

УДК 66.081.6

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ МЕТОДОМ ПЕРВАПОРАЦИИ С ПОМОЩЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН H₂Si

© 2014 г. Р. Р. Акберов, А. Р. Фазлыев*, А. В. Клинов*, А. В. Малыгин*, М. И. Фарахов, В. А. Маряхина, С. М. Кириченко

ООО «Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», г. Казань

*Казанский национальный исследовательский технологический университет

roaldakberov@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.09.2013 г.

Экспериментально исследовано первапорационное обезвоживание диэтиленгликоля с использованием керамических трубчатых мембран с гидрофильным селективным слоем из материала H₂Si. Эксперименты выполнены в диапазоне температур процесса 70–90°C, давлений в пермеатной части мембранной установки от 5 до 30 мм рт. ст. и концентраций диэтиленгликоля 93.5–99.8 мас. %. Определены зависимости площади мембранной поверхности, необходимой для обезвоживания диэтиленгликоля в заданном диапазоне концентраций, от производительности, температуры процесса и вакуума.

Ключевые слова: первапорационное обезвоживание диэтиленгликоля, первапорация, керамические мембраны H₂Si, гибридный материал, мембранные процессы, мембранная технология.

DOI: 10.7868/S0040357114030014

ВВЕДЕНИЕ

Применение в промышленных технологиях мембранных процессов, как в сочетании с традиционными процессами (дистилляцией, абсорбцией и т.д.), так и путем их полной замены, позволяет получить значительный экономический эффект. Одним из перспективных видов мембранных процессов является процесс первапорации. Известно, что широко используемые в промышленных технологиях различные виды дистилляции являются достаточно энергоемкими. Использование же процесса первапорации, например, для обезвоживания органических растворителей позволяет добиться экономии энергии до 60% по сравнению с процессами дистилляции или адсорбции [1, 2]. Существуют примеры успешного промышленного применения первапорационных установок для осушки этанола, изопропанола, *n*-бутанола, тетрагидрофурана, ацетонитрила и др. с помощью гидрофильных мембран, для выделения из воды фенола, этанола и др. с использованием гидрофобных мембран и разделения компонентов органических смесей при помощи органоселективных мембран [1].

В мембранной технологии существует проблема долговечности используемых мембран при работе в условиях высоких температур, агрессивной рабочей среды и т.д. Одним из вариантов ее реше-

ния является применение керамических мембран. Устойчивость данных мембран к среде и условиям процесса определяется материалом селективного слоя, наносимого на подложку. Наиболее перспективными в этом отношении являются мембраны с селективным слоем из гибридного кварца [3, 4]. Данные мембраны показали высокую стабильность на протяжении нескольких лет непрерывной работы. Наиболее продолжительное испытание, длившееся три года, было выполнено в процессе обезвоживания смеси *n*-бутанол/вода при температуре 150°C [5]. На протяжении всего периода испытания поток пермеата и селективность мембраны держались практически на неизменном уровне. При краткосрочном воздействии высоких температур эти мембраны показали гидротермальную устойчивость до 190°C. Кроме того, мембраны с селективным слоем из гибридного кварца продемонстрировали химическую стойкость по отношению к различным агрессивным органическим растворителям при изменении pH до 2 [3].

В данной работе использовалась мембрана с селективным слоем из гибридного кварца «H₂Si» (компания «Perivatech»), разработанная в Энергетическом исследовательском центре Нидерландов (Energy Research Centre of the Netherlands) при содействии Университета Амстердама и Универ-

ситета Твенте [5]. В этом органо-неорганическом гибридном материале неорганическая часть придает материалу гидрофильность и механическую прочность, а органическая часть – гидротермальную устойчивость и повышенную вязкость [4, 6].

