

5. Малахов, С. А. Совершенствование технологии обжига углеграфитовой продукции в многокамерных печах обжига закрытого типа: автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук : спец. 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» [Текст] / С. А. Малахов. - Владикавказ, 2004. - 30 с.
6. Poinso, T. Theoretical and numerical combustion [Текст] / Thierry Poinso, Denis Veynante. - 2nd ed. - Philadelphia : Edwards, 2005. - 522 p.
7. A New k-ε Eddy-Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows - Model Development and Validation [Текст] / T.-H. Shih, W. W. Liou, A. Shabir, Z. Yang, J. Zhu // Computers Fluids. - 1995. - Vol. 24, No. 3. - P. 227-238.
8. Henkes, R. A. W. M. Natural Convection Flow in a Square Cavity Calculated with Low-Reynolds-Number Turbulence Models [Текст] / R. A. W. M. Henkes, F. F. van der Flugt, C. J. Hoogendoorn // Int. J. Heat Mass Transfer. - 1991. - Vol. 34 - P. 1543-1557.
9. Magnussen, B. F. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion [Текст] / B. F. Magnussen, B. H. Hjertager // In 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute. - Pittsburgh, 1976 - P. 719-727.
10. Spalding, D. B. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames [Текст] / D. B. Spalding // In 13th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute. - Pittsburgh, 1971 - P. 649-657.

Проведено дослідження механізмів масопереносу при розділенні багатокомпонентних рідких органічних сумішей на первапораційних гомогенних полімерних мембранах, що відрізняються морфологією макромолекулярної решітки. Показано взаємозв'язок між механізмами переносу різних молекул, які складають окремі речовини і є компонентами суміші, із структурою мембрани, а також режимами ведення технологічних процесів первапораційного розділення

Ключові слова: первапорація, полімерна мембрана, механізм масопереносу, компонента органічної суміші, фракція

Проведены исследования механизмов массопереноса при разделении многокомпонентных жидких органических смесей на первапорационных гомогенных полимерных мембранах, отличающихся друг о друга морфологией макромолекулярной решетки. Показана взаимосвязь между механизмами переноса разных молекул, составляющих отдельные вещества и являющихся компонентами смеси, с структурой мембраны, а также режимами ведения технологических процессов первапорационного разделения

Ключевые слова: первапорация, полимерная мембрана, механизм массопереноса, компонент органической смеси, фракция

УДК 628.316.12

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ. ЧАСТЬ 2

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра биотехники и инженерии
факультета биотехнологии и
биотехники
Национальный технический
университет Украины «Киевский
политехнический институт»
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина,
03056

1. Введение

Необходимость качественного улучшения товарных продуктов в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности с одновременными жесткими требованиями по защите окружающей среды является, на сегодняшний день, абсолютно базальтернативной.

Решать эти требования с применением традиционных конвекционных технологий становится прогрессивно усложняющейся задачей. Перспективным направлением разрешения проблемы является использование мембранных технологий. Огромное количество промышленных патентов в этой области за последние десятилетия свидетельствуют о востребованности мембранных технологий. Многими крупными компаниями созданы опытно промышленные

мембранные установки по разделению и переработке жидких и газообразных органических смесей. Однако, применение мембранных установок в нефтеперерабатывающей промышленности из-за некоторых специфических, не решенных до конца проблем, связанных с взаимодействием исходного вещества с материалом мембраны, являются редкими.

Целью данной работы является исследование процессов массопереноса в теле полимерной мембраны при разделении многокомпонентной жидкой органической смеси.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на мембранной установке (рис. 1). В качестве мембран применялись по-

лимерные, симметричные, толстые (0,8 мм) первапорационные мембраны на основе синтетического каучука.

