

*Досліджено динаміку зміни кінетичних параметрів процесів сорбції та десорбції молекул різних розчинників в кремнійорганічних мембранах, що відрізняються один від одного жорсткістю решітки. Встановлено кореляцію між морфологією полімерних мембран та основними кінетичними параметрами процесів розчинення і дифузії. Запропоновано оригінальний спосіб фізичного опису й не ідеальних термодинамічних процесів за допомогою класичних законів*

*Ключові слова: мембрана, розчинник, коефіцієнти розчинення, набухання, дифузія, класичні закони, сорбція, десорбція*

*Исследована динамика изменения кинетических параметров процессов сорбции и десорбции молекул разных растворителей в кремнийорганических мембранах, отличающихся друг от друга жесткостью решетки. Установлена корреляция между морфологией полимерных мембран и основными кинетическими параметрами процессов растворения и диффузии. Предложен оригинальный способ физического описания не идеальных термодинамических процессов с помощью классических законов*

*Ключевые слова: мембрана, растворитель, коэффициенты растворения, набухание, диффузия, классические законы, сорбция, десорбция*

УКД 628.316.12

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ. ЧАСТЬ 4

**И. А. Буртная**

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

**О. О. Гачечиладзе**

Кандидат физико-математических наук  
Директор  
ДП «Грузино-украинский дом»  
пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

### 1. Введение

Для повышения эффективности применения мембранной технологии в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, важно определить оптимальные критерии отбора полимерных мембран для решения тех или иных задач, таких как переработка сырой нефти или других смесей жидких углеводородов, очистка от нежелательных примесей уже выделенных фракций и т.д. Одним из основных механизмов реализации полупроницаемости полимерных мембран, является избирательная сорбция молекул пенетранта, которая в свою очередь возникает вследствие растворения мембраны молекулами пенетранта или растворителя. Термодинамический процесс растворения мембраны в растворителе сопровождается и\или является следствием довольно значимых явлений, таких как деформация макромолекулярной структуры полимерной мембраны и эффект «набухания» мембраны. Все они являются следствием кинетических процессов, возникающих в термодинамической системе полимер – растворитель, а именно, диффузии небольших молекул растворителя в макроструктуру полимера. Определив механизмы диффузии, очевидно, можно детерминировать некоторые кинетические параметры и\или найти способ вычислить коэффициенты диффузии, не проводя предварительных экспериментов. Несмотря на множество публикаций, которые посвящены термодинамическим и кинетическим

процессам, протекающим в полимерных мембранах, на сегодняшний день нет однозначной, подтвержденной экспериментальными данными теории, описывающей процессы перемещения сорбированных молекул в объеме полимерной мембраны.

### 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Основным свойством полимерных мембран, позволяющим применять их в качестве «нано» фильтров для разделения жидких органических смесей, является полупроницаемость, а физической величиной определяющей полупроницаемость - коэффициент проницаемости:

$$P = SD, \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент растворимости, термодинамический фактор процесса разделения, определяющий реализованный в мембране градиент концентрации при заданной движущей силе;  $D$  – коэффициент диффузии, кинетический фактор процесса, характеризующего массоперенос при заданном градиенте концентрации пенетранта.

Существуют разные мнения [1, 2] по поводу относительных вкладов этих двух коэффициентов в процессе разделения жидкости с помощью полимерной мем-

браны. Другими словами, вопрос что важнее, избирательная сорбция или избирательная диффузия, стоит давно, однозначно можно сказать, что оба процесса являются неотъемлемой частью мембранного разделения. Полимерную мембрану схематически можно представить [3, 4] как совокупность трех областей. Активной зоны, где формируется слой сорбированных молекул, преимущественно, молекул пенетранта, зоны фазы растворения, в которой происходит перенос молекул с активной зоны и где протекают кинетические процессы, такие как сольватация и набухание и наконец, зоны фазы испарения, являющейся областью испарения молекул пенетранта. В предыдущих частях статьи [1, 4, 5] мы рассматривали условия растворения системы растворитель – полимер, с точки зрения термодинамики. Кратко сформулируем их еще раз. Итак, для начала самопроизвольного смещения молекул растворителя и компонентов макромолекулярной матрицы полимера необходимо, чтобы изменения свободной энергии системы были отрицательными, то есть  $\Delta G_{см} < 0$ . Учитывая второй закон термодинамики, описывающий растворение полимера, можно записать:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} < 0, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{см}$  представляет собой изменение энтальпии смещения;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta S_{см}$  – изменение энтропии смещения [5].

Так как, растворение высокомолекулярного полимера сопровождается незначительным увеличением энтропии системы, то величина и знак энтальпии являются основным фактором, определяющим знак изменения энергии Гиббса. Гильдебранд, Скотт и Скетчард ввели основной параметр процесса растворения – «плотность когезионной энергии»  $\Delta E/V$ , которая представляет собой энергию необходимую для разрыва всех межмолекулярных связей единицы объема материала (жидкости или полимера). Таким образом, учитывая взаимосвязь параметра растворимости Гильдебранда с плотностью когезионной энергии,

$$\delta = (E/V)^{1/2} \quad (3)$$

можно записать следующее выражение для изменения энтальпии системы во время растворения полимера:

$$\Delta H_{см} = V_{см}(\delta_p - \delta_n)^{1/2} \cdot v_p \cdot v_n, \quad (4)$$

где  $V_{см}$  – общий объем смеси;  $v_p, v_n$  – объемные доли фракций;  $\delta_p, \delta_n$  – параметры растворимости растворителя и полимера.

