Journal of Membrane Science 524 (2017) 321-333

Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi

Alexander V. Klinov [a], Roald R. Akberov [b, c, *], Azat R. Fazlyev [a, b], Mansur I. Farakhov [a, b]

doi: 10.1016/j.memsci.2016.11.057

Перевод на русский язык:

Экспериментальное исследование и моделирование с использованием концепции «растворение-диффузия» процесса первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола керамическими мембранами HybSi

Александр В. Клинов [a], Роальд Р. Акберов [b, c, *], Азат Р. Фазлыев [a, b], Мансур И. Фарахов [a, b]

[a] *ФГБОУ ВПО "Казанский национальный исследовательский технологический университет", кафедра процессов и аппаратов химической технологии, 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68*

[b] *ООО "Инженерно-внедренческий центр "Инжехим", 420049, Россия, г. Казань, ул. Шаляпина, д. 14/83*

[c] *НИЛ «Перспективные системы ориентации, навигации, связи» Института Физики, Казанский Федеральный Университет, ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия*

roaldakberov@yahoo.com

Ключевые слова: первапорация, мембрана HybSi, этанол, изопропанол, растворение-диффузия

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты экспериментального исследования первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола мембранами HybSi в диапазоне концентраций органического компонента в сырье от ~50 до ~99 мас.% при температурах сырья 60, 70 и 80°C и давлении пермеата 5 и 20 мм рт. ст. Результаты измерений показывают немонотонный характер зависимости коэффициента разделения от концентрации воды в сырье с максимумом коэффициента разделения, достигаемом при концентрации воды в сырье в несколько процентов как для обезвоживания этанола, так и для обезвоживания изопропанола. Значения полного потока и коэффициента разделения оказываются выше для обезвоживания изопропанола по сравнению с обезвоживанием этанола. Результаты экспериментального исследования сопоставлены с аналогичными результатами других авторов для обезвоживания этанола и изопропанола при помощи первапорационных мембран с селективным слоем на основе оксида кремния и цеолитов. На основе концепции «растворение-диффузия» разработана математическая модель процесса первапорации, содержащая три параметра, два из которых являются коэффициентами проницания чистых компонентов, а третий определяет «долю активных пор». Использование модели позволяет существенно сократить количество первапорационных экспериментов для проектирования первапорационной установки, а также определить оптимальные условия проведения процесса. Результаты расчетов по модели сопоставлены с результатами описанного в данной работе экспериментального исследования по первапорационному обезвоживанию этанола и изопропанола мембранами HybSi, а также с экспериментальными результатами других авторов по первапорационному

обезвоживанию глицерина мембранами HybSi и первапорационному обезвоживанию этанола мембранами на основе цеолита NaA. Результаты расчетов по модели удовлетворительно совпадают с экспериментами. При помощи модели определена оптимальная толщина селективного слоя мембран HybSi.

1. Введение

Этанол и изопропанол являются важными органическими растворителями, которые также могут использоваться в промышленности для большого числа других разнообразных приложений. При применении этих спиртов в качестве добавки к бензину (для повышения его октанового числа), антифризам, антиобледенительным жидкостям, дезинфицирующим и косметическим средствам, растворам для офсетной печати, а также для некоторых других приложений необходимо получение абсолютированного этанола и изопропанола с содержанием воды в спирте не более десятых долей процента. Однако вследствие образования азеотропа с водой (для смеси этанол/вода – при концентрации спирта в растворе ~96 мас.%, а для смеси изопропанол/вода – при концентрации спирта в растворе ~88 мас.% при атмосферном давлении), полное удаление воды из этих спиртов невозможно традиционной ректификацией, за счет чего усложняется аппаратурное оформление ректификационного процесса, требующего введения азеотропного агента в ректификационную колонну (бензола, фенола, циклогексана и др.) или создания в ней вакуума. В первом случае также необходимо предусмотреть последующее выделение из абсолютированного спирта азеотропного агента с целью снижения его токсичности. Как правило, проведение ректификационного процесса связано со значительными энергозатратами.

В промышленности в качестве альтернативы традиционным ректификационным процессам в последние несколько десятилетий активно начали использоваться первапорационные мембранные технологии. Согласно литературным данным [1], затраты энергии на проведение процесса первапорации могут быть до 60% ниже затрат энергии на проведение процесса ректификации для обезвоживания органических растворителей. Несмотря на раннее открытие явления первапорации (на рубеже 19-20 веков), первое промышленное применение явления первапорации произошло только в 1982 году, когда компания GFT внедрила первые пилотные установки (на полимерных мембранах с селективным слоем на основе пиливинилового спирта) для осушки этанола в Бразилии, доказав конкурентоспособность первапорации по отношению к азеотропной ректификации. Одним из последних перспективных материалов для создания селективного слоя асимметричных первапорационных мембран для решения задач обезвоживания является материал HybSi, разработанный в Энергетическом Исследовательском Центре Нидерландов (ECN) [2,3]. Керамические трубчатые мембраны с селективным слоем из материала HybSi далее по тексту будут называться мембранами HybSi. При испытаниях мембраны HybSi показали исключительную термическую стойкость (до 150°C при долгосрочной работе и до 190°C при краткосрочной работе) и химическую стойкость (2<pH<8) [2]. Долгосрочные испытания данных мембран по первапорационному обезвоживанию смеси н-бутанол/вода (95/5 мас.%) проводились в ECN в течение трех лет непрерывной работы, в течение которых мембраны HybSi сохраняли значения коэффициента разделения, практически, на неизменном уровне, хотя значения полного потока пермеата несколько снижались [3]. Вследствие таких превосходных показателей интерес к мембранам HybSi неуклонно растет [4–6].

В данной работе в качестве спиртов для обезвоживания были выбраны этанол и изопропанол вследствие большой промышленной значимости этих спиртов, а в качестве исследуемых мембран трубчатые керамические мембраны с селективным слоем из материала HybSi, наносимым на внутреннюю поверхность трубок (производства компании Pervatech BV, Нидерланды), вследствие перспективности мембран данного

типа. Измеренные зависимости потока пермеата и коэффициента разделения от концентрации воды в смесях, а также другие зависимости могут быть использованы для проектирования пилотных первапорационных установок на мембранах HybSi для промышленной осушки этанола и изопропанола.

Вследствие необходимости проведения большого количества первапорационных экспериментов для получения всех данных, необходимых для проектирования первапорационной установки (при нескольких значениях температуры сырья, давления пермеата, концентрации воды в сырье, скорости рециркуляции сырья по контуру), необходимо провести поиск возможностей по замене определенной части экспериментов расчетными данными. В связи с этим в данной работе разработана математическая модель процесса первапорации, основанная на применении концепции «растворение-диффузия». Подход «растворение-диффузия» был первоначально сформулирован в 19 веке для описания процесса прохождения газов через каучуковые пленки [7]. В последствии данный подход применялся также для обратного осмоса, диализа, паровой пермеации и первапорации. Для его применения в области первапорации имеется ряд опубликованных работ, в которых результаты расчета по модели «растворение-диффузия» сопоставлялись с экспериментальными данными [8–18]. Вполне приемлемое совпадение результатов расчета с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о применимости концепции «растворение-диффузия» для моделирования процесса первапорации. В связи с этим, в данной работе также применяется подход «растворение-диффузия» для описания первапорационного процесса. При разработке модели введен новый параметр, называемый «долей активных пор», при помощи которого удалось получить удовлетворительное согласование расчетов с экспериментами. Результаты расчета по разработанной модели сопоставляются с нашими экспериментами по первапорационному обезвоживанию смесей этанол/вода и изопропанол/вода мембранами HybSi, а также с экспериментами других авторов по первапорационному обезвоживанию смеси глицерин/вода мембранами HybSi из работы [4] и по первапорационному обезвоживанию смеси этанол/вода мембранами на основе цеолита NaA из работы [19]. Модель позволила определить оптимальную толщину селективного слоя мембран HybSi. На основе результатов проведенного исследования можно сделать вывод о применимости данной модели для оценки сепарационных свойств уже существующих мембран при использовании минимального количества экспериментальной информации.

2. Экспериментальная часть

2.1. Керамические мембраны HybSi

Более подробное описание данных мембран можно найти в предыдущих работах [2,3,5,6]. Вкратце, материал селективного слоя под названием HybSi был разработан в ECN и представляет собой органо-неорганический гибридный материал с неорганической основой из диоксида кремния, в пространственную структуру которого вшиты органические фрагменты для повышения гидротермальной устойчивости этих мембран. Неорганическая часть придает материалу гидрофильность (краевой угол смачивания ~70º) и механическую прочность, а органическая часть – гидротермальную устойчивость и повышенную вязкость, за счет чего существенно понижается скорость распространения нанотрещин в материале и, следовательно, повышается его долговечность. Данные мембраны термически устойчивы до температуры ~150°C (а краткосрочно – до температуры ~190°C), и химически стойки при 2<pH<8 [2]. Тестирование этих мембран на долговечность проводилось в ECN в течение трех лет непрерывной работы по обезвоживанию смеси н-бутанола/вода (95/5 мас.%) при температуре 150°C. В течение всего периода испытаний коэффициент разделения мембран оставался практически на неизменном уровне [3].

В данном исследовании были использованы четыре трубчатые керамические мембраны HybSi (компании Pervatech BV, Нидерланды), имеющие размеры: длина – 500 мм, внутренний диаметр – 7 мм и наружный диаметр – 10 мм; общая площадь мембранной поверхности – 0.04 м^2. Селективный слой толщиной ~200 нм и размерами пор не более 1 нм из материала HybSi нанесен на внутренние поверхности трубок с использованием золь-гель технологии. Между селективным слоем и керамической пористой подложкой из α-Al_2O_3 расположен промежуточный слой из аморфного диоксида кремния, имеющий толщину ~2000 нм и размеры пор ~4 нм. Внутри мембранного модуля четыре трубчатые мембраны соединены последовательно. Жидкое сырье перемещается внутри трубок, а пары пермеата выводятся наружу в пространство корпуса мембранного модуля, находящееся под вакуумом. Отметим, что использованные в данном исследовании мембраны отличаются от мембран, использованных в наших предыдущих исследованиях [5,6]. Касательно мембран HybSi, использованных другими авторами для обезвоживания глицерина [4], известно, что мембраны были приобретены у того же самого производителя мембран (Pervatech BV, Нидерланды). Размеры, формы, количества и взаимные расположения трубчатых мембран HybSi, использованных в работе [4] и нашей работе, совпадают.

Что касается цеолитовых мембран из работы [19], авторы использовали одну трубчатую мембрану с размерами: длина – 400 мм, внутренний диаметр – 5.8 мм, наружный диаметр – 7.3 мм. На наружную поверхность пористой трубки из α-Al_2O_3 (средний диаметр пор 0.12 мкм) нанесен селективный слой из цеолита NaA методом вторичного роста с размерами частиц затравки 0.15 мкм. Толщина селективного слоя – несколько микрометров. Отметим, что в отличие от использованных нами и авторами работы [4] мембран HybSi, трубчатые мембраны из работы [19] покрыты селективным слоем снаружи, а не изнутри, что означает, что сырьевая смесь движется в кольцевом канале вдоль наружной поверхности трубки, а вакуум применяется внутри трубки.

2.2. Экспериментальная первапорационная установка

Ввиду того, что схема использованной в данном исследовании экспериментальной первапорационной установки существенно отличается от схемы, использованной нами ранее [5,6], мы приведем здесь подробное описание этой новой установки. Схема установки приведена на рис. 1.

Установка состоит из сырьевой (ретантной) и вакуумной (пермеатной) части. В сырьевой части происходит циркуляция сырья между сырьевой емкостью *1* и мембранным модулем *3* через линии *1* и *2* при помощи вихревого сырьевого насоса *2*. Давление внутри контура близко к атмосферному. На стенке сырьевой емкости зафиксирован термокабель для поддержания заданной температуры процесса. В мембранном модуле *3*, содержащем четыре трубчатые керамические мембраны HybSi, происходит сам процесс первапорации.

Сырье перемещается последовательно внутри трубчатых мембран от одной мембраны к другой со скоростью, предотвращающей концентрационную поляризацию (более 2 м/с). Пары пермеата выводятся из всех четырех трубчатых мембран наружу в пространство корпуса мембранного модуля, находящееся под вакуумом. Вакуум создается при помощи вакуумного насоса мембранного типа *5*. Из корпуса мембранного модуля пары пермеата движутся по линии *3*, попадая в кожухотрубчатый теплообменник (конденсатор) *4*, где происходит охлаждение и последующая конденсация паров пермеата. Хладагентом для конденсатора является водопроводная вода. Несконденсировавшиеся пары пермеата по линии *4* попадают в проточные холодные ловушки *6*. Хладагентом для холодных ловушек, протекающим по линии *5*, служит азеотропный этанол, который охлаждается криостатом КРИО–ВТ–05–02 (фирмы ООО “Термэкс”, Россия), поз. *7*.

Трубопровод на линии *5*, а также холодные ловушки *6* покрыты теплоизоляционным материалом для предотвращения теплопотерь в окружающую среду.

Материал холодных ловушек – нержавеющая сталь марки AISI 304. Размеры холодной ловушки: внутренний диаметр – 45.3 мм, высота – 370 мм, объем – 0.6 л.

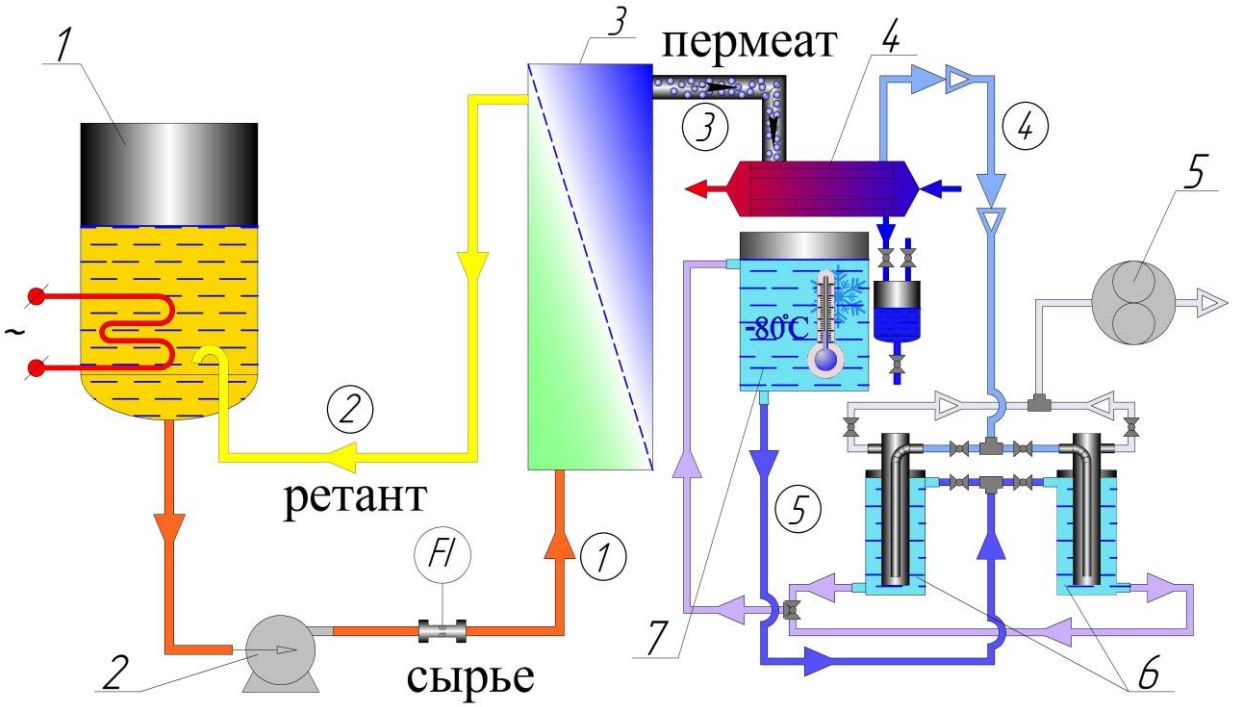

Рис. 1. Схема экспериментальной первапорационной установки: *1* – сырьевая емкость; *2* – сырьевой насос; *3* – мембранный модуль; *4* – конденсатор; *5* – вакуумный насос; *6* – проточные холодные ловушки; *7* – криостат.