В работе исследуется процесс обезвоживания диэтиленгликоля (ДЭГ). В настоящее время известно небольшое число данных, полученных при использовании мембранных процессов для обезвоживания ДЭГ. Например, недавно вышла статья о результатах подобных исследований на полимерных мембранах из полых волокон [7]. В промышленности процесс обезвоживания ДЭГ используется, например, для регенерации насыщенного раствора ДЭГ на установках комплексной подготовки газа на газовых месторождениях. Степень насыщения раствора ДЭГ водой при абсорбции не превышает 2.5 мас. %, хотя на северных месторождениях России технически достижима степень насыщения до 6 мас. % [8]. Десорбция при атмосферном давлении позволяет получить концентрацию регенерированного раствора ДЭГ до 97.5 мас. %. При вакуумной десорбции достигается концентрация ДЭГ до 99.3 мас. %; с подачей отпарного газа (осушенного природного газа) в испаритель – 99.5 мас. %, в низ десорбера – 99.8 мас. % [9]. Получение более высоких концентраций ДЭГ ограничено температурой термического разложения ДЭГ при 164.4°C. В настоящей работе преследовалась цель на основании экспериментального изучения первапорационного обезвоживания ДЭГ оценить эффективность работы установки на керамических мембранах “HybSi”, их механическую прочность, термостойкость и химическую стойкость. Экспериментальные исследования проводились в диапазоне концентраций 93.5–99.8 мас. %, имеющем практическое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной первапорационной установки приведена на рис. 1 [10]. Установка состоит из сырьевой (ретантной) и пермеатной частей, которые разделены мембранным модулем. В сырьевой части происходит циркуляция сырья между сырьевой емкостью 1 и мембранным модулем 3 через линии 1 и 2 при помощи вихревого насоса 2. В мембранном модуле 3 находятся четыре последовательно соединенные трубчатые керамические мембраны, имеющие размеры: длина – 500 мм; внутренний диаметр – 7 мм; наружный диаметр – 10 мм; общая площадь мембранной поверхности – 0.04 м². Селективный слой толщиной ~200 нм и размерами пор не более 1 нм из материала “HybSi” нанесен на внутренние поверхности трубок. Между селективным слоем и керамиче-

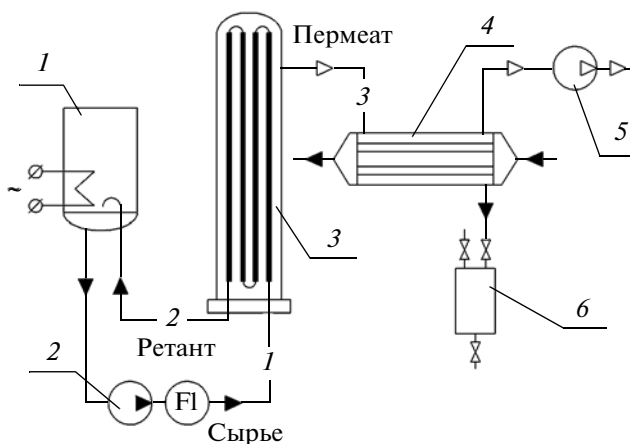


Рис. 1. Схема экспериментальной первапорационной установки: 1 – сырьевая емкость; 2 – сырьевой насос; 3 – мембранный модуль; 4 – конденсатор; 5 – вакуумный насос; 6 – сосуд-сборник пермеата.