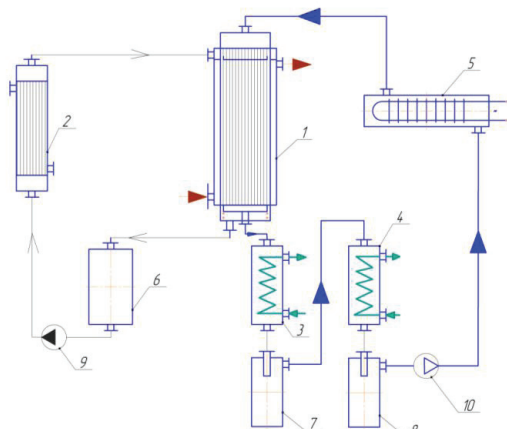


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – мембранный аппарат; 2 – термостат; 3, 4 – конденсатор; 5 – калорифер; 6 – емкость; 7, 8 – мерник; 9, 10 – насос

Мембраны подвергались специальной обработке с целью создания в теле диффузионных каналов прохождения молекул пенетрантов. Все технологические процессы первапорации проводились при атмосферном давлении и в температурном диапазоне 35-55; 75-120 °С. Концентрацию выделяемых компонентов определяли с помощью газовой хроматографии. Для оценки количества высокомолекулярных компонентов применялся метод прецизионного взвешивания мембран до и после процесса первапорации, а также взвешивание вытесненных из активного слоя мембран высокомолекулярных компонентов.

3. Исследования и обсуждение результатов

В качестве исследуемой исходной смеси применялся стабильный, газовый конденсат, который состоял из бензиновой фракции (~80%), дизельной фракции (~15%) и масляной компоненты. Бензиновая компонента представляет собой совокупность низкомолекулярных веществ по сравнению с молекулами остальных компонентов. В первом приближении газовый конденсат можно представить как смесь трех компонентов - низкомолекулярного (бензиновая фракция), более высокомолекулярного (дизельная фракция) и высокомолекулярного (масло). Приближение в данном случае означает то, что мы рассматриваем каждую фракцию как одну компоненту, однако помним, что каждый из них включает в себе множество разных по весу и форме строения молекул, которые в свою очередь объединяются в узкие подфракции. Схематически растворение газового конденсата в полимерной мембране [1, 2] можно симулировать, как растворение трехкомпонентной органической смеси (рис. 2). Рассмотрим ситуацию, когда сродство всех трех компонентов смеси с материалом мембраны примерно одинаковы. Т.е. все три компонента в принципе могут быть растворены в активном слое мембраны, однако в связи с различным весом и формой молекул разных

компонентов смеси, скорости их движения в зоне фазы растворения будут разными. Кроме этого легкие молекулы (○) стремительно оккупируют т.н. разрешенные области полимерной мембраны, не будут давать такой возможности более крупным молекулам (●, ⊗), более того, легкие молекулы могут вытеснить крупные молекулы из уже занятых ими мест, тем самым, увеличивая свое доминирующее присутствие в зоне фазы растворения.

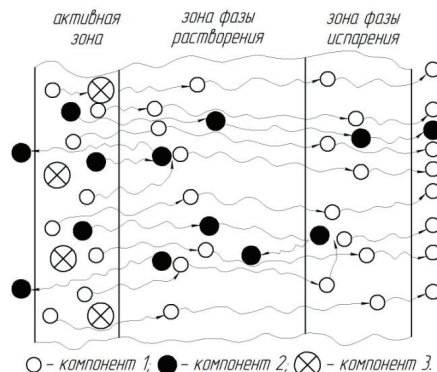


Рис. 2. Массоперенос в теле мембраны

Более подвижные тяжелые молекулы (●), отнесенные в активную зону очевидно покидают ее и захватываются потоком исходной жидкости, тогда как, менее подвижные, т.е. более тяжелые молекулы (⊗) не могут покинуть активную зону. Данная ситуация и /или перераспределение растворенных в полимере молекул разных компонентов исходной смеси наблюдается тем четче чем меньше концентрация легких молекул пенетранта. Следует подчеркнуть, что описываемая ситуация часто наблюдается при разделении многокомпонентных органических смесей, когда два или более компонентов имеют схожее сродство с материалом мембраны и только один из них имеет доминирующую проницаемость т.е. является пенетрантом при определенных параметрах ведения технологического процесса [3, 4].

На рис. 3 представлены концентрационные кривые распределения двух разных, высокомолекулярных компонентов в теле мембраны (кривая 2, кривая 3), а также кривая проницаемости (кривая 1) легкого компонента (пенетранта) в зависимости от концентрации легкого компонента в исходной смеси. Данные были получены с помощью аппроксимации многочисленных [5, 6, 7] экспериментальных результатов.