2.3. Методика проведения эксперимента

Модельные смеси этанол/вода и изопропанол/вода готовятся из деминерализованной воды (удельная электропроводимость 5 мкСм/см), получаемой на установке Osmodemi 12 (фирмы IDROTECNICA s.r.I., Италия), и абсолютированных этанола и изопропанола с содержанием органического компонента не менее 99.8 мас.%. Перед включением установки ее сырьевая часть продувается азотом для снижения концентрации кислорода в рециркуляционном контуре. Затем производится заполнение сырьевой емкости *1* заранее приготовленной смесью из органического компонента и воды. Включение рециркуляционного насоса *2* и электронагревателя на сырьевой емкости *1* приводят к подогреву сырья до заданной температуры процесса и циркуляции сырья по контуру. Небольшая часть сырья до выхода установки на рабочий режим проникает через поры в мембранах и конденсируется там. Поэтому до включения вакуумного насоса *5* мембранный модуль *3* и сосуд-сборник пермеата под конденсатором *4* должны опустошаться от жидкости. После включения вакуумного насоса *5* достигается требуемая глубина вакуума. Начинается отсчет времени для обезвоживания. Адаптация мембран к температуре, составу сырья и давлению вакуума происходит менее чем за час работы установки (что совпадает с данными [4,5] для исследований первапорационного обезвоживания органических растворителей мембранами HybSi). Температура сырья в сырьевой емкости *1* и глубина вакуума на вакуумной стороне поддерживаются постоянными во время одного эксперимента. Особое внимание уделяется температуре хладагента для конденсации паров пермеата в конденсаторе *4* и проточных холодных ловушках *6*. Хладагентом для конденсатора является водопроводная вода. При использовании данной комбинации для сбора пермеата, состоящей из конденсатора и

холодных ловушек, конденсатор *4* снижает температуру пермеата и улавливает значительную часть паров пермеата. Оставшаяся часть несконденсированных паров улавливается при температуре –80°С в проточных холодных ловушках *6* путем перевода паров пермеата в твердую или жидкую фазу (в данном исследовании, в твердую фазу).

Удаление накопившегося в проточных холодных ловушках *6* пермеата осуществляется следующим образом. Холодные ловушки представляют собой два сосуда из нержавеющей стали, каждый из которых помещен в свой стакан, в котором течет хладагент. В один момент времени может работать только одна ловушка, в то время как вторая ловушка ждет наготове. Переключение от одной ловушки к другой производится вручную с использованием системы клапанов по мере заполнения работающей ловушки пермеатом. Накопившийся в ловушке пермеат растапливается (если это твердая фаза) в промежутках времени между отборами пермеата. Далее пермеат из ловушки взвешивается на электронных весах AJ–1200CE (фирмы SHINKO DENSHI Co., Ltd., Япония) с погрешностью ±0.01 г и добавляется к пробе, отобранной из конденсатора *4*, предварительно взвешенной на тех же весах. Доля результирующего пермеата (проба) переливается в виалу емкостью 2 мл и идет на анализ на газовый хроматограф Кристалл 2000М (фирмы ЗАО «Хроматек», Россия), который предварительно оттарирован на смесях этанол/вода и изопропанол/вода с заранее известной концентрацией органического компонента в них. После удаления пермеата холодная ловушка промывается, сушится, возвращается в исходное положение и ждет своей очереди, пока работает вторая ловушка. Отбор проб пермеата и ретанта осуществляется с интервалом 15, 30 или 60 минут в зависимости от количества выделившегося пермеата. Ретант для анализа отбирается через пробоотборник на линии *2* в виалу емкостью 2 мл и также анализируется на газовом хроматографе Кристалл 2000М для определения состава.

Все эксперименты проводились при скорости циркуляции сырья по контуру 350 л/ч, что для трубки с внутренним диаметром 7 мм обеспечивал турбулентный режим движения потока (среднерасходная скорость 2.5 м/с, т.е. Re≈17000).

3. Теоретическая часть

В использованных в данном исследовании (а также в работе [4]) мембранах HybSi селективный слой нанесен на внутреннюю поверхность трубок. Таким образом, сырьевая смесь (A+B) в жидком состоянии, состоящая из воды (компонент A) и органического компонента (компонент B), движется внутри цилиндрической мембранной трубки, а пермеат удаляется с наружной поверхности трубки в форме пара. Предполагается, что влиянием керамической пористой подложки из α-Al_2O_3 и промежуточного слоя из аморфного диоксида кремния на процесс первапорации можно пренебречь вследствие достаточно большого размера пор в них. В силу этого, под словом «мембрана» в данном разделе будет подразумеваться только ее селективный слой из материала HybSi, имеющий толщину δ_m=~200 нм.

В зависимости от селективных свойств мембраны компоненты A и B в определенном количестве переходят из исходной смеси через мембрану в зону пермеата. Если известны величина потока пермеата и его состав, то площадь мембранной поверхности F [м^2], требуемая для заданного разделения, может быть легко определена.

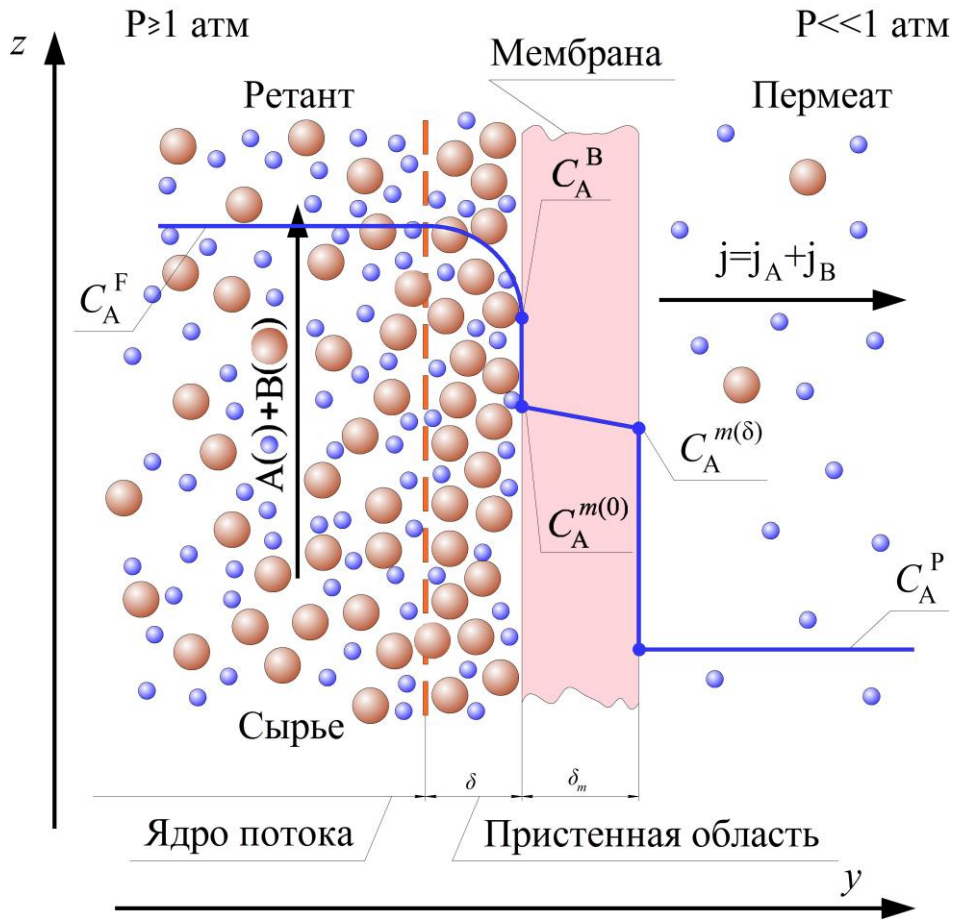

Рис. 2. Теоретическая модель для процесса первапорации бинарной смеси через плотную (непористую) мембрану (т.е. через селективный слой мембраны), основанная на концепции «растворение-диффузия». Компоненты: А – вода, В – органическое вещество.

При использовании концепции «растворение-диффузия» (рис. 2), процесс массопереноса компонентов из исходной смеси через мембрану в зону пермеата разбивается на следующие стадии: перенос из ядра потока ретанта к границе с мембраной, адсорбция компонентов на поверхности мембраны, диффузия компонентов через мембрану, десорбция компонентов в пермеатную область, перенос компонентов от границы мембраны в поток пермеата. Рассмотрим по отдельности эти стадии массопереноса.

При движении сырьевого потока в турбулентном режиме зона ретанта (сырья) состоит из двух различимых областей: ядро потока и пристенная область. В ядре потока за счет интенсивного турбулентного обмена профиль концентраций компонентов в поперечном направлении (в направлении оси y) можно считать однородным. В пристенной области происходит основное изменение скорости потока и концентрации компонентов смеси в поперечном направлении. Таким образом, основное сопротивление массопереносу сосредоточено в пристенной области, где перенос вещества осуществляется за счет трех основных механизмов: молекулярного, турбулентного и конвективного. Используя среднемольную систему отсчета для определения диффузионных скоростей, запишем следующее выражение для мольного потока компонента А, j_A:

$$j_A = -(D_{AB} + D_{AB}^T)\, C \frac{dx_A}{dz} + j x_A, \qquad (1)$$

где j_A – мольный поток компонента А через мембрану [моль/(м^{2}с)]; j – общий мольный поток двух компонентов через мембрану [моль/(м^{2}с)]; D_{AB} – коэффициент взаимной

диффузии в среднемольной системе отсчета [м^2/с]; D_{AB}^T – коэффициент турбулентной диффузии [м^2/с]; x_A – мольная доля компонента А; С – мольная плотность смеси [моль/м^3].

Проинтегрировав выражение (1) в пределах пристенной области толщиной δ, получим:

$$\frac{x_A^F j - j_A}{x_A^B j - j_A} = \exp\left(- j \int_0^\delta \frac{dy}{(D_{AB} + D_{AB}^T)C} \right).$$

Здесь x_A^B – мольная доля компонента А в растворе на границе с мембраной.

В первом приближении интеграл в правой части можно приравнять величине, обратной коэффициенту массоотдачи β^0, [м/с], в предположении отсутствия конвективного потока через пристенную область:

$$\int_0^\delta \frac{dy}{(D_{AB} + D_{AB}^T)C} \approx \frac{1}{\beta^0}, \qquad (2)$$

где β^0 – коэффициент массоотдачи в отсутствии конвективного потока [м/с].

Строго говоря, соотношение (2) будет выполняться для пленочной модели при условии $D_{AB}C = \text{const}$, а также в случае постоянства относительного диффузионного потока компонента А поперек пристенной области [20].

$$\frac{x_A^F j - j_A}{x_A^B j - j_A} = \exp(-j/\beta^0).$$

Определяя коэффициент массоотдачи в условиях поперечного конвективного потока вещества как:

$$\beta = \frac{j_A - x_A^B j}{x_A^F - x_A^B},$$

окончательно запишем выражение для потока вещества компонента А от ядра фазы ретанта к поверхности мембраны:

$$j_A = \beta (x_A^F - x_A^B) + j x_A^B, \qquad (3)$$

где $\beta = j/[1 - \exp(-j/\beta^0)]$; β измеряется в [моль/(м^{2}с)].

Выражение для потока компонента В получается из (3) заменой: $x_A = 1 - x_B$.

Стадии адсорбции компонентов мембраной, переноса массы через мембрану и десорбции компонентов можно рассмотреть совместно. В этом случае, мы будем предполагать отсутствие конвективного потока через мембрану, а также примем основные допущения модели «растворения-диффузия» в виде установления адсорбционного равновесия на границах мембраны и постоянного значения давления поперек селективного слоя мембраны. Это позволяет получить следующее выражение для потока компонента А через мембрану [21]:

$$j_A = D_A^m K_{1A} \frac{(p_A^B K_{2A} - p_A^P)}{\delta_m}. \qquad (4)$$

Здесь D_A^m – коэффициент диффузии компонента А в мембране [м^2/с]; p_A^B и p_A^P – парциальное давление компонента А на границе с мембраной в растворе и пермеате, соответственно [Па]; $K_{1A} = \frac{C^{m(\delta)}}{p_A^S \gamma_A^{m(\delta)}}$, $K_{2A} = \frac{C^{m(0)} \gamma_A^{m(\delta)}}{C^{m(\delta)} \gamma_A^{m(0)}}$. $\gamma_A^{m(0)}$ и $\gamma_A^{m(\delta)}$ – коэффициенты активности компонента А в мембране на ее границах; $C^{m(0)}$ и $C^{m(\delta)}$ – общая мольная плотность вещества в мембране на ее границах [моль/м^3]; p_A^S – давление насыщенного пара компонента А [Па]. Учитывая сложность определения значений коэффициентов K_{1A} и K_{2A}, для практического применения выражение (4) можно записать следующим образом:

$$j_A = P_A^m \frac{(p_A^B - p_A^P)}{\delta_m}. \qquad (5)$$

Здесь P_A^m – коэффициент проницания для компонента А [моль/(м·с·Па)]. Отметим, что K_{2A} учитывает неоднородное распределение вещества поперек селективного слоя мембраны. Поэтому в случае, когда неоднородность высока и влияет на поток вещества, необходимо оставить K_{2A} в уравнении (5) в качестве параметра модели.