ской пористой подложкой расположен промежуточный слой из аморфного кварца, имеющий толщину ~2000 нм и размеры пор ~4 нм. Селективность и поток пермеата определяются материалом селективного слоя мембраны. По данным от производителя селективность мембран может находиться в диапазоне 321–1125, для потока пермеата – 1.2 кг/(м² ч) при обезвоживании 95%-го раствора изопропанола при температуре процесса 70°C и вакууме 10 мм рт. ст. Сырье в мембране перемещается с линейной скоростью не ниже 2.5 м/с (что позволяет в случае ДЭГ поддерживать критерий Рейнольдса $Re \geq 5000$) для уменьшения концентрационной поляризации [11, 12]. Пары пермеата выводятся в межтрубное пространство мембранного модуля 3, находящееся под вакуумом, создаваемым при помощи вакуумного насоса мембранного типа 5. Из мембранного модуля 3 пары пермеата движутся по линии 3 в кожухотрубчатый конденсатор 4, где конденсируются и стекают в сосуд-сборник 6. Хладагентом для конденсатора является вода, охлаждаемая до температуры +5°C криостатом “КРИО–ВТ–05–02”.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Модельная смесь ДЭГ/вода готовится из деминерализованной воды, получаемой на установке “Osmodemi 12” (удельная электропроводность 5 мкСм/см), и ДЭГ марки А ГОСТ 10136–77, обладающего следующими физико-химическими свойствами: плотность при 20°C – 1116–1117 кг/м³; число омыления – менее 0.1 мг КОН на 1 г продукта; массовая концентрация ДЭГ – более 99.5%, воды – менее 0.05%, органических примесей – менее 0.4%, включая этилен-

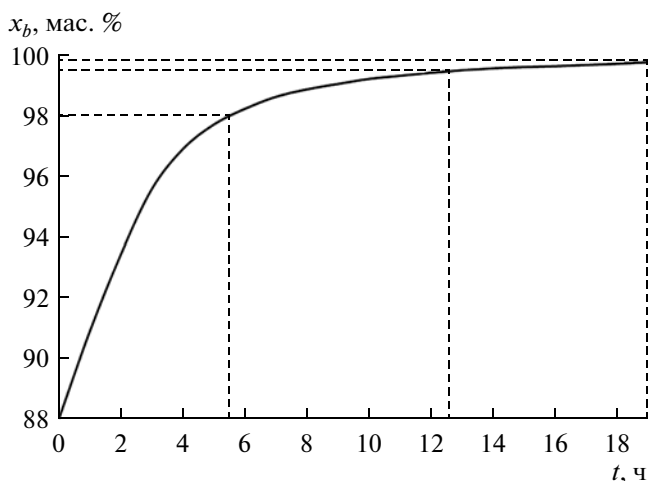


Рис. 2. Кривая укрепления ДЭГ от 88 до 99.8 мас. % для температуры процесса 90°C и давления в пермеатной части установки 20 мм рт. ст.

гликоль — до 0.15%, и кислот в пересчете на уксусную — менее 0.005%. Исходная смесь заливается в сырьевую емкость 1 в количестве 1.5 кг; предварительно сырьевая часть установки продувается азотом для уменьшения концентрации кислорода (рис. 1). Далее установка выводится на заданный режим по температуре и скорости движения сырья внутри мембраны. После достижения заданных показателей в межтрубном пространстве мембранного модуля 3 создается вакуум. Адаптация мембраны к температуре, составу сырья и вакууму происходит менее чем за час работы установки (что также подтверждается исследованием в работе [13]). Во время эксперимента температура сырья в сырьевой емкости 1 и глубина вакуума в межтрубном пространстве мембранного модуля 3 поддерживаются постоянными.

В ходе эксперимента отбор проб пермеата и ретанта производится с интервалом 60 мин, каждая проба взвешивается на весах AJ–1200CE (погрешность ±0.01 г) для составления материального баланса по итогам эксперимента. Весь сконденсированный пермеат, попавший в сосуд-сборник 6, сливается в емкость. Часть пробы анализируется на рефрактометре Аббе “ИРФ–454Б2М”, термостабируемом при 20°C. По измеренному коэффициенту преломления вычисляется содержание ДЭГ в пробе с использованием кусочно-полиномиальной зависимости, построенной по экспериментальным данным [14]. Ретант для анализа отбирается через пробоотборник на линии 2 в вials объемом 1.5 мл и также анализируется на рефрактометре для определения состава. По окончании эксперимента остатки из сырьевой и пермеатной частей установки сливаются под давлением азота в сборные емкости. Остатки взвешиваются, полу-

