

УДК 628.316.12

# ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ. ЧАСТЬ 1

И. А. Буртная

Кандидат технических наук, доцент\*

Контактный тел.: (044) 241-68-83; (044) 243-22-31

Л. И. Ружинская

Кандидат технических наук, доцент\*

Контактный тел.: (044) 544-24-34

О. О. Гачечиладзе

Директор

ДП «Грузино-украинский дом»

пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

Контактный тел.: 098-420-07-97

Н. В. Шафаренко

Инженер\*

Контактный тел.: 067-266-55-07

\*Кафедра биотехники и инженерии факультета

биотехнологии и биотехники

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, корпус 4, г. Киев, 03056

*Під час мембранного розділення рідких і газоподібних сумішей особлива увага приділяється фізичним механізмам процесів взаємодії речовин, що розділяються, з мембраною.*

*У статті представлені результати проведених досліджень з впливу розчинення компонентів органічних багатокомпонентних сумішей на ступінь «набрякання» мембран*

*Ключові слова: первапорація, полімерна мембрана, органічна суміш, перміат*

*Во время мембранного разделения жидких и газообразных смесей особое внимание уделяется физическим механизмам процессов взаимодействия разделяющих веществ с мембраной.*

*В статье представлены результаты проведенных исследований влияния растворения компонентов органических многокомпонентных смесей на степень «набухания» мембран*

*Ключевые слова: первапорация, полимерная мембрана, органическая смесь, пермиат*

## 1. Введение

Во время мембранного разделения жидких и газообразных смесей особое внимание уделяется физическим механизмам процессов взаимодействия разделяющих веществ с мембраной. Задача состоит в определении оптимальных критериев подбора материала мембран для решения конкретных задач разделения, а также определения совокупности физических параметров внешнего воздействия для прецизионного управления технологическим процессом мембранного разделения.

## 2. Постановка задачи

Данная работа посвящена проблемам физических механизмов растворения жидкостей в полимерных мембранах и механизмов диффузионного переноса молекул в теле мембран. Прохождение молекул и/или атомов через полимерную непористую мембрану (первапорация) можно описать, применяя так называемую дуальную модель (растворение-диффузия), причем массоперенос через мембрану протекает в три этапа: растворение жидкости в поверхностных слоях мембран, которые соприкасаются с исходной жидкостью; диффузия через тело мембраны; испарение проникающих молекул (пермеат) с противоположной поверхности мембраны.

Так как селективность  $\alpha$  мембран или фактор разделения может быть использован как один из основных параметров первапорации для двух- или многокомпонентных смесей и, учитывая тот факт, что селективность является продуктом сорбционной селективности  $\alpha_c$  и диффузионной селективности  $\alpha_d$ , то можно записать:

$$\alpha = \alpha_c \cdot \alpha_d \quad (1)$$

Селективность мембраны в основном определяется величиной  $\alpha_c$ , так как молекулы пермеата таковыми являются во многом благодаря их избирательному растворению, из-за физико-химического взаимодействия между молекулами пермеата и мембраны, поэтому выбор мембран с нужным сродством к выделяемому компоненту смеси является одним из основных факторов. Что касается диффузионной селективности  $\alpha_d$ , на ее величину влияет множество как внешних, так и внутренних факторов, таких как температура, толщина мембраны, форма и величина молекул, морфология мембраны и т.д. В данной статье мы рассмотрим сорбционную селективность и факторы, влияющие на сорбцию (растворение).

Интенсивность сорбции или растворение зависит от энергии растворения отдельных компонентов жидкости в данном полимере. Компоненты с меньшей энергией растворения сорбируются предпочтительнее. Диффузия через тело мембраны зависит от типа

полимера, компонентов исходной жидкости, параметров процесса.

Механизм переноса также зависит от агрегатного состояния исходного сырья. В случае с жидкостью пермеат должен раствориться в полимерной мембране, образуя при этом раствор полимер - органическое вещество (пермеат). Тогда как при газе происходит, так называемое, «сухое» прохождение пермеата. Эффективность прохождения через мембрану (проницаемость) жидкого пермеата не зависит от разности давлений через мембрану из-за большого концентрационного градиента. Тем не менее, и в обоих случаях прохождение пермеата через мембрану подчиняется первому закону Фика:

$$q = \frac{D(c_2 - c_1)}{l}, \quad (2)$$

где  $q$  – количество жидкого пермеата, проникающего в единицу времени через единицу площади мембраны,  $l$  – толщина мембраны,  $D$  – коэффициент диффузии,  $(c_2 - c_1)$  – разница концентраций пермеата [1].

Сорбция жидкого пермеата в полимерной мембране сопровождается эффектом так называемого «набухания». При первапорации можно предположить, что в мембране существует «зона фазы растворения», которая занимает доминирующую часть мембраны. Кроме этой зоны существуют меньшие по объему, так называемые, «активная зона» и «зона фазы испарения» (рис. 1). Экспериментальные данные, в том числе и наши исследования, показывают, что молекулы жидкости, сорбированные в «активной зоне» быстро передвигаются через «зоны фазы растворения» и замедляются в «зоне фазы испарения», где происходит избирательная диффузия. Очевидно, что скорость молекул диффундирующих через эту зону, падает. Следует отметить стремительный массообмен в «активной зоне», причем не только с исходной жидкостью, но и с «зоной фазы растворения». Существуют разногласия, какие зоны в полимерах играют основную роль в селективности мембран. Наши исследования показывают доминирующее влияние «зоны фазы растворения». «Зона фазы испарения» играет роль селективного оттока молекул пермеата, а эффективность испарения зависит от концентрации молекул в «зоне фазы испарения», куда они поступают из «зоны фазы растворения» и от условий забора молекул с поверхности мембраны. В том случае, если сырье представляет собой многокомпонентную смесь, то очевидно, что у разных компонентов разные эффективности сорбции и скорости диффузии в данном полимере. Многочисленные эксперименты показывают, что в процессе сорбции концентрация тех веществ, у которых меньше энергия растворения в данном полимере, резко возрастает не только из-за энергетически более «выгодных» условий, но и за счет «вытеснения» более крупных молекул с «зоны фазы растворения» в «активную зону» более легкими молекулами. Однако, при этом большое значение имеет величина скорости диффузии молекул из «зоны фазы растворения» в «зону фазы испарения» и эффективность их испарения, поскольку при превышении скорости сорбции по сравнению со скоростью диффузии через «зону фазы