Парциальное давление компонента А в растворе на границе с мембраной можно записать как: $p_A^B = p_A^S \gamma_A^B x_A^B$, где γ_A^B – коэффициент активности компонента А в жидкой фазе на границе с мембраной. Выражение для парциального давления в пермеате будет иметь вид: $p_A^P = p^P x_A^P$, где p^P – давление пермеата [Па]; x_A^P – мольная доля компонента А в пермеате. Выражение для потока компонента В через мембрану, j_B [моль/(м^{2}с)], записывается аналогично уравнению (5):

$$j_B = P_B^m \frac{(p_B^B - p_B^P)}{\delta_m}. \qquad (6)$$

Здесь P_B^m – коэффициент проницания для компонента В [моль/(м·с·Па)]; p_B^B и p_B^P – парциальное давление компонента В на границе с мембраной в растворе и пермеате, соответственно [Па].

Последнюю стадию, т.е. перенос вещества от границы мембраны в поток пермеата, можно не рассматривать, считая концентрацию компонентов в пермеате на границе с мембраной и внутри потока пермеата равными, так как перенос массы от границы мембраны к потоку пермеата осуществляется конвективным потоком, направленным перпендикулярно от поверхности мембраны.

В стационарных условиях протекания процесса первапорации, количества вещества, переносимые от ядра ретанта к мембране и через мембрану, должны быть равны. Здесь необходимо принять во внимание следующее положение. В силу того, что в керамических мембранах типа HybSi перенос вещества через селективный слой осуществляется не через всю поверхность (как, например, в полимерных мембранах), а только через каналы, запишем количество вещества проходящего через мембрану в единицу времени как: $N_A = j_A F \varepsilon$, где F – поверхность селективного слоя мембраны [м^2]; ε – доля каналов, размер которых позволяет проходить молекулам разделяемой смеси. Данные пермпорометрического анализа мембран HybSi показывают, что каналы имеют диаметр, не превышающий 10 Å [3]. В процессе массопереноса молекулы разделяемой смеси адсорбируются на поверхности мембраны, в том числе и на каналах, но в силу разных размеров и энергий взаимодействия с мембраной с разной скоростью освобождают каналы, проникая внутрь мембраны. Следовательно, можно предположить, что не все каналы являются доступными (активными) для прохождения молекул компонентов смеси, так как часть из них заблокирована адсорбированными молекулами. Если записать долю занятых каналов соотношением, аналогичным изотерме адсорбции Ленгмюра:

$$\varepsilon_{oc} = \frac{C_{pA} + C_{pB}}{C_p} = \frac{C_A k_A + C_B k_B}{1 + C_A k_A + C_B k_B},$$

то доля активных пор (каналов) можно определить по формуле:

$$\varepsilon_a = 1 - \varepsilon_{oc} = \frac{1}{1 + C_A k_A + C_B k_B}$$

В этих выражениях C_p – общее число каналов в единице объема; C_{pA} и C_{pB} – число каналов, занятых компонентами А и В; C_A и C_B – объемно-мольная концентрация компонентов А и В в растворе на границе с мембраной; k_A и k_B – безразмерные коэффициенты, по смыслу схожие с константами скорости химической реакции. Например, $k_A = k_{A1}/k_{A2}$, где k_{A1} – скорость адсорбции компонента А на каналах, а k_{A2} –

скорость десорбции, которая является суммой скоростей десорбции компонента в раствор и вовнутрь мембраны. Если мембрана является селективной по отношению к компоненту A, то в хорошем приближении можно принять, что $k_A << k_B$. Тогда конечное выражение для доли активных пор будет иметь вид:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{1 + C_B k_B} = \frac{1}{1 + C x_B k_B}. \quad (7)$$

В результате, для стационарных условий получим следующую систему уравнений:

$$\beta (x_A^F - x_A^B) + j x_A^B = P_A^m \frac{(p_A^B - p_A^P)}{\delta_m} \varepsilon_a, \quad (8)$$

$$\beta (x_A^B - x_A^F) + j(1 - x_A^B) = P_B^m \frac{(p_B^B - p_B^P)}{\delta_m} \varepsilon_a. \quad (9)$$

Также, учитывая связь состава пермеата с потоками компонентов, запишем:

$$x_A^P = \frac{j_A}{j} = \frac{\beta (x_A^F - x_A^B) + j x_A^B}{j} \quad (10)$$

Полученная система уравнений (8)–(10) позволяет определить три неизвестные величины. Например, если заданы условия проведения процесса: температура сырья T, давление пермеата p^P, состав исходной смеси x_A^F, а также геометрия мембранного модуля и производительность (для определения β^0), то решением системы уравнений (8)–(10) будут являться: состав жидкой смеси на границе ретант-мембрана (x_A^B), состав пермеата (x_A^P) и общий мольный поток j, который легко преобразуется в общий массовый поток $\bar{j}$. Далее несложно определить массовые потоки обоих компонентов, $\bar{j}_A$ и $\bar{j}_B$, и коэффициент разделения мембраны по отношению к компоненту A, α. Таким образом, математическая модель в виде системы уравнений (8)–(10) учитывает влияние на процесс первапорации всех основных факторов и позволяет определять необходимые для расчета и проектирования мембранных модулей характеристики процесса в виде потоков компонентов и состава пермеата.

Коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе определялись по модели NRTL [22]. Коэффициент массоотдачи β^0 рассчитывался из числа Шервуда, Sh: $\beta^0 = D_{AB} Sh / d_{in}$, вычисляемого в предположении полностью развитого турбулентного течения жидкости в цилиндрической трубке в отсутствии каких-либо фазовых переходов с использованием следующего критериального уравнения [23]:

$$Sh = 0.021 Re^{0.8} Sc^{0.43} \quad (11)$$

где $Re = d_{in} w_{lin} / \nu$ – число Рейнольдса; $Sc = \nu / D_{AB}$ – число Шмидта; ν – кинематическая вязкость жидкости [м^2/с]; w_{lin} – средне-расходная скорость жидкости в трубке [м/с] , d_{in} – внутренний диаметр мембранной трубки [м].

Математическая модель (8)–(10) содержит три параметра, определяемые из экспериментов: коэффициенты проницания P_A^m и P_B^m для чистых веществ A и B, соответственно, и параметр k_B, который входит в зависимость доли активных пор от состава раствора на границе с мембраной. Коэффициент проницания воды, P_A^m, определялся независимо по экспериментальным данным процесса первапорации чистой воды. Коэффициент проницания органического компонента, P_B^m, и параметр k_B рассчитывались по значению потока органического компонента для состава ретанта по воде около 0.01 мол.% и одному или двум значениям потока воды для состава ретанта в интервале 30–70 мол.%. В первом случае можно пренебречь присутствием воды в смеси и рассматривать только уравнение (9). Во втором случае, в этой концентрационной области

влияние доли активных пор начинает становиться значимым, и, в то же самое время, поток органического компонента через мембрану оказывается значительно меньше потока воды, что позволяет принять, что $j = j_A$, $j_B = 0$ и $x_A^P = 1$. Решая совместно уравнения (8)–(10) при принятых упрощениях, можно определить значения параметров P_B^m и k_B.

Таблица 1. Измеренные потоки чистой воды и чистого органического компонента через мембраны HybSi и NaA для различных температур процесса, рассчитанные по ним коэффициенты проницания и линейная аппроксимация температурной зависимости потоков.

Компонент		Поток чистого компонента, кг/(м^{2}ч) // Коэффициент проницания ·10^{11}, кг/(м·ч·Па)			Коэффициенты линейной аппроксимации для потока: $(C_1T^* + C_2)$	
		60°C	70°C	80°C	C_1	C_2
Вода	HybSi	6.46 // 7.426	9.15 // 6.445	12.01 // 5.353	0.2775	–10.2183
	NaA	–	2.66 // 1.283	–	–	–
Этанол	HybSi	0.08 // 0.095	0.12 // 0.085	0.16 // 0.072	0.0039	–0.1513
	NaA	0 // 0	0 // 0	0 // 0	–	–
Изопропанол	HybSi	0.017 // 0.0013	0.011 // 0.0036	0.02 // 0.0041	0.0008	–0.0457
Глицерин	HybSi	0 // 0	0 // 0	0 // 0	–	–

Для проведенного нами первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола мембранами HybSi имеются все данные для определения зависимостей вышеуказанных параметров модели от температуры сырья. Данные по потокам чистой воды и чистого органического компонента через мембраны HybSi и NaA, а также определенные по ним значения коэффициентов проницания (в единицах [кг/(м·ч·Па)], получаемых из моль/(м·с·Па) через молекулярную массу) представлены в таблице 1. Результаты экспериментов как нашего исследования, так и исследований [4,19] показали, что зависимость потоков чистых веществ от температуры сырья в диапазоне температур T^*=60–80°C носит линейный характер: $(C_1T^* + C_2)$, где T^* – температура сырья в градусах Цельсия, C_1 и C_2 – коэффициенты линейного разложения, значения которых приведены в таблице 1. Для случая обезвоживания глицерина мембранами HybSi значения потока глицерина равны нулю, поскольку мембраны HybSi оказались практически непроницаемыми для глицерина [4]. Точно по такой же причине в таблице 1 значения потока этанола через мембраны NaA указаны равными нулю. Для случаев обезвоживания этанола и изопропанола мембранами HybSi давление пермеата составляет 20 мм рт. ст., а для случая обезвоживания глицерина – 7.5 мм рт. ст. Для случая обезвоживания этанола мембранами NaA давление пермеата составляет 1 мм рт. ст. Поведение параметра k_B хорошо аппроксимируется уравнением, имеющим вид уравнения Аррениуса: $k_B = A\exp(-E/T)$. Смысл значений коэффициентов аппроксимации A и E такой же, как и в стандартном уравнении Аррениуса, т.е. A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации для первапорации. Оказалось, что для обезвоживания этанола и

изопропанола мембранами HybSi зависимость $k_B(T)$ получается одинаковой: $A=8.078\cdot10^{-9}$ $м^3$/моль, E=5446.374 К. С увеличением температуры сырья, вследствие возрастания скорости проницания органического компонента вовнутрь мембраны, значение параметра k_B уменьшается. Экспериментальные данные по обезвоживанию глицерина мембранами HybSi из работы [4] и этанола цеолитовыми мембранами из работы [19] имеются только для одного значения температуры сырья, что не позволило определить температурные зависимости параметров предложенной модели.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Кривые изменения концентрации органического компонента в сырье от времени при обезвоживании этанола и изопропанола мембранами HybSi

Первапорационное обезвоживание этанола и изопропанола мембранами HybSi проводилось в диапазоне концентрации органического компонента в сырье от ~50 до ~99 мас.%. Значения температуры сырья взяты равными 60, 70 и 80°С, а давление пермеата было 5 и 20 мм рт. ст. для этанола и 20 мм рт. ст. для изопропанола. Исходная масса сырья составляла 2.6 кг, а скорость циркуляции сырья по контуру 350 л/ч.

На рисунке 3 приведены кривые изменения концентрации органического компонента в сырье от времени. Пунктирной горизонтальной линией обозначена линия, соответствующая концентрации 97 мас.%, достигнутой во всех экспериментах.

Содержание воды в сырье со временем уменьшается для обеих бинарных систем, что говорит о селективности к воде мембран HybSi. Снижение давлении пермеата от 20 до 5 мм рт. ст. при обезвоживании этанола приводит к увеличению движущей силы процесса. При этом заметно, что кривые, соответствующие обезвоживанию этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст., близко совпадают с кривыми, соответствующими обезвоживанию изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст. Следовательно, требуемая площадь мембранной поверхности для обеих задач разделения будет близко совпадать [6].

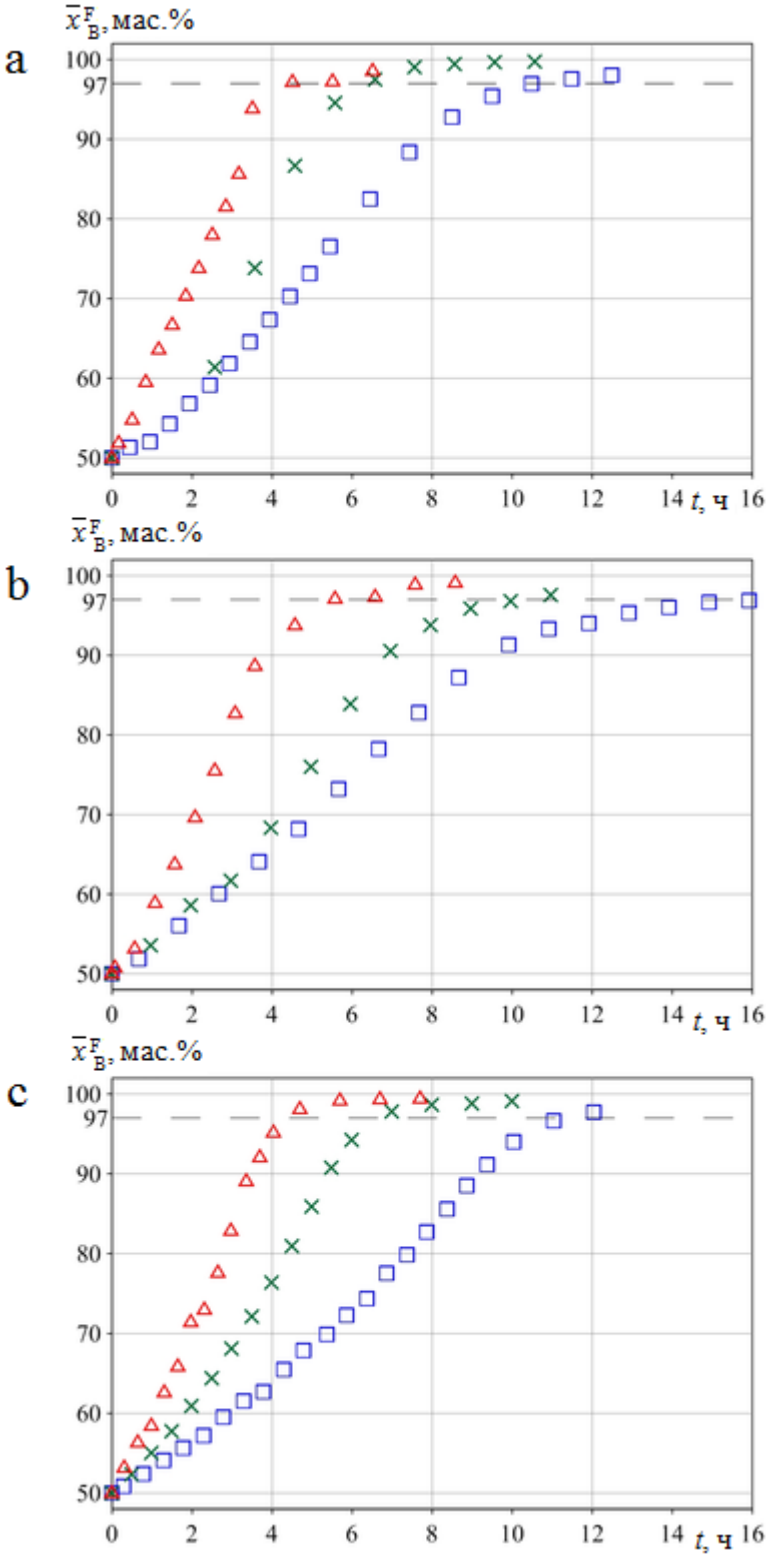

Рис. 3. Кривые изменения концентрации органического компонента в сырье от времени при обезвоживании от ~50 до ~99 мас.% при температуре 60°C (квадратики синего цвета), 70°C (крестики зеленого цвета), 80°C (треугольники красного цвета) через мембраны HybSi с площадью поверхности 0.04 м^2 для начальной массы сырья ~2.6 кг при скорости циркуляции сырья по контуру 350 л/ч. (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

4.2. Зависимость потоков пермеата от концентрации воды в сырье при обезвоживании этанола и изопропанола мембранами HybSi

Значения полного потока пермеата $\bar{j}$ [кг/(м^{2}ч)] и коэффициента разделения α определялись из данных измерений с использованием следующих выражений:

$$\bar{j} = \frac{m^P}{F\Delta t}, \tag{12}$$

$$\alpha = \frac{\bar{x}_A^P / \bar{x}_A^F}{\bar{x}_B^P / \bar{x}_B^F}, \tag{13}$$

где m^P – масса пермеата [кг], собранная за промежуток времени Δt [ч], F – площадь мембранной поверхности [м^2], $\bar{x}_A^P$ и $\bar{x}_B^P$ – массовые концентрации компонентов A и B в пермеате, соответственно [мас. %], $\bar{x}_A^F$ и $\bar{x}_B^F$ – массовые концентрации компонентов A и B в ретанте (в сырье), соответственно [мас. %]. Потоки $\bar{j}_A$ и $\bar{j}_B$ компонентов A и B, соответственно, определялись по следующим выражениям: $\bar{j}_A = \bar{j}\bar{x}_A^P$; $\bar{j}_B = \bar{j}\bar{x}_B^P$.