ченные значения суммируются с массой отобраных проб и по итогам эксперимента составляется материальный баланс. Во всех экспериментах расхождение с исходным количеством сырья не превышало 3%, что с учетом объема всей установки можно считать удовлетворительным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Основными характеристиками первапорационной мембраны являются поток пермеата через мембрану

$$J = \frac{m_p}{A_m \Delta t} \quad (1)$$

и селективность

$$\alpha = \frac{y_a/y_b}{x_a/x_b}, \quad (2)$$

где m_p — масса пермеата [кг], собранная за промежуток времени Δt [ч], A_m — площадь мембранной поверхности [м²], x_a и x_b — массовые концентрации компонентов a и b в ретанте, соответственно, y_a и y_b — массовые концентрации компонентов a и b в пермеате, соответственно (компонент a — вода, компонент b — ДЭГ).

На рис. 2 приведена кривая изменения концентрации ДЭГ в сырье от времени при обезвоживании от 88 до 99.8 мас. % при температуре 90°C и давлении в пермеатной части установки 20 мм рт. ст. Как видно, повышение концентрации ДЭГ от 88 до 98 мас. % происходит приблизительно за 5.5 ч, что составляет только ~30% времени эксперимента. Остальные 70% времени приходится на укрепление ДЭГ на остальные 1.8 мас. %, из которых приблизительно половина времени приходится на повышение концентрации ДЭГ от 99.5 до 99.8 мас. %.

Концентрация ДЭГ в пермеате на протяжении всего эксперимента не превышала 1 мас. % вследствие высокой селективности мембран H₂Si к разделению смеси ДЭГ/вода. Следовательно, на основании выражения (2) селективность менялась от 1500 (при концентрации воды в ретанте 6.5 мас. %) до 20000 (при концентрации воды в ретанте 0.5 мас. %). Ввиду высоких значений селективности мембран к разделению смеси ДЭГ/вода исследований изменений селективности мембран с изменением условий процесса не проводилось.

На рис. 3 представлены величины потока пермеата через мембрану в зависимости от концентрации воды в сырьевом потоке и его температуры, которые оценивались по выражению (1).

Из графика, приведенного на рисунке, нетрудно убедиться, что увеличение температуры сырьевого потока приводит к увеличению потока пер-

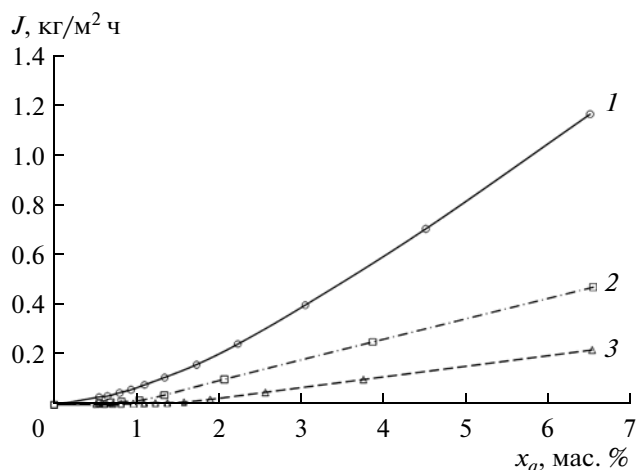


Рис. 3. Поток пермеата при давлении 20 мм рт. ст. и температуре процесса 90 (1), 80 (2) и 70°C (3); линии — аппроксимация, точки — экспериментальные данные.

меата, что может быть связано с возрастанием давления насыщенных паров воды, увеличением коэффициента диффузии в мембране, изменением эффектов адсорбции.