Согласно выше изложенному видно, что спонтанное взаимное смещение будет происходить при любом соотношении компонентов, если  $\Delta H_{см}$  близка к нулю. Т. е. когда  $\delta_p \cong \delta_n$ ,  $\Delta H_{см} \rightarrow 0$  и  $\Delta G < 0$ . Однако параметр растворимости Гильдебранда не учитывает взаимодействия между молекулами. Силы межмолекулярных взаимодействий можно разделить на три типа: дисперсные, полярные и силы, возникающие за счет водородных связей. Тогда суммарную когезионную энергию можно представить как сумму трех компонентов  $E_{сум} = E_d + E_{п} + E_{в}$ , разделив выражение на молярный объем получим параметр Гильдебранда как сумму параметров Хансена:

$$E/V = E_d/V + E_{п}/V + E_{в}/V \quad (5)$$

или

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_{п}^2 + \delta_{в}^2. \quad (6)$$

Таким образом, исходя из выражения (4), чем ближе значения плотностей суммарных когезионных энергий растворителя и полимера, тем выше вероятность взаимного растворения. Наиболее распространенный вид межмолекулярных взаимодействий обеспечивается дисперсионными силами. Учитывая тот факт, что дисперсионные силы имеют тенденцию к увеличению с возрастанием размера и массы молекул, то очевидно, что степень растворимости будет возрастать по мере увеличении массы молекул растворителя, сохраняя при этом, условия близости значений плотностей когезионных энергий растворителя и полимера. Следует отметить, что при сорбционном механизме разделения, проницаемость возрастает по мере увеличения размера и массы пенетрантов, тогда как, при диффузионном механизме разделения увеличение массы и размеров приводит к уменьшению коэффициента диффузии пенетрантов то есть проницаемости диффундирующих молекул [5, 6]. Итак, после создания благоприятных условий для растворения данного полимера в данном растворителе, необходимо рассмотреть физический процесс, который предшествует растворению – набухание полимера. Эффект набухания является следствием некоторых кинетических процессов. А именно: диффузии молекул растворителя в объеме полимера; их взаимодействия со структурными элементами макромолекулярной матрицы полимера с образованием эффекта сольватации; деформации макромолекулярных цепей полимера с одновременным увеличением его объема; образования «пустот» в матрице полимера и наконец, стремительного увеличения потока молекул растворителя, занимающего «пустоты» с существенным увеличением массы полимера. Несмотря на ряд выше перечисленных кинетических процессов, многие исследователи эффект набухания относят к термодинамическому явлению. Вследствие огромной разности в размерах молекул растворителя и полимера, скорость диффузии молекул растворителя намного превышает скорость высокомолекулярных структурных составляющих матрицы полимера, что фактически обуславливает односторонность процесса «набухания». Когда мы будем рассматривать процесс растворения, то основное внимание будем уделять ограниченному растворению, а так как, эффект «набухания» предшествует растворению, то соответственно рассмотрим ограниченное «набухание». Процесс ограничения растворения и «набухания» связан с возникновением упругих деформационных сил макромолекулярных цепей матрицы полимера. Эти силы препятствуют дальнейшей деструкции матрицы полимера, ограничивая процессы растворения и «набухания». Данный процесс приводит к переходу термодинамической системы растворитель – полимер в состояние равновесия [7]. Рассмотрим некоторые основные параметры процесса «набухания». В первую очередь, следует отметить, что во время соприкосновения низкомолекулярной жидкости растворителя с матрицей полимера в поверхностных слоях полимера (рис. 1, а и рис. 1, б,

активный слой) концентрируется максимальное количество молекул растворителя, создавая тем самым источник концентрационного градиента в направлении противоположной грани полимера.

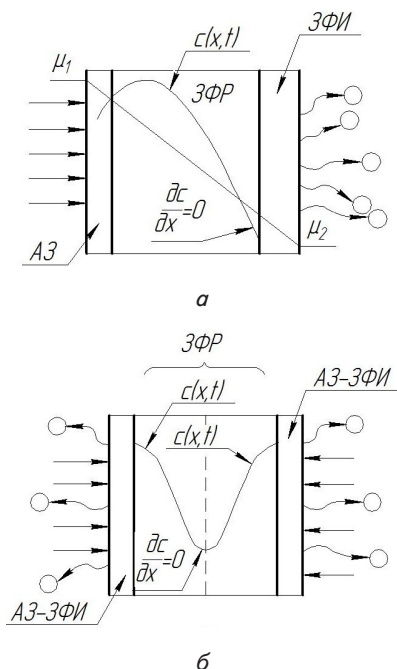


Рис. 1. Схематическое изображение мембраны:  
 а – первапарация; б – сорбция, десорбция;  
 АЗ – активная зона; ЗФР – зона фазы растворения;  
 ЗФИ – зона фазы испарения