На рис. 4, 5 и 6 представлены значения потока воды $\bar{j}_A$, потока органического компонента $\bar{j}_B$ и полного потока пермеата $\bar{j}$, соответственно. Значения коэффициента разделения α не приводятся здесь, поскольку они легко получаются из рис. 4, 5 и 6. Из рис. 4 видно, что при одних и тех же условиях процесса в широкой концентрационной области поток воды через мембрану HybSi выше для смеси изопропанол/вода по сравнению со смесью этанол/вода. С другой стороны, из рис. 5 следует, что для тех же самых условий процесса наибольший поток органического компонента наблюдается для обезвоживания этанола, который на порядок больше по сравнению со случаем обезвоживания изопропанола. Можно предположить, что различия в проницании органического компонента через мембрану HybSi связаны с различиями размеров молекул этанола и изопропанола, что приводит к различиям в диффузии этих веществ через мембрану (молекула этанола меньше молекулы изопропанола). Также, если сопоставить относительную летучесть воды в рассмотренных смесях, то она увеличивается в ряду этанол/вода, изопропанол/вода, что также может служить объяснением для описываемого здесь результата о проницании через мембрану этих двух органических веществ. Из рис. 4, 5 и 6 следует, что давление пермеата оказывает влияние на значения потоков пермеата.

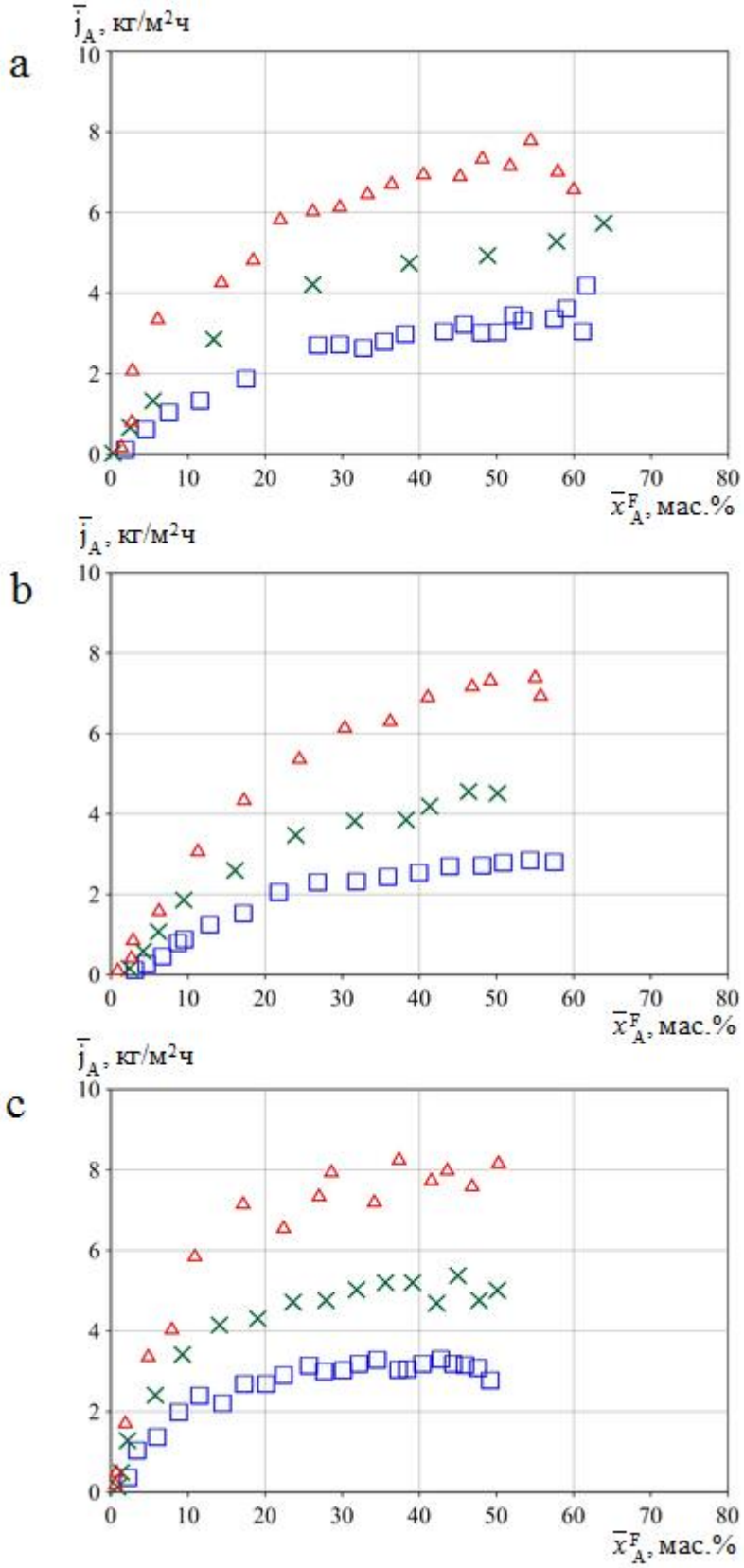

Рис. 4. Зависимость потока воды через мембраны HybSi от концентрации воды в сырье при температуре сырья 60°C (квадратики синего цвета), 70°C (крестики зеленого цвета) и 80°C (треугольники красного цвета). (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

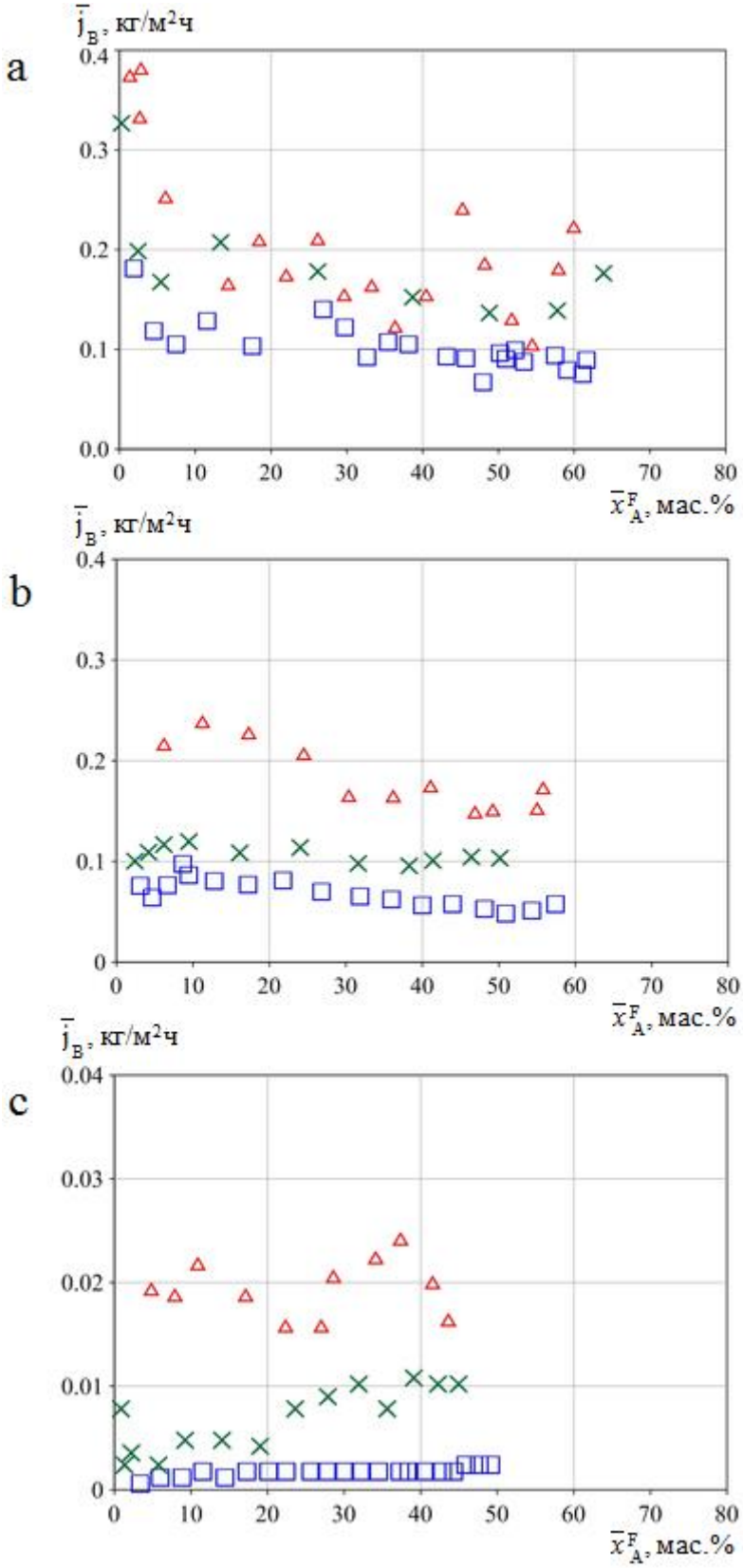

Рис. 5. Зависимость потока органического компонента через мембраны HybSi от концентрации воды в сырье при температуре сырья 60°C (квадратики синего цвета), 70°C (крестики зеленого цвета) и 80°C (треугольники красного цвета). (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

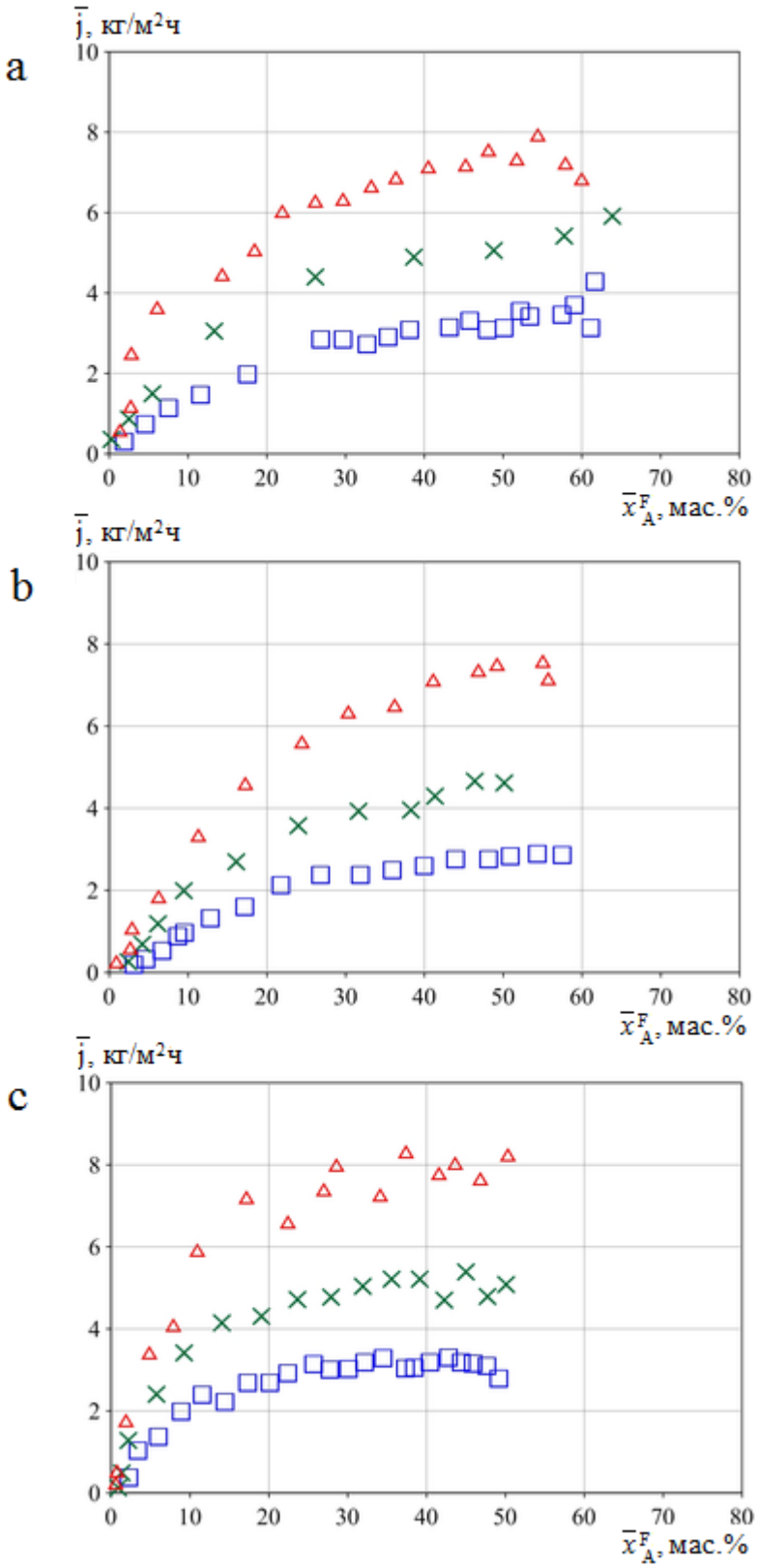

Рис. 6. Зависимость полного потока пермеата через мембраны HybSi от концентрации воды в сырье при температуре сырья 60°C (квадратики синего цвета), 70°C (крестики зеленого цвета), 80°C (треугольники красного цвета). (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

4.3. Сопоставление экспериментальных данных с данными других авторов

Первапорационное обезвоживание этанола и изопропанола исследовалось в открытой рецензируемой литературе на протяжении последних нескольких десятилетий с применением первапорационных мембран из различных материалов, включая полимеры, хитозаны, цеолиты, оксиды кремния, циркония, титана и т.п., и различных форм, включая плоские, спирально-навитые, половолоконные и трубчатые мембраны. Мы отобрали относительно недавние публикации (в ограниченном количестве), которые посвящены исследованию обезвоживания этанола и изопропанола первапорационными мембранами трубчатой формы с селективным слоем из цеолита NaA или аморфного материала на основе диоксида кремния.