Поток пермеата через мембрану можно записать с помощью закона Фика:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z} \approx D \frac{C_f}{\delta}, \quad (3)$$

где D — эффективный коэффициент диффузии воды [$\text{м}^2/\text{с}$], который учитывает диффузию воды в мембране и явления адсорбции и обычно называется коэффициентом проникновения [15], C_f — объемно-массовая концентрация воды в сырьевом потоке, [$\text{кг}/\text{м}^3$], δ — толщина селективного слоя [м]. Последнее равенство в (3) получено на основе допущения о линейном понижении концентрации воды поперек селективного слоя мембраны, а также того факта, что величина плотности пара воды на 2–3 порядка меньше значения C_f . Зная величину потока, по выражению (3) несложно определить значения коэффициентов проникновения. Результаты таких расчетов представлены на рис. 4, откуда видно, что коэффициент проникновения на четыре порядка меньше значения коэффициента диффузии воды в ДЭГ [16].

Важной характеристикой для расчета мембранных установок является значение площади поверхности мембраны в зависимости от требуемой степени разделения и производительности. В предположении, что сырьевой поток движется внутри мембранной трубки в режиме идеального вытеснения и через мембрану проходит только водный компонент смеси (мембрана с бесконеч-

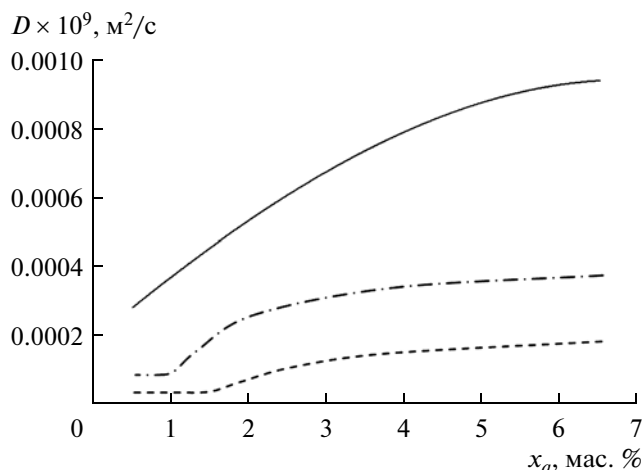


Рис. 4. Коэффициенты проникновения воды при давлении 20 мм рт. ст. и температуре процесса 90 (сплошная линия), 80 (штрихпунктирная линия) и 70°C (штриховая линия).

ной селективностью) можно записать для малого объема внутри трубки соотношение

$$GdX = -J(X)dA, \quad (4)$$

где G — массовый расход сырьевого потока [$\text{кг}/\text{ч}$], X — массовая доля воды в ретанте. Интегрируя выражение (5), получим следующую связь:

$$\int_{X_{\text{final}}}^{X_{\text{start}}} \frac{dX}{J(X)} = \frac{A_m}{G}. \quad (5)$$

На рис. 5 представлены рассчитанные по выражению (5) значения приведенной площади поверхности мембраны в зависимости от конечной массовой доли воды в ретанте X_{final} , при начальной массовой доле $X_{\text{start}} = 0.065$, для трех температур.

Результаты, представленные на рис. 3–5, говорят о значительной зависимости эффективности процесса первапорации смеси ДЭГ/вода на керамических мембранах “HybSi” от температуры. Так, для достижения одной и той же концентрации в ретанте изменение температуры процесса с 90 до 70°C может приводить к увеличению необходимой поверхности мембраны на порядок и, следовательно, к существенному увеличению стоимости первапорационной установки. По нашим оценкам, энергосбережение, получаемое при уменьшении температуры процесса ниже 90°C, не в состоянии скомпенсировать затраты на приобретение дополнительной площади мембранной поверхности. В количественном выражении, для достижения концентрации ДЭГ в ретанте 99.5 мас. %, скорость повышения требуемой площади мембранной поверхности с понижением температуры процесса от 90 до 80°C составляет 0.062 $\text{м}^2/\text{°C}$ для производительности установки 1 $\text{кг}/\text{ч}$. При понижении