Этот слой можно рассматривать как коллоидную систему, где присутствуют две фазы: дисперсная в виде молекул растворителя и дисперсионная среда в виде высокомолекулярной матрицы полимера. Следующий этап процесса протекает в объемных слоях полимера. Причем, следует отметить, что во время первапарации слой сорбированных молекул растворителя или зона фазы растворения расположена близко к поверхности противоположной к стороне входа растворителя в мембрану, тогда как, во время всесторонней сорбции граница зоны фазы растворения проходит в середине полимера и охватывает обе его половины. В обоих случаях в граничном слое соблюдается условие:  $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$

(одномерный процесс,  $C$  – концентрация молекул растворителя) [7]. Данный объемный процесс можно разделить на две составляющие, первый это поток молекул растворителя, создающий кластеры сольватации вокруг структурных составляющих матрицы полимера их совместно можно охарактеризовать как коллоидную систему. Кластеры или центры сольватации инициируют разрушение связей между структурными элементами макромолекул полимера, деформируют матрицу и образуют «пустоты», которые в свою очередь вызывают увеличение объема полимера. В эти «пустоты» устремляется второй поток, представляющий собой жидкую фазу растворителя с четко выраженной границей разделения с дисперсионной

средой полимера, которая постепенно передвигается в направлении падения концентрационного градиента, провоцируя увеличение массы полимера. Объединив эти два потока как второй этап процесса ограниченно-го растворения, можно сказать, что во время «набухания» мы имеем совокупность двух фаз, то есть, гетерогенную систему и плюс коллоидную систему в зоне фазы растворения. Для оценки процесса «набухания» вводят некоторые параметры: степень «набухания»  $\alpha$ , определяет количество растворителя в граммах, которое поглощает полимер при фиксированной тем-

пературе:  $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$ , где  $m$  и  $m_0$  массы полимера до

и после «набухания». При ограниченном набухании расчет  $\alpha$  проводят с применением максимального значения «набухания». Степень «набухания» показывает предельную возможность полимерной мембраны набрать в себя определенную массу растворителя.

Скорость «набухания» –  $\frac{d\alpha}{dt}$ , где  $\tau$  – время растворе-

ния, показывает динамику протекания сорбции и/или «набухания». Часто используется такой параметр, как

нормированный массовый коэффициент –  $\eta_n = \frac{m_\tau}{m_\infty}$

где,  $m_\tau$  и  $m_\infty$  представляют собой массу полимера в момент  $\tau$  после начала сорбции и после наступления равновесия, соответственно. Очевидно, что  $\eta_n$  показывает с одной стороны, в какой мере близка система к равновесному состоянию, и динамику развития кинетических процессов сорбции с другой стороны [5, 8]. Процесс перемещения или диффузия мелких молекул растворителя в теле полимерной мембраны является одним из основных факторов осуществления растворения – диффузного механизма в полимерных мембранах. Виды диффузии молекул в объеме мембраны можно условно разделить на две части: диффузия, подчиняющаяся законам Фика и все остальные или так называемые не Фиковские диффузии. Основная разница между ними состоит в том что, в кинетических явлениях, которые подчиняются законам Фика, предусматривается постоянство значений основных параметров, таких как, коэффициент диффузии ( $D$ ) и растворимости ( $S$ ), концентрации молекул пенетранта ( $C$ ). Среда полимера считается однородной с независимыми от времени свойствами, без учета и влияния на них сорбированных молекул пенетранта, деформации решетки и «набухания» полимера. То есть представляется что, все эти величины однородны по всему сечению мембраны как при равновесном состоянии, например  $C(x, t \rightarrow \infty) = C_{eq}(x) = const$ . Другими словами законы Фика рассматривают систему растворитель – полимер, как идеальную термодинамическую систему в равновесном состоянии. Кроме того, допускается что, все процессы, в том числе и «набухание» протекают относительно диффузии молекул пенетранта, быстро [10]. Такое допущение, более применима для каучука образных полимеров, из-за высокой мобильности их сегментов. Поэтому итоговая кинетика сорбции для них будет соответствовать Фиковской. При рассмотрении не идеальных термодинамических систем растворитель – полимер, необходимо учитывать зависимость

основных параметров от процессов деформации и релаксации решетки полимера, что в свою очередь, является источником изменения значений этих параметров в зависимости от координат и времени. Все типы сорбции можно выразить следующим выражением

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_n t^n,$$

$n=1$  имеем т. н. случай;  $n = \frac{1}{2}$  случай Фика;  $n > 1$  супер случай;  $\frac{1}{2} < n < 1$  аномальный;  $n < \frac{1}{2}$  псевдо Фика.