В таблице 2 приведено сопоставление наших экспериментальных данных по первапорационному обезвоживанию этанола и изопропанола с содержанием воды в сырье 5 мас.%. с данными из открытой рецензируемой литературы, полученными при похожих условиях процесса. Температура сырья во всех приведенных данных составляет 70–80ºС, а давление в пермеате варьируется в достаточно широком диапазоне значений, что оказывает некоторое влияние на поток $\bar{j}$ и коэффициент разделения мембран α, хотя и не такое значительное, как температура сырья в мембранном модуле [5].

Таблица 2. Сопоставление наших экспериментальных данных с литературными данными по первапорационному обезвоживанию этанола и изопропанола первапорационными трубчатыми мембранами из диоксида кремния и цеолита NaA с содержанием воды в сырье 5 мас.%.

Органика	Материал селективного слоя	Нанесение селектив-ного слоя	Сырье, ºС	Вакуум, мм рт.ст.	$\bar{j}$, кг/(м^{2}ч)	α	Источник литературы
Этанол							
	Silica	Снаружи	70	3.8	1.350	200	[24]
	Silica	Снаружи	70	≤1.5	0.200	100	[25]
	NaA zeolite	Снаружи	75	13.5	1.100	5900	[26]
	NaA zeolite	Снаружи	70	≤1.0	0.029	>10000	[19]
	HybSi	Внутри	80	20.0	1.500	120	Данное исследование
Изо-пропанол							
	Silica/zirconia (50/50)	Снаружи	75	≤6.0	2.050	800	[27]
	Silica	Снаружи	80	19.0	1.900	1200	[24]
	Silica	Снаружи	70	≤1.5	0.250	500	[25]
	Silica	Снаружи	70	≤0.8	2.100	600	[28]
	NaA zeolite	Снаружи	70	5.0	0.230	2000	[29]
	HybSi	Внутри	80	20.0	3.380	10000	Данное исследование

Примечание: Некоторые из значений $\bar{j}$ и α в таблице не являются точными значениями, поскольку получены интерполяцией (или экстраполяцией) к концентрации органического компонента в сырье 95 мас.% или рассчитаны из других данных, приведенных в цитируемых публикациях.

Из таблицы видно, что при похожих условиях процесса для случая обезвоживания изопропанола мембраны HybSi превосходят все остальные мембраны из этой таблицы как

по значению потока $\bar{j}$, так и по значению коэффициента разделения α. Также можно отметить, что в случае применения мембран HybSi значения как $\bar{j}$, так и α оказываются существенно выше в случае обезвоживания изопропанола по сравнению со случаем обезвоживания этанола при одинаковых условиях процесса. Похожее явление можно наблюдать и для случая обезвоживания этанола и изопропанола при помощи мембран из обычного диоксида кремния, как видно из данных, приведенных в работе [24]. Низкие значения α для случая обезвоживания этанола мембранами на основе диоксида кремния связаны с относительно большим значением среднего размера пор в аморфном диоксиде кремния (порядка 1 нм) и относительно близкими размерами молекул воды и этанола (через поры может пройти как вода, так и этанол).

Как можно заметить из таблицы, значения $\bar{j}$ и α для обезвоживания изопропанола мембранами HybSi сопоставимы с аналогичными значениями для обезвоживания изопропанола другими мембранами из этой таблицы. При этом значения $\bar{j}$ и α для различных цеолитовых и кремнеземных мембран разнятся друг от друга не более, чем на один порядок величины. С другой стороны, для случая обезвоживания этанола мембранами HybSi значения α близки к значениям для обезвоживания этанола другими мембранами на основе диоксида кремния. При этом значения $\bar{j}$ могут отличаться друг от друга не более, чем на один порядок величины.

В отличие от обезвоживания этанола кремнеземными мембранами, при обезвоживании этанола мембранами из цеолита NaA значения α составляют величину порядка нескольких тысяч (что означает, что эти мембраны непроницаемы для этанола), в то время как значения $\bar{j}$ могут быть как выше, так и ниже значений $\bar{j}$ для обезвоживания этанола кремнеземными мембранами.

4.4. Сопоставление рассчитанных и измеренных зависимостей потоков воды от концентрации воды в сырье при обезвоживании этанола и изопропанола мембранами HybSi

На рисунке 7 сопоставлены измеренные и рассчитанные значения потока воды через мембраны HybSi в зависимости от концентрации воды в сырье для первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола. В дополнение к имеющимся на рисунке 4 экспериментальным точкам добавлена дополнительная точка справа, соответствующая первапорационным экспериментам с чистой водой и необходимая для определения нескольких неизвестных параметров модели, включая коэффициент проницания. Для давления пермеата 5 мм рт. ст. первапорационных экспериментов с чистой водой не проводилось на основании того факта, что в соответствии с концепцией модели «растворение-диффузия» коэффициент проницания не зависит от давления пермеата, а является функцией только температуры сырья. Следовательно, коэффициент проницания можно определить по температурной зависимости потока чистого вещества через мембрану при определенной движущей силе процесса. Значения потока органического компонента $\bar{j}_B$ и полного потока пермеата $\bar{j}$ не приводятся ниже, поскольку они получаются простым пересчетом из значений потока водного компонента $\bar{j}_A$ и коэффициента разделения α.

Как видно из рисунка, кривые, соответствующие результатам расчета по модели, достаточно близко проходят к экспериментальным точкам во всем диапазоне концентраций воды в сырье. Использование модели позволяет расширить результаты первапорационных экспериментов, выполненных только в диапазоне концентраций воды в сырье 0–50 мас.%, в сторону более высоких концентраций и определить значения потока воды для всей концентрационной области (0–100 мас.%), избавив от необходимости проведения дополнительных первапорационных экспериментов в диапазоне концентраций воды в сырье от 50 до 100 мас.%.

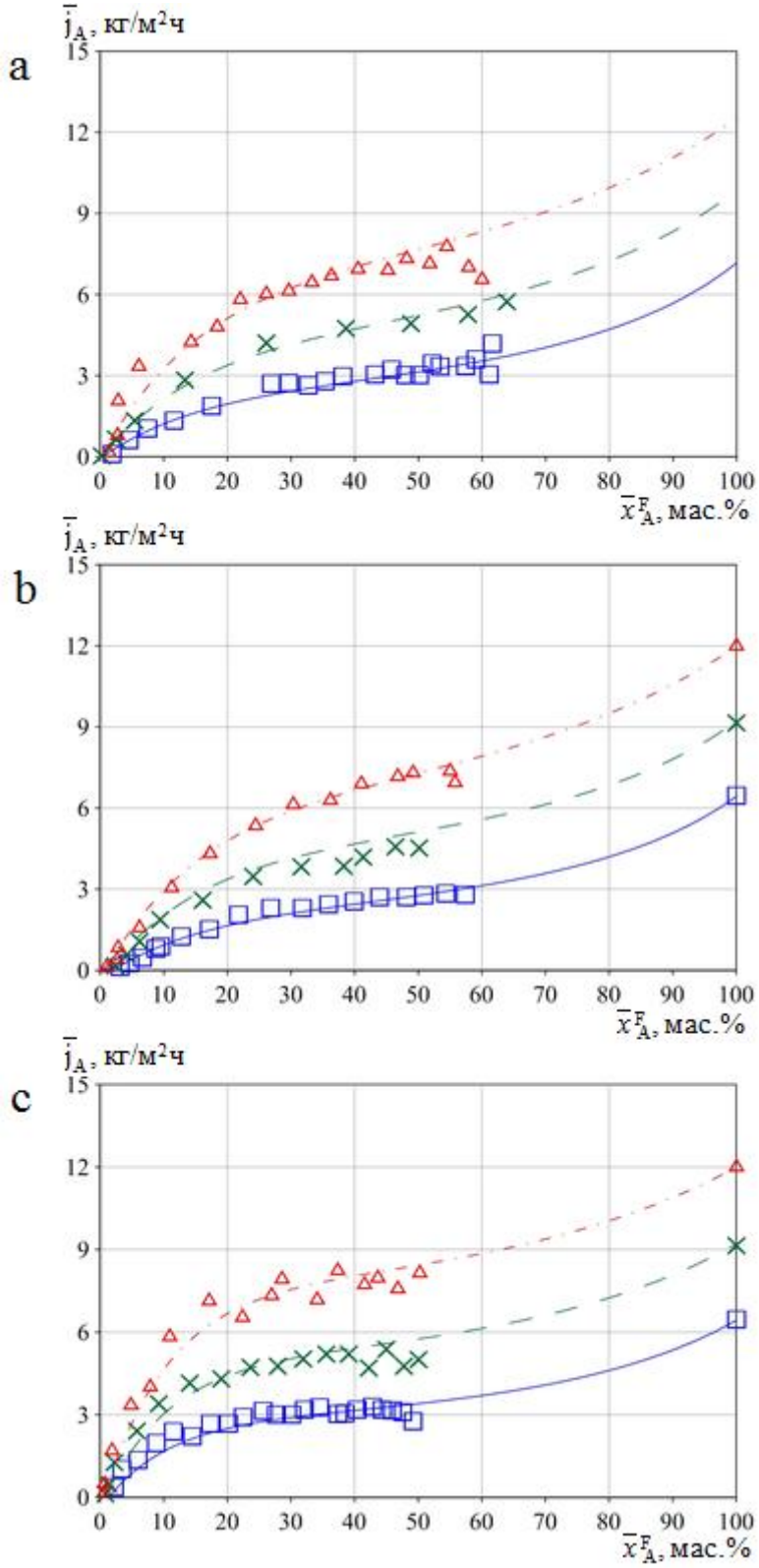

Рис. 7. Зависимость потока воды через мембраны HybSi от концентрации воды в сырье при температуре сырья 60°C (квадратики синего цвета – эксперименты; сплошная синяя линия – расчет по модели), 70°C (крестики зеленого цвета – эксперименты; штриховая зеленая линия – расчет по модели) и 80°C (треугольники красного цвета – эксперименты; штрих-пунктирная красная линия – расчет по модели). (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

4.5. Сопоставление рассчитанных и измеренных зависимостей для коэффициента разделения при обезвоживании этанола мембранами HybSi

На рисунке 8 приведены экспериментальные точки и линии, соответствующие результатам моделирования, для обезвоживания этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст. и температуре сырья 60, 70 и 80°C. Для двух других случаев обезвоживания спиртов мембранами HybSi результатов сопоставления не приведено, поскольку характер совпадения получается практически таким же.

Из рисунка 8 видно, что как эксперименты, так и модель показывают наличие максимумов на кривой зависимости коэффициента разделения α от концентрации воды в сырье $\overline{x}^{F}_{A}$. При этом величины рассчитанных максимальных значений α отличаются от измеренных значений не более чем на ±20%. Модель также относительно точно позволяет предсказать значения концентрации $\overline{x}^{F}_{A}$, соответствующие максимальным значениям α.

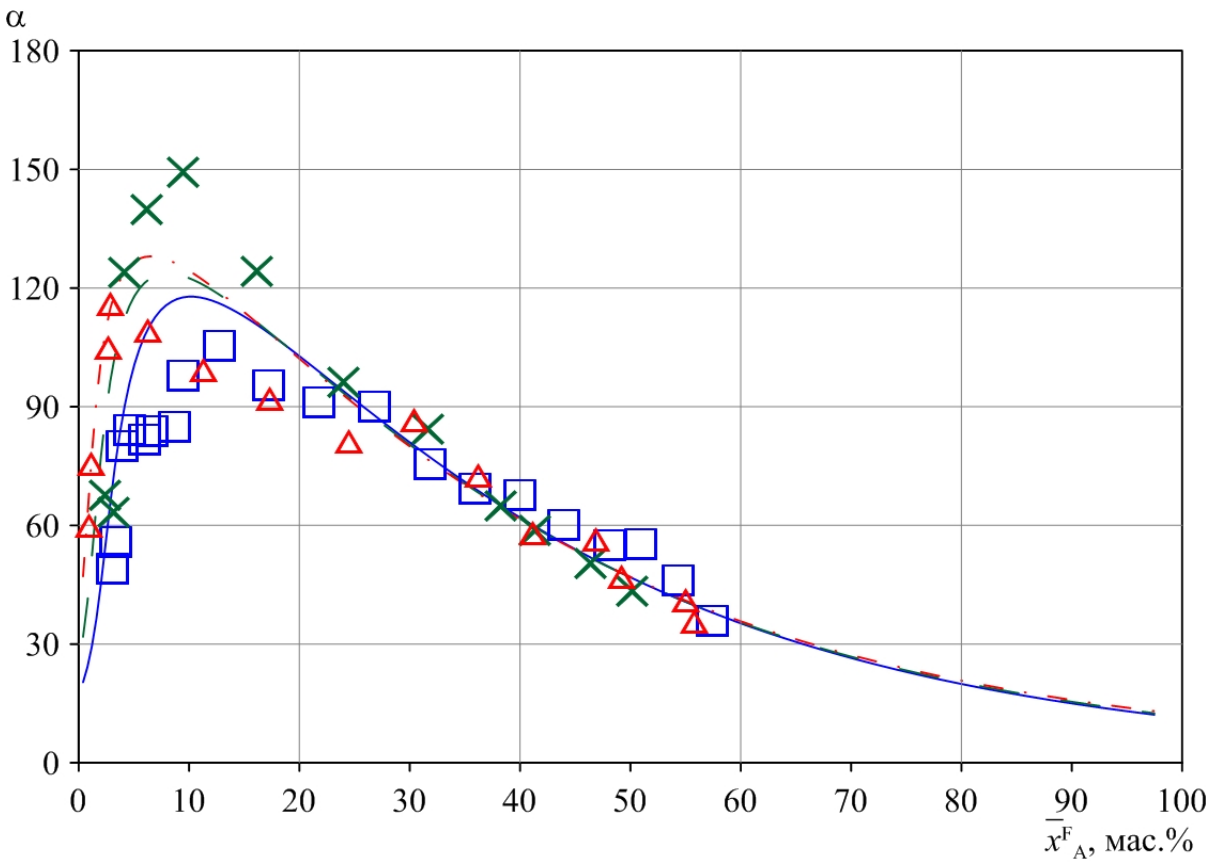

Рис. 8. Зависимость коэффициента разделения от концентрации воды в сырье при обезвоживании этанола через мембраны HybSi при давлении пермеата 20 мм рт. ст. при температуре сырья 60°C (квадратики синего цвета – эксперименты; сплошная синяя линия – расчет по модели), 70°C (крестики зеленого цвета – эксперименты; штриховая зеленая линия – расчет по модели) и 80°C (треугольники красного цвета – эксперименты; штрих-пунктирная красная линия – расчет по модели).