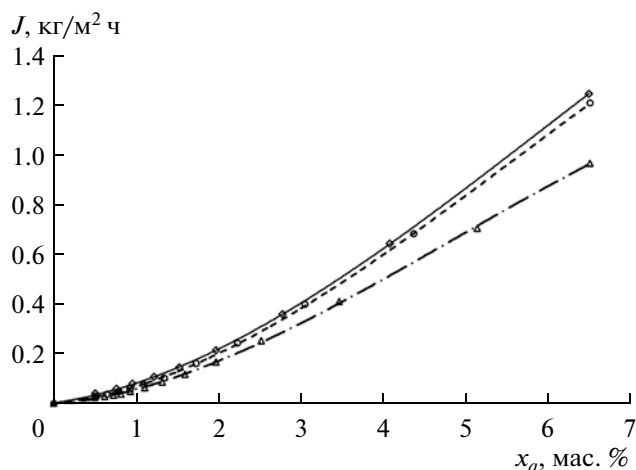


Рис. 6. Поток пермеата при температуре процесса 90°C и давлении в пермеатной части 5 (сплошная линия), 20 (штриховая линия) и 30 мм рт. ст. (штрихпунктирная линия). Точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимация.

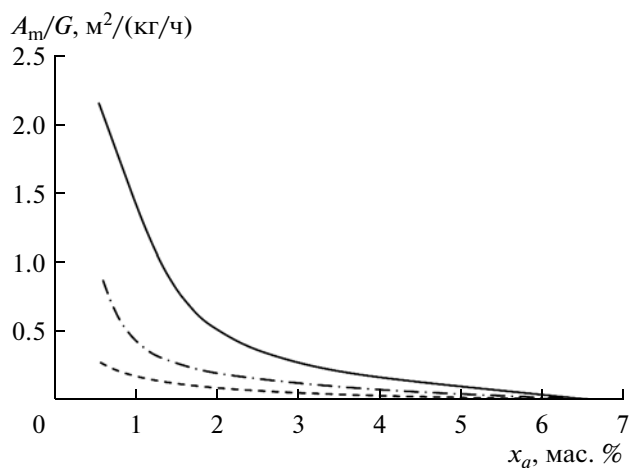


Рис. 5. Приведенная площадь поверхности мембраны для давления 20 мм рт. ст. и температуры процесса 90°C (штриховая линия), 80°C (штрихпунктирная линия) и 70°C (сплошная линия).

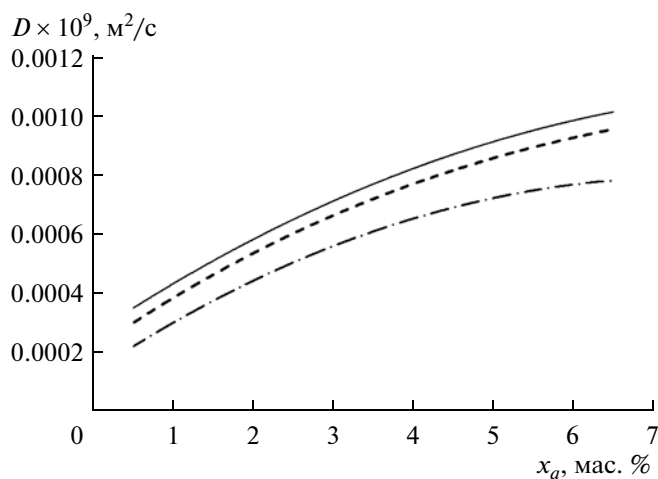


Рис. 7. Коэффициент проникновения воды при температуре процесса 90°C и давлении в пермеатной части 5 (сплошная линия), 20 (штриховая линия) и 30 мм рт. ст. (штрихпунктирная линия).