Несмотря на существенные несоответствия процессов растворения поведению «идеальной» термодинамической системы, которую описывают законы Фика и учитывая тот факт, что нет корректных феноменологических описаний не Фиковских диффузий, то очевидно для определения коэффициента диффузии можно применять выражения Фика с учетом некоторых допущений [9, 10]. Отклонения термодинамической системы от идеального определяет так называемый «термодинамический фактор» ( $\phi_T$ ), величина которого зависит от формы равновесной изотермы сорбции, причем, для системы полимер – пенетрант  $\phi_T = 1$  или  $\phi_T \neq 1$  в зависимости от линейных ( $S = \text{const}$ ) и нелинейных ( $S \neq \text{const}$ ) изотерм сорбции соответственно. Следует отметить что, «термодинамический фактор» определяет взаимосвязь между Фиковской и не Фиковской диффузией:  $D = \phi_T D_T$ , где  $D$  - классический Фиковский коэффициент диффузии,  $D_T$  - «термодинамический» коэффициент диффузии, который в свою очередь меняется в поперечном сечении полимера вследствие трения во время движения сорбированных

молекул:  $D_T = \frac{1}{f_r} RT$ , где  $f_r$  – коэффициент трения [10]. Из выше сказанного можно определить условия применения закона Фика для неидеальных систем: а)  $D = D_T = \text{const}$ ,  $S = \text{const}$ ; б)  $D$  определенный с помощью закона Фика является подходящей мерой диффузии только в рамках ограничений закона Фика; в) расширение закона Фика на неидеальные термодинамической системы [ $S = S(C)$ ] приемлемо, если не нарушается условия  $C(x, t \rightarrow \infty) = C_{\text{eq}}(x) = \text{const}$ , (однако необходим компромисс в определении значения  $D(C)$  как основного кинетического параметра системы с учетом поведения  $\phi_T$  в соотношении  $D = \phi_T D_T$ ); г) скорость прохождения процессов релаксации, индуцированных набуханием и пластификацией матрицы полимера, вследствие сорбции молекул пенетранта, гораздо больше чем кинетика сорбции.

Таким образом, в случае соблюдения выше перечисленных условий каждую не идеальную систему можно формально описать с помощью классических законов диффузии или закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right). \quad (7)$$

Выражения (7) или второй закон Фика, описывает нестационарный процесс в отличие от первого закона Фика или закона о конверсии массы, где концентрация не меняется во времени и поток массы является постоянным:

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right), \quad (8)$$

где  $J_x$  – плотность потока сорбированного пенетранта;  $t$  – время сорбции;  $x$  – локализация в среде полимера.

Дифференциальное уравнение (7) можно решать с учетом граничных условий, а также введением двух независимых функций от времени и толщины вместо одного. Итак, предположим что, толщина мембраны равна  $2l$  и рассмотрим одномерный случай. Концентрация пенетранта является функцией расстояния от центра мембраны и времени, тогда исходные и граничные условия будут следующими:  $C = C_0$ ,  $-l < x < l$ ,  $t = 0$

$$C = C_{\text{гр}} \quad x = l, x = -l, t \geq 0, \quad (9)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация пенетранта в мембране;  $C_{\text{гр}}$  – граничная концентрация пенетранта;  $l$  – половина толщины мембраны, которая гораздо меньше чем ее длина.

Используя метод отдельных переменных  $C$  можно записать в виде двух независимых функций:

$$C(x, t) = F(x)G(t). \quad (10)$$

Тогда дифференциальное уравнение (7) можно записать:

$$F \frac{dG}{dt} = DG \frac{d^2 F}{dx^2}. \quad (11)$$

Ординарное решение уравнения (11) имеет вид:

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt). \quad (12)$$

Решение уравнения (7) является линейной комбинацией всех возможных решений уравнения (11), которые обычно представляют в следующем виде:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) \exp(-\lambda_m^2 Dt), \quad (13)$$

где  $A_m, B_m$  и  $\lambda_m$  определяются исходными и граничными условиями (9).

Определив константы  $A_m, B_m$  и  $\lambda_m$  и подставив исходные и граничные условия в уравнении (13) получим общее решения для Фиковской диффузии:

$$\frac{C(x, t) - C_{\text{гр.}}}{C_0 - C_{\text{гр.}}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \times \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right] \times \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (14)$$

после проведения интегрирования по всей толщине ( $2l$ ), независимо от  $x$  уравнения (14) можно записать как:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right], \quad (15)$$

где  $M_t$  – масса, набранная во времени  $t$ ;  $M_\infty$  – набранная масса при достижении равновесия. Если процесс достижения равновесного состояния короткий или  $Dt/l^2 \ll 1$ , то (15) можно записать как:



$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} D^{1/2} \left[ \frac{t}{l^2} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Наклон кривой  $\frac{M_t}{M_\infty}$  от  $(t)^{1/2}/l$  можно представить в следующем виде:

$$R = \frac{d\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)}{d\left(\frac{\sqrt{t}}{l}\right)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} D^{1/2}. \quad (17)$$

Величины, представленные в уравнении (17) могут быть определены экспериментально, после этого можно вычислять  $R$ , потом коэффициент диффузии [7, 8]:

$$D = \frac{\pi}{4} R^2. \quad (18)$$

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что основное внимание во многих исследованиях уделяется проблеме определения критерия применения классических законов диффузии в не идеальных термодинамических системах, какими являются системы – полимерные мембраны – растворители. К сожалению, несмотря на многочисленные публикации и общее понимание физики явлений, на сегодняшний день отсутствует теория, описывающая кинетические процессы, протекающие в не идеальных системах.