На рисунке 9 приведены результаты моделирования зависимости коэффициента разделения от потока воды для давлений пермеата в диапазоне от 1 до 200 мм рт. ст. Из рисунка видно, что эти рассчитанные по модели зависимости имеют линейный характер, и углы наклона линий, в свою очередь, зависят от температуры сырья. Также на рисунке приведены экспериментальные точки. Символы, изображенные штриховыми линиями, являются «фантомными» точками, определяющими местоположение экспериментальных точек на расчитанных линиях в случае идеального совпадения экспериментальных данных с расчетными зависимостями. Из сопоставления измеренных и рассчитанных значений α следует, что модель качественно правильно описывает зависимость коэффициента разделения от потока воды при рассматриваемых условиях процесса.

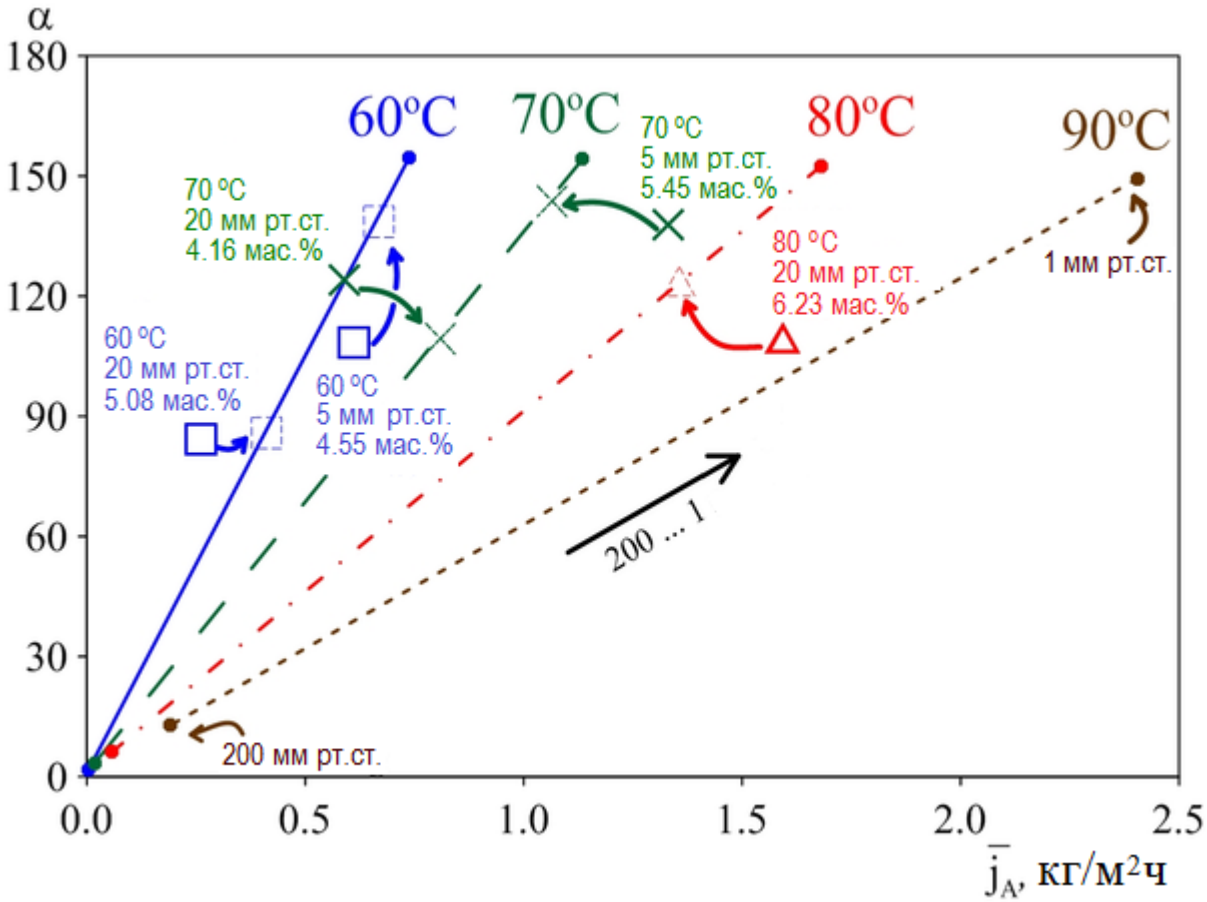

Рис. 9. Вычисленные и измеренные зависимости коэффициента разделения от потока воды при обезвоживании этанола мембранами HybSi при давлениях пермеата от 1 до 200 мм рт. ст. для температуры сырья 60°C (сплошная синяя линия – расчет по модели; квадратики синего цвета – эксперименты; квадратики синего цвета из штриховых линий – «фантомные» точки для идеального совпадения расчетов с экспериментами), 70°C (штриховая зеленая линия – расчет по модели; крестики зеленого цвета – эксперименты; крестики зеленого цвета из штриховых линий – «фантомные» точки для идеального совпадения расчетов с экспериментами), 80°C (штрих-пунктирная красная линия – расчет по модели; треугольник красного цвета – эксперимент; треугольник красного цвета из штриховых линий – «фантомная» точка для идеального совпадения расчетов с экспериментами) и 90°C (коричневая линия из коротких штрихов – расчет по модели)

4.6. Сопоставление рассчитанных и измеренных зависимостей потоков воды от концентрации воды в сырье данного исследования с данными других авторов

Разработанная модель также была опробована для получения расчетных кривых зависимости потока воды от концентрации воды в сырье для других бинарных водно-

органических смесей и первапорационных мембран из открытой литературы. В частности, ниже, на рисунке 10, в дополнение к нашим данным по обезвоживанию этанола и изопропанола мембранами HybSi задействованы также экспериментальные данные по первапорационному обезвоживанию этанола при помощи мембран из цеолита NaA из работы [19], а также глицерина мембранами HybSi из работы [4].

Как можно заметить из рисунка 10, поток воды через мембраны HybSi выше для случая обезвоживания смеси изопропанол/вода по сравнению со случаем обезвоживания смеси этанол/вода. С другой стороны, поток органического компонента при обезвоживании изопропанола получается на порядок меньше по сравнению со случаем обезвоживания этанола (см. рис. 5), а при обезвоживании глицерина поток органического компонента практически равен нулю [4]. Можно предположить, что различия в проницании органического компонента через мембрану HybSi связаны с различиями размеров молекул этанола, изопропанола и глицерина, что приводит к различиям в диффузии этих веществ через мембрану (молекула этанола меньше молекулы изопропанола, которая, в свою очередь, меньше молекулы глицерина). Также, если сопоставить относительную летучесть воды в рассмотренных смесях, то она увеличивается в ряду этанол/вода, изопропанол/вода и глицерин/вода, что также может служить объяснением для описанного выше результата о проницании через мембрану этих трех органических веществ. С другой стороны, молекула глицерина (глицерин – трехатомный спирт) имеет три гидроксильные группы (–OH), а не одну, как молекулы этанола или изопропанола. Вследствие этого может иметь место водородное связывание молекул глицерина между собой в порах материала HybSi через имеющиеся у них группы (–OH), и молекулы глицерина могут оказаться не в состоянии пройти через поры. Подобное объяснение было дано в работах [30] и [6] для объяснения чрезвычайно высокой селективности керамических мембран из диоксида титана и гибридного диоксида кремния, соответственно, для достаточно глубокого обезвоживания этиленгликоля и диэтиленгликоля, соответственно (оба органических вещества – двухатомные спирты). Это может объяснить практически полную непроницаемость мембраны HybSi для молекулы глицерина.

Из сопоставления рассчитанных и экспериментально определенных кривых зависимости потока воды от концентрации воды в сырье видно, что расхождение между расчетами и экспериментами оказалось незначительным. Коэффициент детерминации R^2 составил 0.9412, 0.9441, 0.9879 и 0.9920 для наборов данных этанол/вода (HybSi), изопропанол/вода (HybSi), глицерин/вода (HybSi) и этанол/вода (цеолит NaA), соответственно. Следовательно, можно сделать вывод о применимости разработанной в данной работе модели для этих видов мембран и водно-органических смесей. Для набора данных глицерин/вода (HybSi) использовались только первые (левые) две экспериментальные точки рисунка 10 из работы [4] для расчета R^2. Для получения расчетной кривой, проходящей близко также и к оставшимся двум (правым) экспериментальным точкам рисунка 10 необходимо применение более сложной изотермы адсорбции, нежели изотерма адсорбции Ленгмюра.

Все расчетные кривые, приведенные на рисунке 10, получены при значении доли активных пор $\varepsilon_a<1$, что соответствует предположению о том, что в процессе диффузионного переноса компонентов сырья через мембрану участвует только часть пор, названных нами «активными». Как оказалось, данное предположение является критичным для моделирования процесса первапорации через плотные (непористые) мембраны. Действительно, если принять, что все поры открыты и активны, $\varepsilon_a=1$, то для смеси глицерин/вода движущая сила процесса первапорации через мембраны HybSi должна оказаться максимальной и превысить движущую силу для обезвоживания смесей этанол/вода и изопропанол/вода. Однако из рисунка 10 следует, что поток воды для смесей этанол/вода и изопропанол/вода оказывается выше, чем для смеси глицерин/вода во всей концентрационной области. Это подтверждает выдвинутое нами предположение о

том, что на поток компонентов через мембрану оказывает влияние не только разница парциальных давлений проникающего компонента на границах мембраны, но и доля активных пор, которая, в свою очередь, зависит от состава сырья. К нашему сведению, параметр, совпадающий по смыслу с использованным нами термином «доля активных пор», не вводился в открытой литературе ранее. Данные выполненного моделирования показывают, что влияние доли активных пор на процесс первапорации оказывается тем больше, чем сильнее оказывается разница в способности компонентов двухкомпонентного сырья проницать через мембрану.

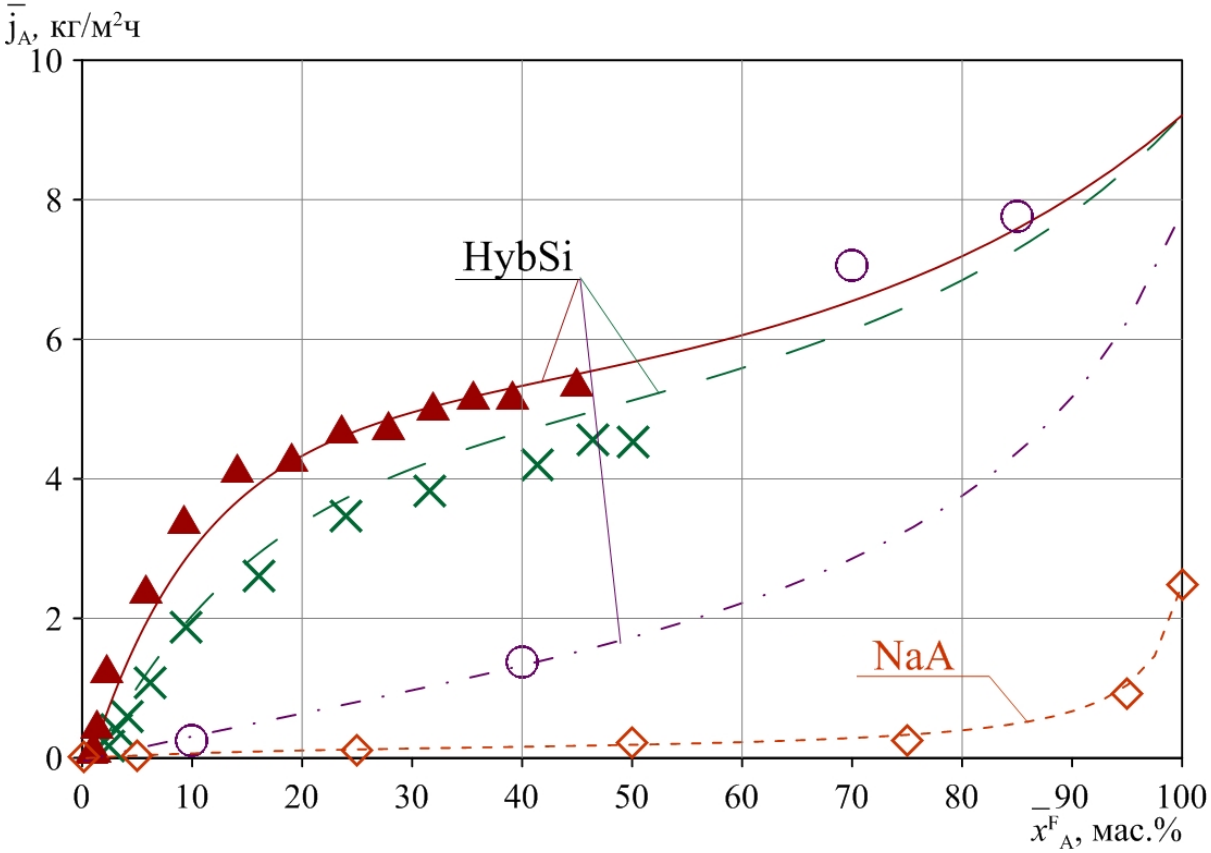

Рис. 10. Зависимость потока воды от концентрации воды в сырье для различных смесей и мембран: ▲ – обезвоживание изопропанола мембранами HybSi при температуре сырья 70°C и давлении пермеата 20 мм рт. ст. (данное исследование); × – обезвоживание этанола мембранами HybSi при температуре сырья 70°C и давлении пермеата 20 мм рт. ст. (данное исследование); ○ – обезвоживание глицерина мембранами HybSi при температуре сырья 65°C и давлении пермеата 7.5 мм рт. ст. [4]; ◊ – обезвоживание этанола цеолитовыми мембранами при температуре сырья 70°C и давлении пермеата 1 мм рт. ст. [19]. Линии – результаты расчета по описанной модели для аналогичных условий.

4.7. Рассчитанные зависимости сепарационных характеристик мембран HybSi от толщины селективного слоя, приведенного коэффициента массоотдачи и содержания воды в сырье

На рисунке 11 представлены рассчитанные по модели зависимости потока воды и коэффициента разделения от толщины селективного слоя мембран HybSi в диапазоне толщин 0–100 нм для обезвоживания смеси этанол/вода при температуре сырья 60°C и давлении пермеата 5 мм рт. ст. для содержания воды в сырье 5, 20 и 80 мас.%. Как видно из рисунка, с увеличением толщины селективного слоя коэффициент разделения сначала растет, а затем выходит на некоторое постоянное (слабо меняющееся) значение. Величина потока воды при этом монотонно уменьшается. Используя эти данные, можно сделать вывод о том, что оптимальной толщиной селективного слоя мембраны HybSi для данной задачи разделения является величина порядка ~50 нм, которая технически достижима при изготовлении мембран с помощью золь-гель технологии.