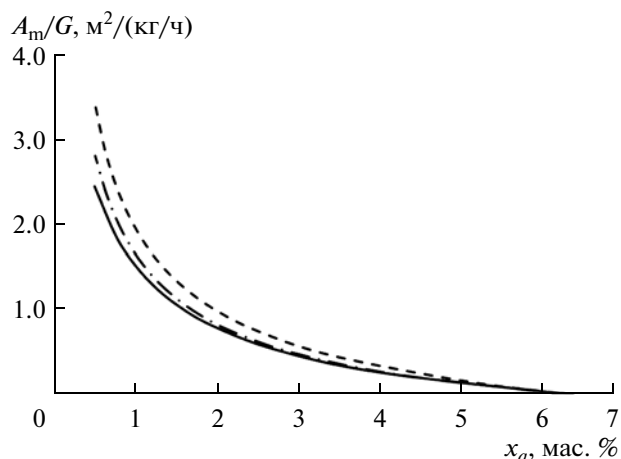


Рис. 8. Приведенная площадь поверхности мембраны для температуры процесса 90°C и давления в пермеатной части 5 (сплошная линия), 20 (штрихпунктирная линия) и 30 мм рт. ст. (штриховая линия).

температуры процесса от 80 до 70°C скорость возрастает ориентировочно вдвое. Следует отметить, что при температурах ниже 70°C перапарация не идет (неощутима на площади мембранной поверхности 0.04 м^2). Также отметим, что температура процесса в наших экспериментах ограничена сверху значением 90°C вследствие риска термического разложения ДЭГ в сырьевой емкости в точках подогрева сырья, где локальная температура сырья достигает $\sim 163^{\circ}\text{C}$ при повышении температуры процесса от 90 до 100°C и выше. Это ограничение относится только к описываемому

здесь исследованию и может быть снято при проектировании полномасштабной перапарационной установки в будущем (мембраны HubsI термостойки до 150°C , краткосрочно — до 190°C).

На рис. 6–8 приводятся результаты, демонстрирующие влияние величины давления в пермеатной части установки на поток пермеата, коэффициент проникновения и площадь поверхности мембраны (по выражению (5)).

Как видно из этих рисунков, понижение давления в пермеатной части установки приводит к увеличению потока пермеата. Однако изменение

величины потока, а также коэффициента проницания (рис. 7) оказывается не столь сильным, как при варьировании температуры процесса. Кроме того, видно, что изменение величины потока и коэффициента проницания при изменении давления уменьшается с понижением давления. Например, при переходе от 20 к 5 мм рт. ст. поток практически не изменяется, что говорит о существовании некоторого предела, понижение давления ниже которого будет нецелесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показало, что керамические мембраны “HybSi” дают положительный эффект при обезвоживании смеси ДЭГ/вода. Преимуществами керамических мембран “HybSi” над полимерными мембранами являются механическая прочность, необходимая в условиях возможного контакта с твердыми частицами, способными присутствовать в насыщенном ДЭГ, термостойкость и химическая стойкость, необходимая в случае температурных колебаний и присутствия в насыщенном растворе ДЭГ химических примесей.

На основании проведенного экспериментального исследования первапорационного обезвоживания ДЭГ до 99.5 мас. % можно заключить, что близкими оптимальным условиям работы первапорационной установки на мембране “HybSi” являются условия: вакуум в пермеатной части установки – 20 мм рт. ст., температура – 90°C.