Цель данной работы состояла в определении основных кинетических параметров процесса ограниченного растворения органических жидкостей в полимерной мембране, с применением процессов сорбции и десорбции, вычисления коэффициентов диффузии растворителей, детерминация видов диффузии некоторых растворителей в разных мембранах. Кроме этого, предложен способ применения классических законов диффузии в не идеальных системах.

### 3. Постановка задачи

Применения каучука образных кремнийорганических, симметричных, гомогенных мембран для разделения многокомпонентных органических смесей и растворов представляется перспективным в промышленном использовании при переработке жидких углеводородов. Основные преимущества кремнийорганических мембран состоят в высокой подвижности сегментов макромолекул, в возможности обеспечения т. н. «физической» поперечной сшивки и регулирования жесткости мембран. Другими словами, в зависимости от поставленной задачи, возможно, применять гибкие мембраны, что позволяет увеличить степень набухания и тем самым, сорбционную составляющую проницаемости или применять более жесткие мембраны с преимущественно диффузионным механизмом прохождения молекул пенетранта. Кроме того, необходимо учитывать, что по мере увеличения количества атомов углерода в молекулах пенетрантов их проницаемость уменьшаются, однако если пенетрант состоит из полярных молекул, то основную роль в проницаемости играют основные или боковые структурные элементы полимера.

Таким образом, в данной работе была поставлена задача исследования кинетических составляющих сорбции разных органических растворителей в кремнийорганических мембранах разной жесткости для определения вида и динамики процессов сорбции.

### 4. Экспериментальная часть. Определение кинетических параметров процесса неограниченного растворения кремнийорганических мембран в некоторых растворителях

Для проведения экспериментов были отобраны два типа мембран, разной жесткости. Увеличение жесткости достигалась с помощью термообработки. В качестве растворителей применяли, также две разные растворители ацетон и гексан. Эти растворители отличаются друг от друга разными параметрами. Ацетон является полярным, имеет объемную структуру молекулы с довольно высоким значением дисперсного параметра растворимости Хансена. Гексан имеет линейную структуру, является не полярным, средним значением дисперсного параметра растворимости Хансена [11, 12]. Кроме того гексан является алифатическим углеводородом и входит в бензиновую фракцию, поэтому представляет большой интерес определение динамики сорбции в разных мембранах. Что касается ацетона, то это кислородосодержащее вещество входит в класс кетонов и является нежелательной примесью этилового спирта, полученного промышленным способом. В связи с этим возможность выделения ацетона также как и всех кислородосодержащих веществ из многокомпонентной смеси с применением мембран является очень важной и актуальной. Как уже отмечали выше, в качестве мембран применяли полимерные гибкие, непористые, симметричные, неполярные мембраны из синтетического кремнийорганического каучука толщиной 1 мм. Данный тип мембран разной модификации и толщины является весьма перспективным для промышленного применения в нефтепереработке и нефтехимии. В экспериментах использовались мембраны с разной жесткости. Исходную мембрану помещали в емкость с определенным растворителем и держали фиксированные, равные промежутки времени. По истечении заданного промежутка времени, мембрану забирали из емкости и взвешивали с помощью электронных весов. Точность весов составляла  $10^{-4}$  гр. Взвешивание, и процесс сорбции проводились при комнатной температуре (20 °C) и атмосферном давлении. После завершения всех запланированных процессов сорбции в соответственном растворителе и взвешиваний после каждого цикла начинали процесс десорбции. Десорбцию проводили при температуре 70 °C и в тех же временных интервалах. После завершения десорбции точно таким же образом проводили следующие эксперименты с применением другого растворителя. Затем, абсолютно идентично, проводились процедуры сорбции и десорбции на мембранах с более жесткой матрицей. С помощью полученных данных определяли соответствующие значения степени и скорости «набухания», а также коэффициент нормированной массы для процессов сорбции. Строили графическую зависимость  $\alpha$  и  $\eta$  от идентичных временных интервалов, а затем то же самое проводили с применением данных десорбции. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