Из рис. 3 видно, что при концентрации пенетранта в исходной жидкости меньше, чем 10% (такая ситуация возникает или когда в качестве исходной жидкости имеем тяжелые углеводородные смеси, или когда после интенсивного отбора пенетранта и отсутствии подвода исходного сырья его концентрация в подаваемой жидкости резко падает), существует большая вероятность накопления в активной зоне высокомолекулярных соединений (компонента ⊗, кривая 3, рис. 3). Концентрация молекул более подвижного компонента (●) ничтожно мала, однако они могут проникать в зону фазы испарения, откуда их в последствии вытесняют легкие компоненты и только ничтожная часть (≤ 5%) может проникать через зону фазы испарения в

паро-газовую фазу пенетранта. При повышении концентрации пенетранта в исходной жидкости выше 20% проникновение более высокомолекулярных молекул компонента (•) в зону фазы испарения резко падает, а при 30% можно им пренебречь. После полного отбора легкого компонента (◦) или бензиновой фракции процесс массопереноса в мембране меняется. Из-за отсутствия подвижных, легких молекул передвижение высокомолекулярных составляющих компонентов (•, ⊗) в зоне фазы растворения становится более доступным.

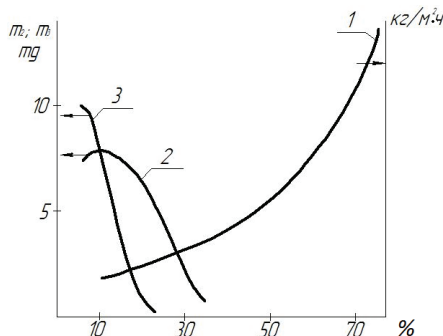


Рис. 3. Кривая 1 — зависимость проницаемости легкого компонента от его концентрации в исходной смеси; кривая 2 — зависимость концентрации высокомолекулярной (дизельной) компоненты от содержания легкого компонента (пенетранта) в исходной смеси; кривая 3 — зависимость концентрации высокомолекулярной (масляной) компоненты от содержания легкого компонента (пенетранта) в исходной смеси

Однако необходимо подчеркнуть, что при низких температурах 35-55 °С колебательная энергия макромолекулярных цепей полимера не достаточна для преодоления зоны фазы испарения молекулами компонента 2 (•). То есть следует увеличить температуру ведения технологического процесса выделения. При этом следует учитывать тот факт, что при увеличении температуры увеличивается способность диффузии всех растворенных в полимере компонентов, однако уменьшается степень взаимодействия между молекулами и полимером, тем самым, уменьшается сорбция. Кроме этого, количество тяжелых молекул компонента 3 (⊗) в активной зоне, очевидно, будет увеличиваться, частично блокируя передвижение более легких молекул компонента 2 (•). При увеличении температуры увеличивается колебательная энергия макромолекулярных цепей полимера, что в свою очередь может образовать в некоторых областях структурные зазоры через которые могут проникать крупные молекулы. Проведенные нами эксперименты показали, что увеличение температуры на 20-30 °С (75-80 °С) позволяет выделить, с достаточно высоким потоком проницаемых молекул, более легкие составляющие компонента 2 (•), являющиеся керосиновой узкой фракцией. Выделение основной составляющей (дизельной фракции) компонента 2 (•) и тем более тяжелых молекул компонента 3 (⊗) невозможно даже после увеличения температуры до 120 °С. Вероятно, колебательная энергия макромолекулярной структуры данной полимерной мембраны, при таких температурах не может стимулировать создание диффузионного поперечного сечения необходимой величины для их прохождения

через тело мембраны [8, 9, 10]. В тоже время, в активной зоне возрастает концентрация тяжелых молекул компонента 3 (⊗). Для выделения дизельной фракции нами применялись полимерные мембраны с более жесткой макромолекулярной решеткой. Колебательная энергия такой макромолекулярной структуры при температурах ≥ 100 °С оказывается достаточной для диффузии молекул дизельной фракции через мембрану с достаточно высоким значением величины потока. Увеличение жесткости решетки деформирует зонное строение полимерной мембраны (рис. 1). Ширина зоны фазы растворения и активной зоны существенно уменьшается, при этом увеличивается зона фазы испарения. Более того, повышение температуры ведения процесса уменьшает величину сорбции, что в свою очередь сводит до минимума степень растворимости тяжелых, высокомолекулярных составляющих компонента 3, из-за более высокого значения энергии растворимости этого компонента в данной мембране. Исходя из этого, эффект "набухания" резко падает. Основным механизмом обеспечения селективности в мембранах с жесткой структурой является избирательная диффузия.