Первапорационная технология с применением керамических мембран с гидрофильным селективным слоем из материала “HybSi” может послужить альтернативой традиционным технологиям: вакуумной десорбции и десорбции с отпарным газом, применяемым сегодня для глубокой регенерации ДЭГ. Результаты исследования могут быть использованы для проектирования промышленной первапорационной установки для обезвоживания ДЭГ, а также для построения теоретических моделей разделения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_m – площадь поверхности мембраны, м²;
 C – объемно-массовая концентрация воды, кг/м³;
 D – коэффициент проницания, м²/с;
 G – массовый расход сырья, кг/ч;
 J – поток пермеата через мембраны, кг/(м² ч);
 m_p – масса отбираемого пермеата, кг;
 T – температура процесса, °C;
 t – время, ч;
 t_{deh} – время, необходимое для обезвоживания, ч;
 Δt – интервал времени между отборами проб, ч;

X – концентрация воды в ретанте (в сырье), мас. д.;
 x – массовая концентрация компонента в ретанте (в сырье), мас. %;
 y – массовая концентрация компонента в пермеате, мас. %;
 z – координата в нормальном направлении к мембране, м;
 α – селективность;
 δ – толщина селективного слоя, м.

ИНДЕКСЫ

a, b – компоненты бинарной смеси (a – вода; b – ДЭГ);
 deh – обезвоживание;
 f – сырье;
 m – мембрана;
 p – пермеат;
 start, final – начальное и конечное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jonquières A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B.* Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206. P. 87.
2. *Myasnikov S.K., Uteshinsky A.D., Kulov N.N.* Hybrid of pervaporation and condensation–distillation crystallization: a new combined separation technology // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2003. V. 37. № 6. P. 527. [*Мясников С.К., Утешинский А.Д., Кулов Н.Н.* Новый комбинированный процесс разделения – гибридный первапорации с конденсационно-дистилляционной кристаллизацией // *Теорет. основы хим. технологии.* 2003. Т. 37. № 6. С. 563.]
3. *Castricum H.L., Kreiter R., van Veen H.M., Blank D.H.A., Vente J.F., ten Elshof J.E.* High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability // *J. Membr. Sci.* 2008. V. 324. P. 111.
4. *Castricum H.L., Sah A., Kreiter R., Blank D.H.A., Vente J.F., ten Elshof J.E.* Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links // *Chem. Commun.* 2008. V. 9. P. 1103.
5. *van Veen H.M., Rietkerk M.D.A., Shanahan D.P., van Tuel M.M.A., Kreiter R., Castricum H.L., ten Elshof J.E., Vente J.F.* Pushing membrane stability boundaries with HybSi pervaporation membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 380. P. 124.
6. *Agirre I., Güemez M.B., van Veen H.M., Motelica A., Vente J.F., Arias P.L.* Acetalization reaction of ethanol with butyraldehyde coupled with pervaporation, semi-batch pervaporation studies and resistance of HybSi membranes to catalyst impacts // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 371. P. 179.
7. *Yim D.W., Kong S.-H.* Pervaporative dehydration of diethylene glycol through a hollow fiber membrane // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. P. 499.

8. *Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А.* Технология обработки газа и конденсата. М.: Недра, 1999.
9. *Жданова Н.В., Халиф А.Л.* Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984.
10. *Фарахов М.И., Клинов А.В., Велтерон Ф.М., Маряхина В.А., Акберов Р.Р., Маряхин Н.Н., Малыгин А.В., Фазлыев А.Р.* Экспериментальная установка для изучения процесса первапорации на керамических мембранах HybSi // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. № 11. С. 166.
11. *Nagy E.* Coupled effect of the membrane properties and concentration polarization in pervaporation: Unified mass transport model // Sep. Purif. Technol. 2010. V. 64. P. 194.
12. *Vane L.M., Alvarez F.R., Giroux E.L.* Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. P. 233.
13. *Mah S.-K., Chai S.-P., Wu T.Y.* Dehydration of glycerin solution using pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes // J. Membr. Sci. 2014. V. 450. P. 440.
14. *Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976.
15. *Hwang S.-T., Kammermeyer K.* Membranes in Separations. New York: John Wiley & Sons, 1975. [*Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.]
16. *Wang M.-H., Soriano A.N., Caparanga A.R., Li M.-H.* Mutual diffusion coefficients of aqueous solutions of some glycols // Fluid Phase Equilib. 2009. V. 285. P. 44.