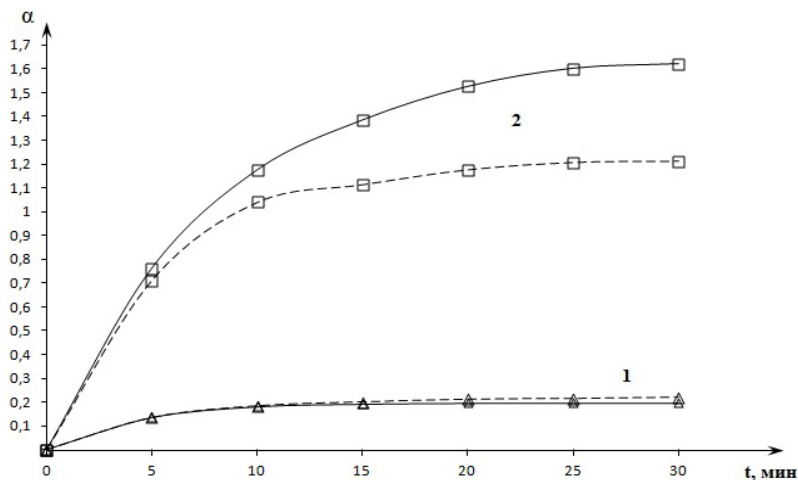


Рис. 2. График зависимости относительного изменения массы поглощенного вещества от времени: 1 — ацетон; 2 — гексан (сплошные линии соответствуют гибким мембранам, прерывистые — жестким мембранам)

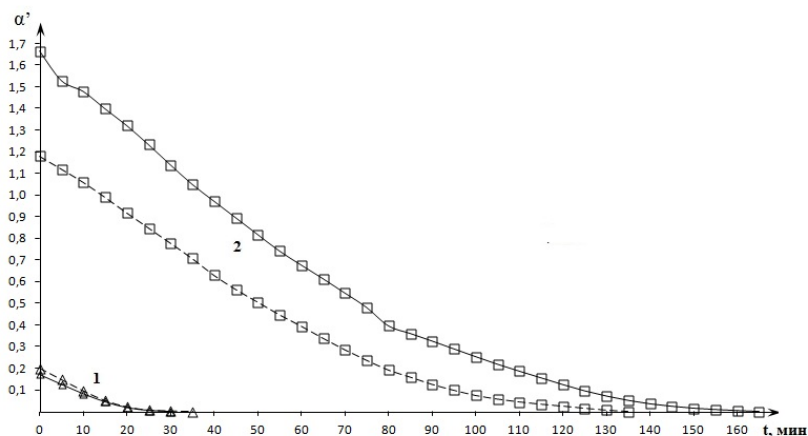


Рис. 3. График зависимости относительного изменения массы вещества которое испарилось от времени: 1 — ацетон; 2 — гексан (сплошные линии соответствуют гибким мембранам, прерывистые — жестким мембранам)

Из графиков видно, что степень «набухания» гибкой мембраны для неполярного растворителя (гексан) намного больше, чем для полярного растворителя. Причем следует отметить, что и скорость набухания мембран для гексана существенно превосходит скорость набухания при взаимодействии гибких мембран с ацетоном. Фактически можно однозначно сказать, что в случае ограниченного растворения гексана в гибких мембранах основную роль в проницаемости молекул играет сорбционная составляющая, тогда как для полярных молекул ацетона, который является «плохим» растворителем для данных мембран, преобладающим механизмом проницаемости является диффузия. При использовании более жестких мембран ситуация для неполярного растворителя («хороший растворитель») меняется, происходит заметное уменьшение степени набухания, при этом, скорость «набухания» уменьшается относительно слабее. Очевидно, что такая тенденция кинетических параметров связана с мобильностью сегментов макромолекулярных цепей полимера. Полимеры с более гибкими

цепями могут деформироваться гораздо больше, создавая при этом свободные объемы, значительно превышающие таковые в жестких мембранах. Такое поведение сегментов матрицы обеспечивает больший набор молекул растворителя и увеличение массы мембраны. Ввиду временной зависимости процессов деформации решетки полимера, увеличение степени «набухания» полимера является более заметным, чем скорость «набухания» в начальной стадии «набухания». Что касается ацетона, то процесс и параметры «набухания» практически не меняются. Очевидно, полярные растворители плохо растворяются в неполярных полимерах, что еще раз подтверждает тезис — «каждый растворяет себе подобных». Форма и вид кривых сорбции указывает на то, что процессы растворения в термодинамической системе неполярный полимер- неполярный «хороший» растворитель, подчиняются не Фиковским законам диффузии вследствие высокой степени деформации матрицы и «набухания». Причем ситуация не меняется и в случае применения более жестких мембран. Для системы полярный растворитель — неполярный полимер, кинетические процессы растворения приблизительно можно описать законами Фика. Очевидно, вследствие незначительных деформаций и быстро протекающей релаксации матрицы.

Данные предположения подтверждают кривые десорбции (рис. 2, рис. 3), видно, что десорбция неполярного растворителя происходит быстро, без образования так называемых временных «хвостов». Десорбция гексана подтверждает не Фиковскую диффузию или наличие двух механизмов сорбции. Один из них подчиняется закону Фика, то есть молекулы растворителя пере-

двигаются в пустоты, образованные вследствие деформации решетки, плюс захватываются разными дефектами матрицы, образуя так называемые кластеры. Десорбция молекул захваченных кластерами требует больших значений энергии активации и времени. Можно предположить, что в начале процесса растворения диффузия молекул растворителя подчиняется законам Фика, то есть зависит от концентрационного градиента. После деформаций решетки полимера и начала эффекта «набухания», диффузия не может быть описана законами Фика. Однако можно весь процесс разбить на определенные временные промежутки, в которых можно допустить применение законов Фика. В данной работе применяли именно такой подход для определения коэффициентов диффузии. Предварительно, применяя экспериментальные данные, были построены зависимости  $\frac{M_t}{M_\infty}$  от  $t^{\frac{1}{2}}$ , после чего были вычислены коэффициенты наклона для прямых участков кривых и затем опреде-

лены коэффициенты диффузии в активных зонах и в объемных слоях гибкой полимерной мембраны (рис. 4 участки АВ и ВС кр.1 участки А'В' и В'С' кр.2).

