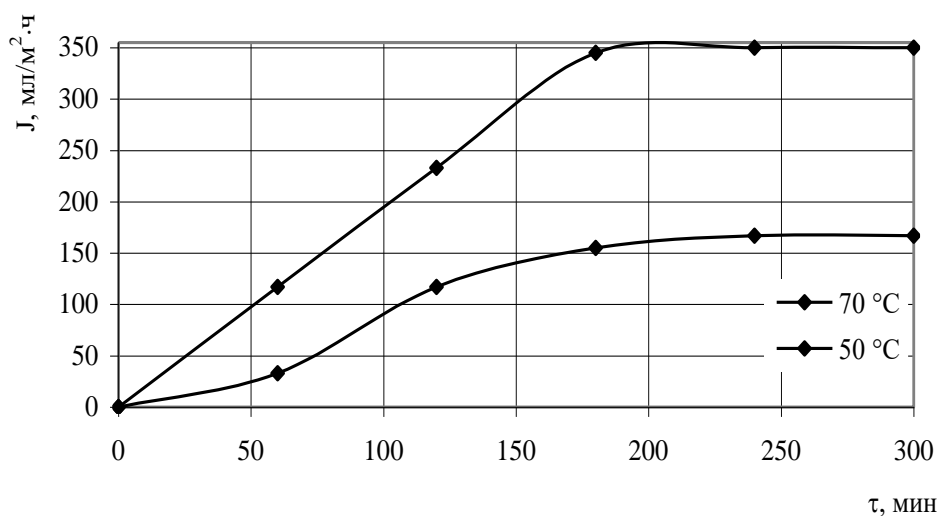
- 1) в гомологическом ряду молекулы с меньшей молекулярной массой показывают большую проницаемость;
- 2) влияние формы и размера преобладает для химически схожих молекул; однако для молекул с сильными отличиями в строении проницаемость определяется главным образом растворимостью и скоростью диффузии

Исследовалось также влияние температуры смеси на проницаемость мембраны. Для этого температурный интервал между опытами устанавливался в 20 °С. При проведении экспериментов выявлено, что снижение температуры в указанном интервале вызывало снижение проницаемости в 1,5 раза для бензола и в 2 раза для толуола. Максимальная температура эксперимента 70 °С была выбрана исходя из того, что полимерный материал начинает размягчаться при температуре порядка 80 °С, и эта же температура является температурой кипения бензола. Влияние температуры на проницаемость ксилолов не определялось, так как при температуре 70 °С ксилол обладает самой низкой проницаемостью среди ароматических углеводородов, и при уменьшении температуры его количество будет пренебрежительно мало.

На рисунке 6 представлены кинетические зависимости проницаемости материала по бензолу (а) и толуолу (б) для различных температур.



а)



б)

Рис. 6. Зависимость проницаемости мембраны от температуры:  
а – для бензола; б – для толуола

Анализ полученных графических зависимостей (см. рис. 6) показал, что с ростом температуры происходит увеличение проницаемости мембраны, причем для бензола проницаемость выше, чем для толуола, почти в два раза. Проницаемость же увеличивается также почти в два раза для каждого углеводорода.

**Заключение.** Разработана и апробирована установка по изучению мембранной проницаемости углеводородов. Показано, что мембранная проницаемость зависит от следующих факторов:

- структуры углеводородной молекулы (линейная, наличие бензольных колец, молекулярный вес, наличие изомеров);
- температуры (проницаемость растет с увеличением температуры). Рост проницаемости от температуры носит индивидуальный характер и требует самостоятельного изучения для каждого углеводорода и каждой мембраны;
- при изучении проницаемости необходимо добиваться выхода на стационарный режим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков, В.В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны / В.В. Волков // Изв. АН. Сер. хим. – 1994. – № 2. – С. 208 – 218.
2. Дытнерский, Ю.И. Испарение через мембрану как промышленный процесс разделения азеотропных водно-органических смесей / Ю.И. Дытнерский, И.Р. Быков // Химическая промышленность. – 1995. – № 8. – С. 439 – 445.
3. Шарикова, Т.Г. Возможности использования метода диффузионного испарения через мембрану для разделения водных смесей спиртов / Т.Г. Шарикова, Л.Ф. Комарова, М.В. Андрюхова // Химия растительного сырья. – 1997. – № 2. – С. 31 – 37.
4. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Кафедра мембранных технологий. Учебные пособия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.membrane.msk.ru/books/?id\\_b=3](http://www.membrane.msk.ru/books/?id_b=3). – Дата доступа: 30.08.2010.
5. Поляков, А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей / А.М. Поляков // Сер. Критические технологии. Мембраны. Ч. 1 (Обзор). – 2004. – № 4 (24).
6. Википедия. Свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki>. – Дата доступа: 07.06.2011.
7. Лист лабораторного контроля установки Л-35-11/300 ОАО «Нафтан».

Поступила 21.01.2013

#### STUDY OF THE KINETICS OF PERVAPORATION

**T. RUDZINSKAYA, W. KHALIL, E. SAFRONOVA**

*The technology of division of hydrocarbon by pervaporation, as the most power-hungry and safe in contrast with the well-known way of division of the fluid mixtures is considered. The description and features of hydrocarbon used for comparison, and the design of membran module for realization of this process are presented. Experimental data about the kinetics of pervaporation, as well as about the influence of external factors (temperature and concentrations) on the kinetics of the process is analyzed. On the basis of the carried out experimental study a technological scheme for division of hydrocarbon by the above mentioned way was created.*