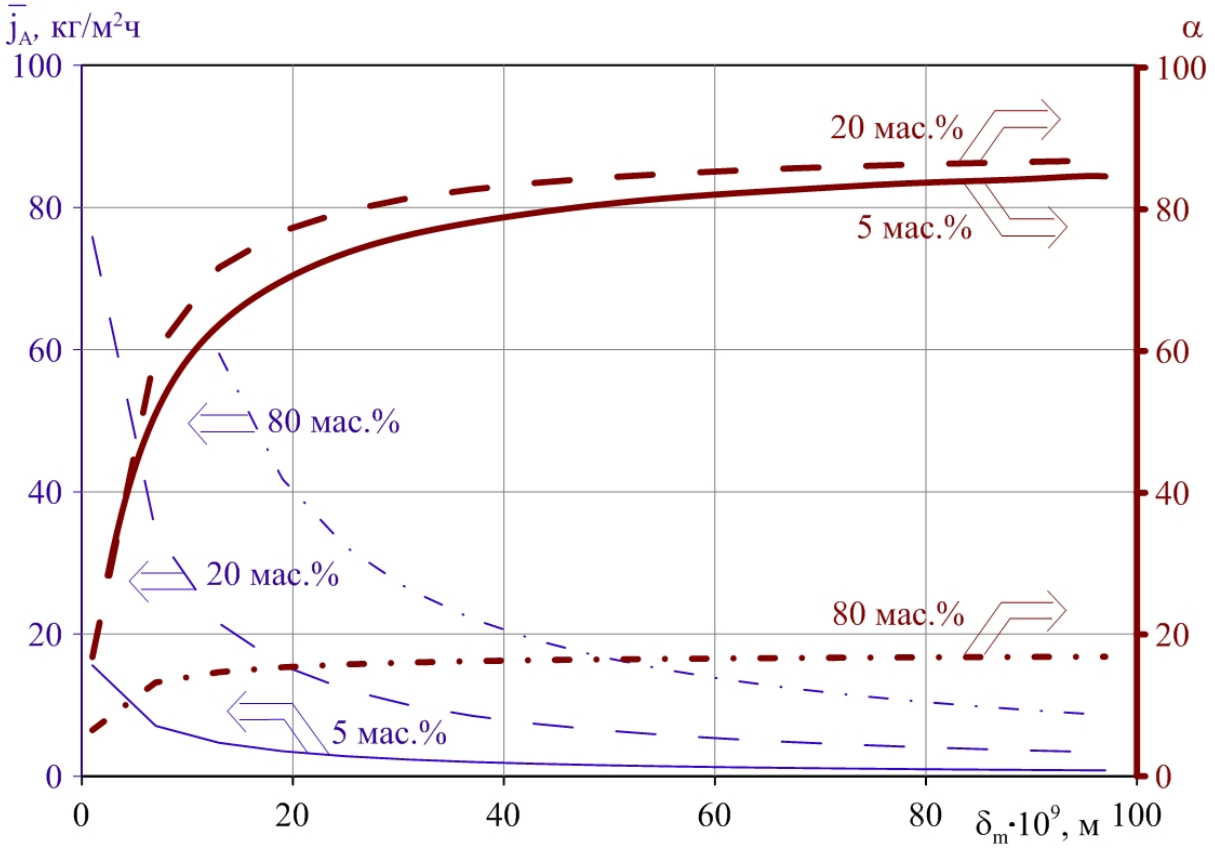

Рис. 11. Рассчитанные зависимости потока воды и коэффициента разделения от толщины селективного слоя мембран HybSi для обезвоживания смеси этанол/вода при температуре сырья 60°C и давлении пермеата 5 мм рт. ст.: сплошная линия – содержание воды в сырье 5 мас.%; штриховая линия – содержание воды в сырье 20 мас.%; штрих-пунктирная линия – содержание воды в сырье 80 мас.%.

На рисунке 12 представлены рассчитанные по модели зависимости потока воды и коэффициента разделения от приведенного коэффициента массоотдачи β^* [м/с], определяемого как коэффициент массоотдачи β, умноженный на молекулярную массу смеси и деленный на массовую плотность смеси. Из рисунка видно изменение лимитирующих стадий процесса массопереноса из сырьевого потока в пермеат. Так при уменьшении β^* ниже значения 0.4 наблюдается значительное уменьшение потока воды и коэффициента разделения. Очевидно, что в данной области значений β^* лимитирующей стадией является подвод компонентов из ядра жидкой фазы к поверхности мембраны. При увеличении β^* выше значения 0.4 постепенно лимитирующей становится стадия переноса

компонентов внутри мембраны. Таким образом, приведенные на рисунке 12 данные позволяют определить значение коэффициента масоотдачи β^* и соответствующей ей скорости течения смеси в мембранном модуле w_{lin}, выше которого заметного увеличения величины потока воды и коэффициента разделения не происходит.

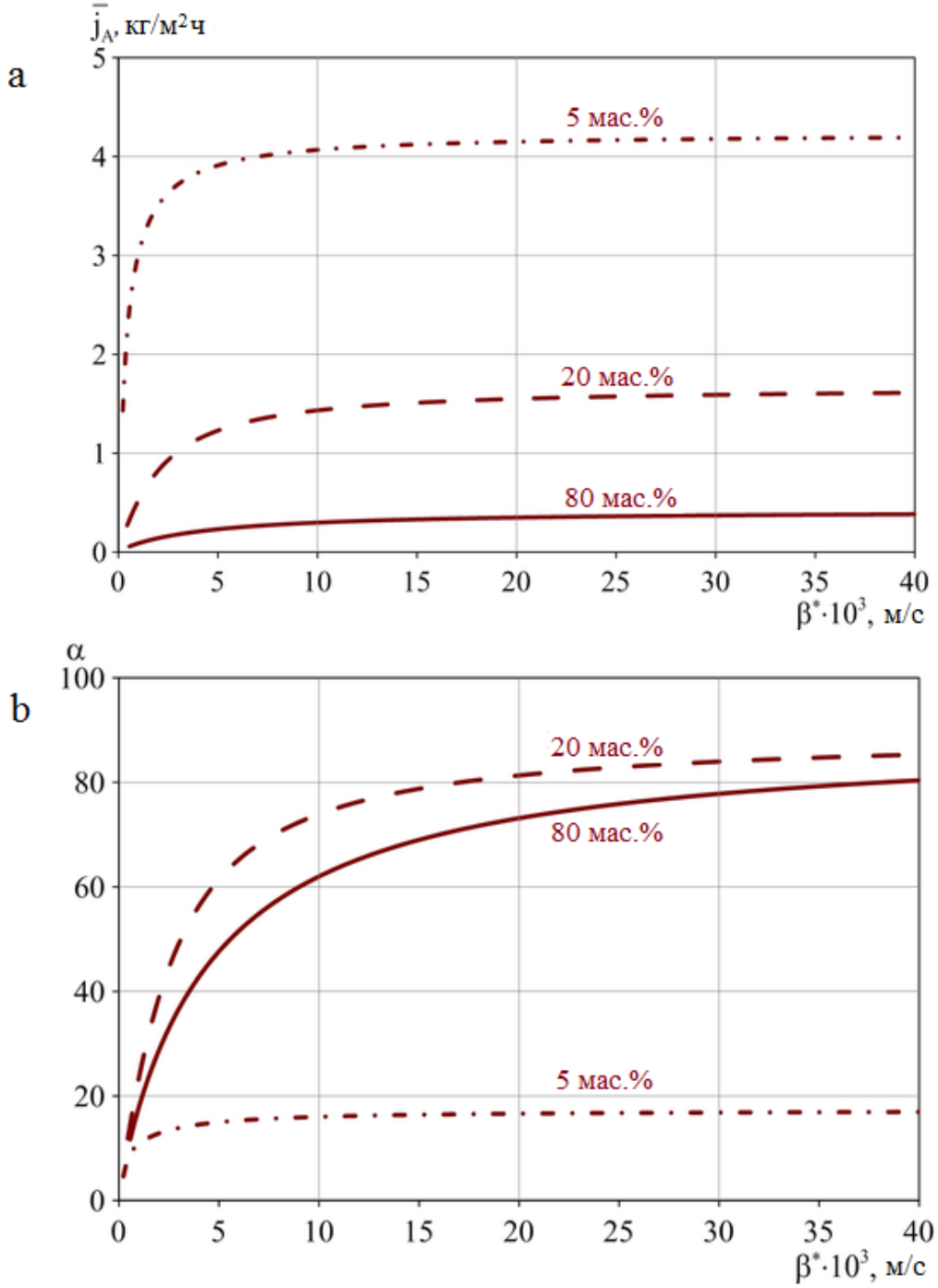

Рис. 12. Рассчитанные зависимости потока воды и коэффициента разделения от приведенного коэффициента массоотдачи β^* для обезвоживания смеси этанол/вода мембранами HybSi при температуре сырья 60°C и давлении пермеата 20 мм рт. ст.: сплошная линия – содержание воды в сырье 5 мас.%; штриховая линия – содержание воды в сырье 20 мас.%; штрих-пунктирная линия – содержание воды в сырье 80 мас.%. (a) поток воды через мембрану; (b) коэффициент разделения.

На рисунке 13 представлены рассчитанные по модели значения коэффициента разделения для мембран HybSi в зависимости от содержания воды в сырье для

первапорационного обезвоживания этанола и изопропанола. Из рисунка видно, что при одних и тех же значениях температуры и состава сырья значения коэффициента разделения для обезвоживания изопропанола приблизительно на 2 порядка превышают соответствующие значения для обезвоживания этанола. Во всех трех случаях при уменьшении содержания воды в сырье в ходе обезвоживания коэффициент разделения сначала растет до определенного максимального значения, а затем падает.

В случае обезвоживания этанола при температуре сырья 70°С максимум коэффициента разделения приходится на значение концентрации воды в сырье ~10 мас.% при давлении пермеата 20 мм рт. ст., а при углублении вакуума в пермеате до значения 5 мм рт. ст. местоположение максимума на кривой смещается в сторону 5 мас.%. При температурах сырья 60 и 80°С наблюдаются похожие смещения местоположения максимума коэффициента разделения при углублении давления пермеата. Наличие выявленного максимума во всех трех случаях может быть объяснено тем, что при определенной концентрации воды в сырье величина потока воды существенно снижается ввиду истощения водного компонента смеси на сырьевой стороне установки в ходе обезвоживания, а поток органического компонента остается практически на неизменном уровне или немного повышается. Наличие максимума на приведенных кривых должно быть учтено при выборе наиболее оптимальных условий работы первапорационной установки, работающей на керамических мембранах HybSi.

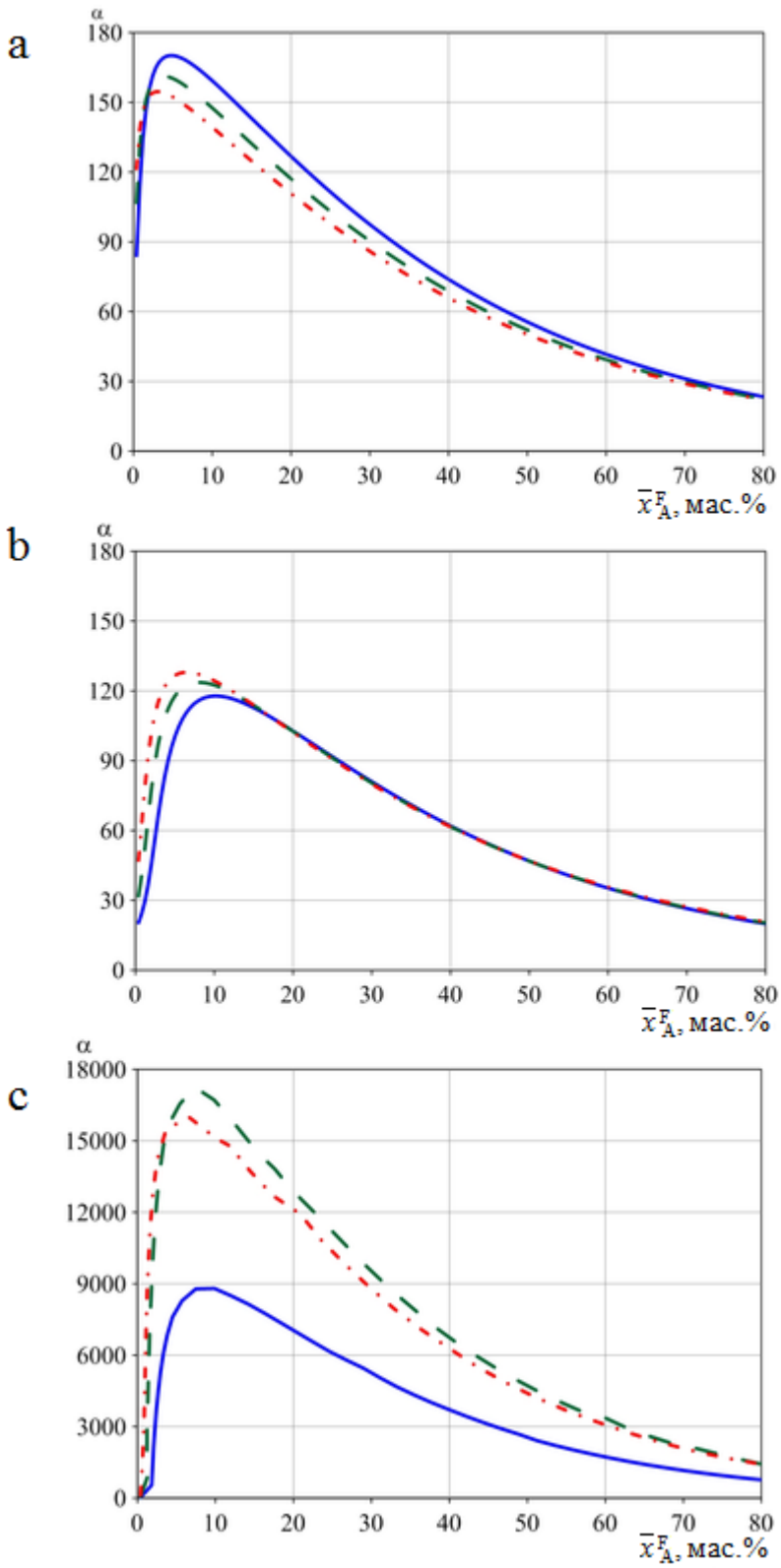

Рис. 13. Зависимость смоделированного коэффициента разделения от концентрации воды в сырье при температуре сырья 60°C (синяя сплошная линия), 70°C (штриховая зеленая линия) и 80°C (красная штрих-пунктирная линия) для обезвоживания через мембраны HybSi: (a) обезвоживание этанола при давлении пермеата 5 мм рт. ст.; (b) обезвоживание этанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.; (c) обезвоживание изопропанола при давлении пермеата 20 мм рт. ст.