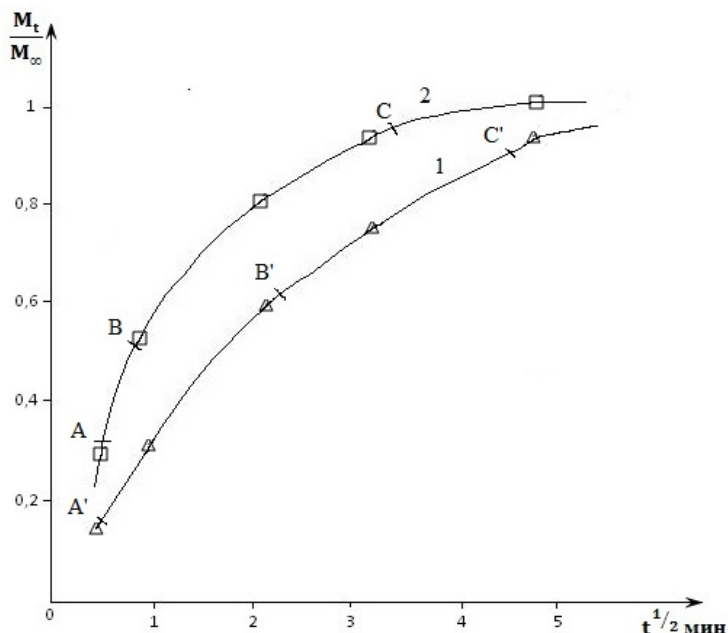


Рис. 4. Зависимость нормированной массы полимера от времени сорбции: 1 — ацетон; 2 — гексан

Из рис. 4 видно, что процессы, связанные с растворением молекул растворителя в ЗФР мембраны, можно разделить на две части, которым на кривых сорбции соответствуют отрезки АВ и ВС (кр.2), А'В' и В'С' (кр.1). Данные отрезки можно представить, как прямые, а соответствующие области мембраны как области, где кинетические процессы подчиняются классическим законам диффузии.

## 5. Выводы

Полярные растворители являются «плохими» растворителями для неполярных полимерных мембран. Во время растворения неполярных растворителей в кремнийорганических полимерных мембранах основную роль в процессе ограниченного растворения и «набухания» играет мобильность сегментов макромолекулярных цепей. Увеличение жесткости решетки полимера приводит к уменьшению подвижности сегментов, что в свою очередь заметно снижает степень и скорость «набухания».

Исходя из экспериментальных данных, можно сказать, что диффузия молекул гексана, который относится к «хорошим» растворителям для данных мембран, подчиняется не Фиковской диффузии. Тогда как диффузию полярных молекул ацетона можно отнести к Фиковской.

Кривые десорбции подтверждают сложный механизм этого процесса для гексана. Длинный временной «хвост» кривой указывает на наличие двух типов «заселения» молекулами растворителя матрицы по-

лимера. Один классический, по закону Фика. Второй, Ленгмюровский — кластерные центры.

В данной работе каждый не идеальный процесс диффузии молекул растворителя в полимерной мембране рассматривали как совокупность нескольких процессов, каждый из них можно описать классическими законами Фика. При вычислении коэффициентов диффузии для гексана и ацетона в гибких полимерных мембранах был использован выше упомянутый подход. Получены следующие результаты — начальная стадия диффузии гексана, соответствует быстрой диффузии или диффузии в поверхностные слои мембраны  $D_1 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \times \text{сек.}^{-1}$ , во время начала процесса «набухания» скорость диффузии уменьшается  $D_2 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \times \text{сек.}^{-1}$ . Молекулы ацетона повторяют такую же тенденцию, в начале диффузии процесс протекает быстрее  $D_1' = 1,0 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \times \text{сек.}^{-1}$ , затем замедляется  $D_2' = 0,8 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \times \text{сек.}^{-1}$ .

В следующей части подробно рассмотрим механизмы диффузии небольших молекул пенетрантов в полимерных мембранах.