4. Выводы

Механизм массопереноса в теле полимерной мембраны в зависимости от типа мембраны и состава исходного сырья, меняется. Для разделения многокомпонентных органических смесей, когда два или более компонентов смеси, отличающиеся весом и формой составляющих молекул, имеют схожее сродство с материалом мембраны, а один из них имеет доминирующую величину проницаемости, обычно применяются гибкие мембраны. Механизмом разделения и массопереноса, в этом случае, является разность скоростей перемещения молекул и вытеснения легкими молекулами более тяжелых в зоне фазы растворения. При этом ширина данной зоны является преобладающей. После полного отбора низкомолекулярного компонента, при сравнительно низких температурах (≤ 100 °С) можно выделять масляную компоненту.

Для выделения дизельного компонента применяются более жесткие мембраны. Основным механизмом переноса является избирательная диффузия через зону фазы испарения, при этом ширина зоны фазы испарения является доминирующей.

С большей долей уверенности можно предположить, что применение полимерных мембран для выделения отдельных компонентов из многокомпонентных органических смесей, таких как сырая нефть, газовый конденсат, пиролизная жидкость и т. д. представляется весьма перспективным. Исходную жидкость можно разделить по фракциям (бензиновую, дизельную, масляную), более того, каждую из них можно разложить на еще более узкие фракции, например: керосиновую, лигроиновую, соляровую и так далее. Кроме этого, шаговое, тонкое выделение позволяет отделить от бензиновой фракции вещества с нулевым значением октанового числа, тем самым получать высокооктановые бензины без применения дополнительных этапов переработки. Кроме этого, большой интерес представляет выделение полностью обезвоженного керосина, а также компонентов масла.

Литература

1. Marion K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Текст] / The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand. – 2006. – с.18-56.
2. Rajeev S. Prabhakar, Benny D. Freeman, Ian Roman. Gas and Vapor Sorption and Permeation [Текст] / Macromolecules. 2004. – 37. – с.7688-7697.
3. Peter Ross Neal. An Examination of the nature critical flux and membrane fouling by direct observation [Текст] / The University of New South Wales. – 2006.
4. T.A.Peters, R.A. vanDam. Hollow fiber microporous silica membranes for gas separation and pervaporation [Текст] / Journal of membrane Science. – 2005. – 248. – с.73-80.
5. И.А.Буртная. Мембранное разделение стабильных газовых конденсатов [Текст] / И.А.Буртная, А.И.Гагулашвили, О.О.Гачечиладзе, Л.И.Ружинская, А.И.Хананашвили, Н.В.Шафаренко // Химия и технология топлив и масел.-2005.- №6(532).-с.10-12.
6. И.А.Буртная. Имплементация нанотехнологий в утилизации шин (Вторая часть) [Текст] / И.А.Буртная, О.О.Гачечиладзе // Восточно-европейский журнал передовых технологий.-2012.-№2/12(56). – с.50-53.
7. Мембранное выделение керосиновой и дизельной фракций из смеси тяжелой нефти и газового конденсата [Текст] // Промышленный сервис.-2012. - №1(42). – с.2-4.
8. Shao D., Huang R.Y.M. Polymeric membrane Pervaporation. [Текст] / Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. – 2006.
9. M.H.Klopferand, B.Flaconneche . Transport Properties of Gases in Polymers [Текст], Bibliographic Review / Oil & Gas Science and Technology. – 2001. - Vol 56, No. 3. – с.223-244.
10. Stern S.A. Polymers for gas separation: the next decade [Текст] / J.Membr.Sci. – 1994. - V. 94. – с.1–65.