4.8. Рассчитанные зависимости доли активных пор от параметров процесса при обезвоживании этанола мембранами HybSi

На рис. 14 и 15 представлены рассчитанные зависимости доли активных пор от содержания воды в сырье и температуры сырья при обезвоживании смеси этанол/вода через мембраны HybSi при давлении пермеата 20 мм рт. ст. Как видно из рисунков, при повышении температуры сырья доля активных пор в материале HybSi увеличивается, что свидетельствует об уменьшении количества адсорбированных молекул на поверхности материала HybSi и на каналах. Следовательно, для повышения эффективности процесса первапорации через мембраны HybSi температуру сырья необходимо поднять до более высоких значений. Как указывалось в нашем предыдущем исследовании [6], оптимальный диапазон рабочих температур для керамических мембран HybSi сдвинут в сторону более высоких значений по сравнению с полимерными мембранами.

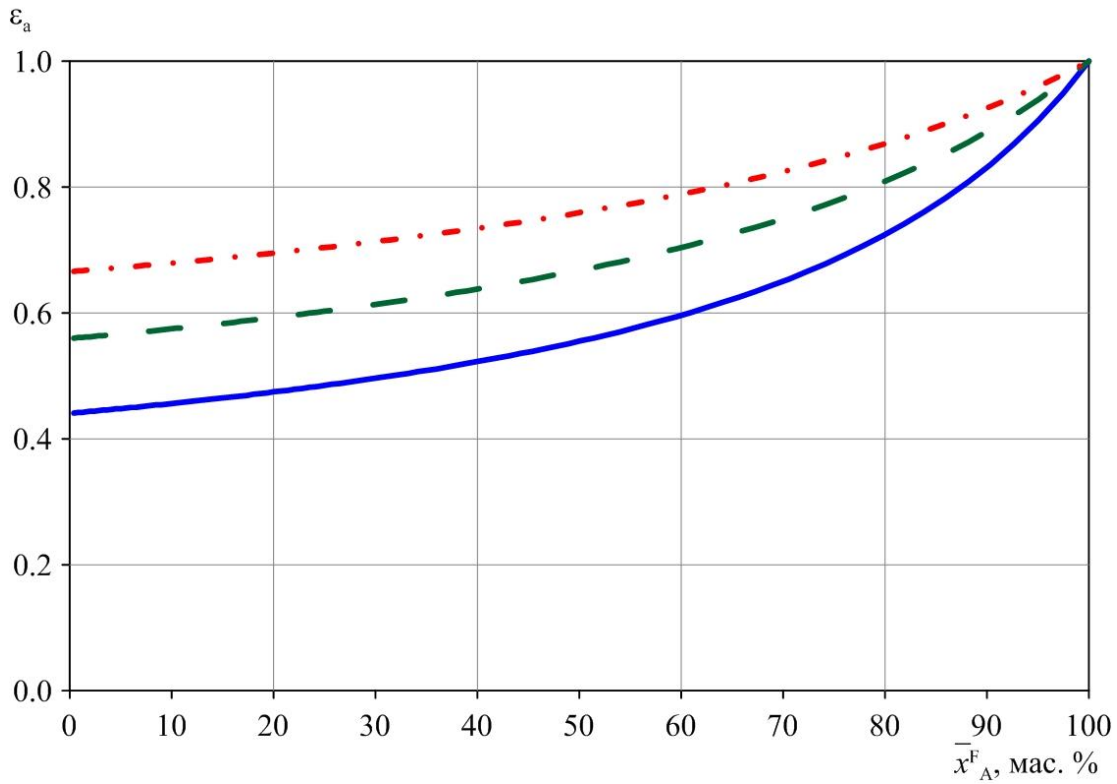

Рис. 14. Рассчитанные зависимости доли активных пор от содержания воды в сырье для обезвоживания смеси этанол/вода через мембраны HybSi при давлении пермеата 20 мм рт. ст. и температуре сырья 60°C (синяя сплошная линия), 70°C (штриховая зеленая линия) и 80°C (красная штрих-пунктирная линия).

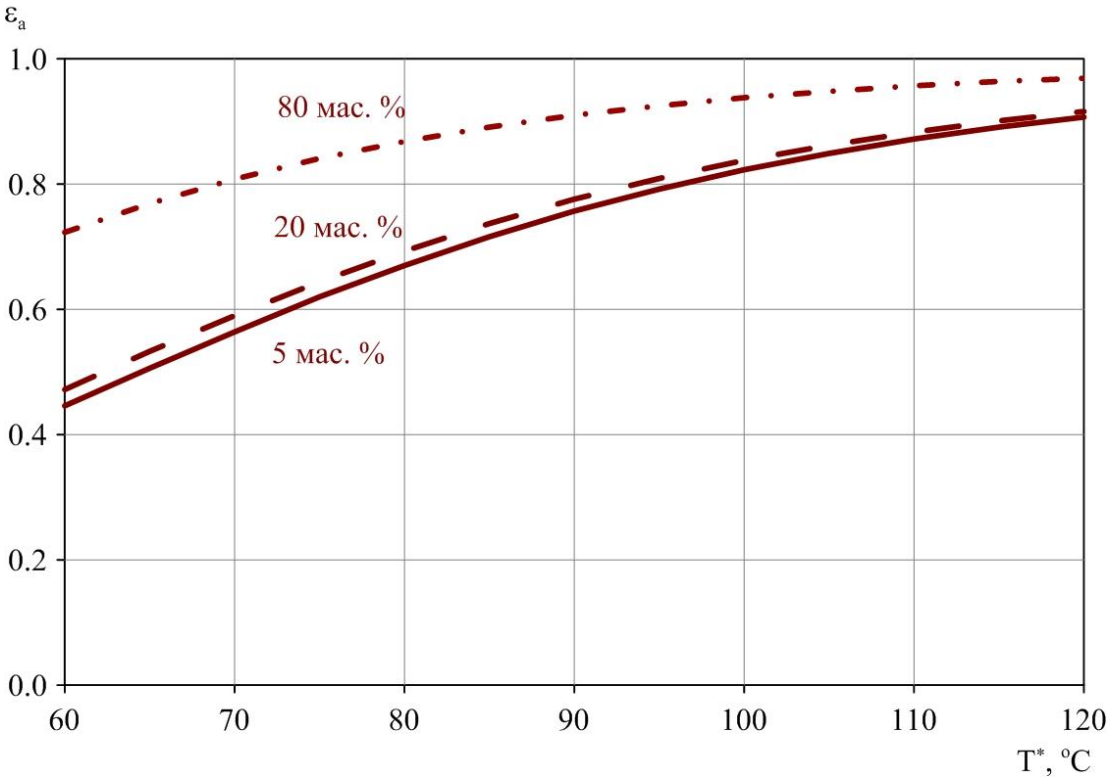

Рис. 15. Рассчитанные зависимости доли активных пор от температуры сырья для обезвоживания смеси этанол/вода через мембраны HybSi при давлении пермеата 20 мм рт. ст. и содержании воды в сырье 5 мас.% (сплошная линия), 20 мас.% (штриховая линия) и 80 мас.% (штрих-пунктирная линия).

5. Заключение

Выполненное экспериментальное исследование с применением мембран HybSi позволяет сделать следующие заключения. Коэффициент разделения и полный поток пермеата оказываются выше для обезвоживания изопропанола по сравнению с обезвоживанием этанола. Для случая обезвоживания этанола при падении концентрации воды в сырье ниже 10–20 мас.% потери этанола через мембраны HybSi резко возрастают, чего не происходит при обезвоживании изопропанола. Различие в проницании этанола и изопропанола через мембраны HybSi может быть объяснено различием в диффузии органического компонента через эти мембраны, связанной с различиями в размерах молекул этанола и изопропанола, а также различием в относительной летучести воды в смесях этанол/вода и изопропанол/вода. Также обнаружено, что зависимость коэффициента разделения от концентрации воды в сырье немонотонна; максимум достигается при концентрации воды в сырье несколько процентов, что необходимо принимать во внимание при выборе оптимальных условий работы установки.

Из анализа результатов расчета по предложенной модели можно сделать следующие основные выводы. Модель способна воспроизвести экспериментально измеренный максимум на кривой зависимости коэффициента разделения от концентрации воды в сырье. Также модель воспроизводит с хорошей точностью экспериментально измеренную зависимость потока воды от концентрации воды в сырье во всей концентрационной области для случаев обезвоживания этанола и изопропанола мембранами HybSi, а также для случая обезвоживания этанола мембранами из цеолита NaA (экспериментальные данные других авторов). Для случая обезвоживания глицерина мембранами HybSi (экспериментальные данные других авторов), наблюдается значительное расхождение рассчитанных данных с эсперименталными в области

содержания воды в сырье более 60% что говорит о необходимости замены изотермы адсорбции Ленгмюра более сложными изотермами адсорбции. Рассчитанная по модели оптимальная толщина селективного слоя мембран HybSi оказалась ~50 нм. Введенный в данной работе параметр модели под названием «доля активных пор» оказался меньше 1 для всех рассмотренных случаев. Следовательно, при первапорации через мембраны HybSi и NaA массоперенос происходит только через «активные» поры или каналы на поверхности селективного слоя этих мембран. Результаты проведенного исследования также показали линейное повышение потока воды и потока органического компонента с повышением температуры сырья.

Проведенное исследование показало потенциальную возможность применения керамических мембран HybSi для создания первапорационных установок по разделению смесей этанол/вода и изопропанол/вода, а также применимость разработанного подхода моделирования на основе применения концепции «растворение-диффузия» и понятия «доля активных пор» для предсказания сепарационных характеристик первапорационных мембран (в частности, мембран HybSi и NaA) при использовании ограниченного количества экспериментальных данных, а также для разработки мембран с заранее заданными значениями полного потока и коэффициента разделения. Результаты исследования могут быть использованы для проектирования мембранных первапорационных установок и для разработки различных теоретических (возможно, более сложных) моделей разделения.

Список литературы

[1] A. Jonquières, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, B. Chrétien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, J. Membr. Sci. 206 (2002) 87–117.

[2] H.L. Castricum, R. Kreiter, H.M. van Veen, D.H.A. Blank, J.F. Vente, J.E. ten Elshof, High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid-stability, J. Membr. Sci. 324 (2008) 111–118.

[3] H.M. van Veen, M.D.A. Rietkerk, D.P. Shanahan, M.M.A. van Tuel, R. Kreiter, H.L. Castricum, J.E. ten Elshof, J.F. Vente, Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes, J. Membr. Sci. 380 (2011) 124–131.

[4] S.-K. Mah, S.-P. Chai, T.Y. Wu, Dehydration of glycerin solution using pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes, J. Membr. Sci. 450 (2014) 440–446.

[5] R.R. Akberov, A.R. Fazlyev, A.V. Klinov, A.V. Malygin, M.I. Farakhov, V.A. Maryakhina, S.M. Kirichenko, Dehydration of diethylene glycol by pervaporation using HybSi ceramic membranes, Theor. Found. Chem. Eng. 48 (2014) 650–655.

[6] R.R. Akberov, A.R. Fazlyev, A.V. Klinov, A.V. Malygin, M.I. Farakhov, V.A. Maryakhina, Pervaporation technology for regeneration of diethylene glycol at Russian complex gas treatment plants with the use of ceramic membranes HybSi, J. Nat. Gas Sci. Eng. 26 (2015) 670–682.

[7] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, Phil. Trans. 156 (1866) 399–439.

[8] L.Y. Jiang, Y. Wang, T.S. Chung, X.Y. Qiao, J.Y. Lai, Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation, Prog. Polym. Sci. 34 (2009) 1135–1160.

[9] Y. Wang, S.H. Goh, T.S. Chung, N. Peng, Polyamide-imide/polyetherimide dual-layer hollow fiber membranes for pervaporation dehydration of C1-C4 alcohols, J. Membr. Sci. 326 (2009) 222–233.

[10] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, J. Membr. Sci. 107 (1995) 1–21.

[11] X. Feng, R.Y.M. Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: a review, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1048–1066.

[12] W.F. Guo, T.S. Chung, T. Matsuura, Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity, J. Membr. Sci. 245 (2004) 199–210.

[13] X.Y. Qiao, T.S. Chung, W.F. Guo, T. Matsuura, M.M. Teoh, Dehydration of isopropanol and its comparison with dehydration of butanol isomers from thermodynamic and molecular aspects, J. Membr. Sci. 252 (2005) 37–49.

[14] Y. Wang, L.Y. Jiang, T. Matsuura, T.S. Chung, S.H. Goh, Investigation of the fundamental differences between polyamide-imide (PAI) and polyetherimide (PEI) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation, J. Membr. Sci. 318 (2008) 217–226.

[15] L.Y. Jiang, T.S. Chung, Homogeneous polyimide/cyclodextrin composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, J. Membr. Sci. 346 (2010) 45–58.

[16] Y. Wang, T.S. Chung, B. Neo, M. Gruender, Processing and engineering of pervaporation dehydration of ethylene glycol via dual-layer polybenzimidazole (PBI)/polyetherimide (PEI) membranes, J. Membr. Sci. 378 (2011) 339–350.

[17] N.L. Le, Y. Wang, T.S. Chung, Poly(ether-block-amide)/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions, J. Membr. Sci. 379 (2011) 174–183.

[18] G.M. Shi, Y. Wang, T.S. Chung, Dual-layer PBI/P84 hollow fibers for pervaporation dehydration of acetone, AIChE J. 58 (2012) 1133–1145.

[19] C.H. Cho, K.Y. Oh, J.G. Yeo, S.K. Kim, Y.M. Lee, Synthesis, ethanol dehydration and thermal stability of NaA zeolite/alumina composite membranes with narrow non-zeolitic pores and thin intermediate layer, J. Membr. Sci. 364 (2010) 138–148.

[20] A.I. Razinov, O.V. Maminov, G.S. Dyakonov, Theoretical Foundations of Chemical Engineering Processes, Kazan State Technological University Press, Kazan, 2005.

[21] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, second ed., John Wiley and Sons Inc., Chichester, 2004.

[22] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, AIChE J. 14 (1968) 135–144.

[23] A.G. Kasatkin, Basic Processes and Apparatuses in Chemical Technology, OOO TID “Alliance”, Moscow, 2005.

[24] H.M. van Veen, Y.C. van Delft, C.W.R. Engelen, P.P.A.C. Pex, Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 361–366.

[25] R.W. van Gemert, F.P. Cuperus, Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation, J. Membr. Sci. 105 (1995) 287–291.

[26] M. Kondo, M. Komori, H. Kita, K. Okamoto, Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane, J. Membr. Sci. 133 (1997) 133–141.

[27] A. Urtiaga, C. Casado, M. Asaeda, I. Ortiz, Comparison of SiO2-ZrO2-50% and commercial SiO2 membranes on the pervaporative dehydration of organic solvents, Desalination 193 (2006) 97–102.

[28] A.W. Verkerk, P. van Male, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 689–695.

[29] J.J. Jafar, P.M. Budd, Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes, Microporous Mater. 12 (1997) 305–311.

[30] J. Sekulic, J.E. ten Elshof, D.H.A. Blank, Selective pervaporation of water through a nonselective microporous titania membrane by a dynamically induced molecular sieving mechanism, Langmuir 21 (2005) 508–510.