## Литература

1. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / І. А. Буртна, Л. І. Ружинська, О. О. Гачечиладзе, М. В. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2013. — Т. 1, № 6 (61). — С. 4–6
2. Shao, D. Polymeric membrane Pervaporation. [Text] / D. Shao, R.Y.M. Huang. — Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada, 2006. — P. 162-175.
3. Marion, K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. Marion Buckley-Smith. — The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand, 2006. — P. 18–56.
4. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 [Текст] / І. А. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2013. — Т. 2, № 11 (62). — С. 41–44.
5. Буртная, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Часть 3. [Текст] / І. А. Буртная, О. О. Гачечиладзе // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2013. — Т. 6, № 6 (66). — С. 4–7.
6. Kloppfer, M. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review [Text] / M. H. Kloppfer, B. Flaconche // Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP. — 2001. — Vol. 56, № 3. — P. 223–244.
7. Mohemmad, Karimi Diffusion in Polymer Solids and Solutios [Text] / Karimi Mohemmad // Mass Transfer in Chemical Engineering Processes. — 2011. — Vol. 2. — P. 17–40.
8. Soney, C. George Transport phenomena through polymeric sistems [Text] / C. George Soney, Thomas Sabu // Prog. Polym. Sci. — 2001. — Vol. 26. — P. 985–1017.

9. Placette, Mark D. A Dual Stage Model of Anomalous Diffusion and Desorption in Epoxy Mold Compounds [Text] : Int. Conf. on Thermal / Mark D. Placette, Jie – Hua Zhao // Mechanical and Multiphysics Simulation in Microelectronics and Microsystems, EuroSimE, 2011. – P. 1–8.
10. Petropoulos, John H. How Best to Deal non – Fickian Behavior in a Fickian Spirit [Text] / John H. Petropoulos, Merope Sanapoulou, Beyond Fick // Diffusion – fundamentals. Org. 11. – 2009. – Vol. 5. – P. 1–21.
11. Allan, F. M. Handbook of Solubility Parameters [Text] / F. M. Allan, Ph. D. Barton. – CRC Press, 1983. – P. 153–157.
12. Klover, M. H. Polymers: Bibliographic Review [Text] / M. H. Klover, B. Flaconnache // Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP. – 2001. – Vol. 56, № 3. – P. 223–224.

*Розглянуто спосіб зниження розчинності азотовмісних добрив шляхом покриття гранул органічною оболонкою. Приведені перспективи використання в якості матеріалу оболонки суспензії курячого посліду. На підставі проведених досліджень встановлено механізм та режими росту гранул у псевдозрідженому шарі. Отримано загальний вигляд рівняння, яке аналітично описує функцію щільності розподілу гранул за розмірами в процесі капсулювання*

*Ключові слова: капсулювання, киплячий шар, суспензія, курячий послід, температурний режим, функція розподілу*

*Рассмотрен способ снижения растворимости азотсодержащих удобрений путем покрытия гранул органической оболочкой. Приведены перспективы использования в качестве материала оболочки суспензии куриного помета. На основании проведенных исследований установлены механизм и режимы роста гранул в псевдооживленном слое. Получен общий вид уравнения, которое аналитически описывает функцию плотности распределения гранул по размерам в процессе капсулирования*

*Ключевые слова: капсулирование, кипящий слой, суспензия, куриный помет, температурный режим, функция распределения*

УДК 661.152.4

## КАПСУЛЮВАННЯ АЗОТОВМІСНИХ ДОБРИВ СУСПЕНЗІЄЮ КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ В АПАРАТІ КИПЛЯЧОГО ШАРУ

**Р. О. Острога**  
Аспірант\*

E-mail: ruslan-ostroga@yandex.ru

**М. П. Юхименко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: yunp@ukr.net

\*Кафедра процесів та обладнання хімічних і нафтопереробних виробництв Сумський державний університет вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, Україна, 40007

### 1. Вступ

Серед всіх існуючих видів мінеральних добрив саме азотовмісні (насамперед, аміачна селітра, карбамід, діамонійфосфат) відіграють вирішальну роль у підвищенні врожаю всіх сільськогосподарських культур. Зростання і розвиток, утворення нового листя, коріння, квіток, плодів та інших органів залежать від достатнього надходження азоту [1, 2].

Також слід зазначити, що в цих добривах азот знаходиться в дуже рухливій формі. А тому, поряд з позитивними якостями (висока концентрація основних поживних елементів) вони мають суттєвий недолік – значна розчинність у ґрунті, що може призвести до створення умов пригнічення росту та розвитку рослин, а також сприяє вимиванню добрив з ґрунту. При цьому значно зменшується коефіцієнт використання добрив.

Таким чином, азотовмісні добрива більш за інші потребують покриття їх поверхні органічною речовиною: азот, що входить до складу деяких добрив, залучається в шар компонентів з відносно низькою розчинністю, що забезпечує довготривалість його дії на ґрунт та рослину [3].

Перспективним є в якості вихідного матеріалу для органічної оболонки використовувати курячий послід. Це концентрована органічна речовина, що містить всі основні поживні елементи: азот (0,7 – 1,9 % мас.), фосфор (1,6 – 2,0 % мас.), калій (0,8 – 1,0 % мас.), а також багато макро- і мікроелементів. Концентрація натрію, магнію і кальцію у ньому в 6 – 9 разів більша, ніж у безпідстилковому гної худоби, вміст цинку становить 215, міді – 33 і марганцю – 183 мг на 1 кг посліду [4].

Тваринницькі відходи мають природну липкість, завдяки чому при набризкуванні їх на поверхню мінеральної речовини відбувається гарне злипання і не