испарения» с последующим испарением, наступает эффект «набухания» мембраны, что негативно отражается на селективности и величине потока пермеата в сторону их уменьшения. Поэтому, степень «набухания» необходимо уменьшать или хотя бы контролировать. Парадоксально, но если один из компонентов имеет высокую степень «сродства» с полимером мембраны, то селективность по этому компоненту очень высокая. Однако с другой стороны, резко увеличивается «заселение» молекулами такого компонента полимера. Кроме этого, из-за эффекта «прилипания» молекул и образования так называемых «кластеров», в структуре полимера резко возрастает «набухание» мембраны [2]. Рассмотрим условия возникновения эффекта «набухания» на примере жидкой двухкомпонентной смеси, когда один из них имеет высокую степень «сродства» с материалом полимерной мембраны (рис. 1). Допустим, что процесс сорбции в «активной зоне» и «зоне фазы растворения», а также процесс диффузии и испарения в «зоне фазы испарения» являются стационарными. Допустим также, что количество  $\Delta N_1'$  молекул, проникающих из «зоны фазы растворения» в «зону фазы испарения», приблизительно равняется количеству испаряемых молекул  $\Delta N_1''$ , то есть  $(\Delta N_1' - \Delta N_1'') \rightarrow 0$ . Тогда, если  $\Delta N_1$  – это количество молекул, поступающих в «зону фазы растворения» из «активной зоны», то можем записать следующие предельные условия «набухания»:

- $\Delta N_1 \approx \Delta N_1'$  (а) - незначительное «набухание»;
- $\Delta N_1 > \Delta N_1'$  (б) - критическое «набухание»;
- $\Delta N_1 \gg \Delta N_1'$  (в) - мембрана теряет свои функции.

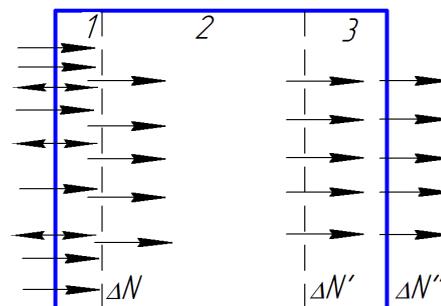


Рис. 1. Схема растворения жидкости в полимерной мембране: 1 – «Активная зона»; 2 – «Зона фазы растворения»; 3 – «Зона фазы испарения»

Условие (а), как показывают проведенные нами исследования по разделению многокомпонентных органических смесей, реализуется, когда в мембране сорбируется компонент с проницаемостью  $\leq 0.5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Когда проницаемость  $\geq 1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , имеем критическое (б) «набухание». Условие (в) реализуется, когда проницаемость  $\gg 1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Таким образом, необходимо найти компромисс между эффективностью сорбции и «набуханием». Для достижения высокой степени селективности выделения конкретной компоненты необходима высокая степень химического сродства этого компонента с материалом мембраны, однако при этом следует учитывать и высокую степень «набухания» мембраны.

Проведенные нами исследования по выделению бензиновой фракции из газового конденсата с исполь-

зованием непористых толстых полимерных мембран на основе синтетического каучука, показали, что эффектом «набухания» можно управлять, более того можно извлечь позитив, увеличивая скорость диффузии молекул пермеата. Для этого предварительно надо провести подготовку мембран, пропуская через них чистую бензиновую компоненту и обеспечить максимально комфортные условия испарения молекул пермеата для достижения условия  $(\Delta N_1' - \Delta N_1'') \rightarrow 0$ . Для количественной оценки степени «набухания» мы использовали метод прецизионного взвешивания мембран, до и после проведения процессов сорбции. Очевидно, что параметром такой оценки может быть величина  $\frac{m}{m_0}$ , где  $m$  - вес мембраны после сорбции,

$m_0$  - вес мембраны до сорбции. Результаты исследования показаны на рис. 2. Видно, что «набухание» мембраны стремительно растет со времени начала сорбции или по мере заселения молекулами растворителя «активной зоны» и «зоны фазы растворения» (рис. 1). Предварительная обработка мембран значительно уменьшает (рис. 2) их степень «набухания».

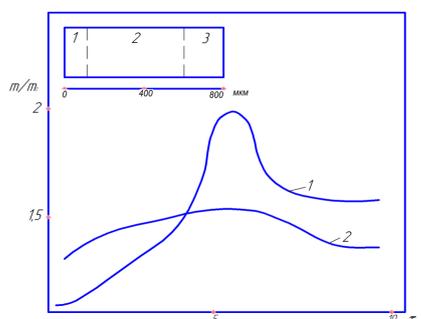


Рис. 2. Зависимость степени «набухания» полимерной мембраны  $\frac{m}{m_0}$  от времени  $t_{мин}$

### 3. Выводы

Проведенные нами многочисленные исследования по выделению разных компонентов из органических многокомпонентных смесей показали, что когда один из компонентов имеет высокую степень сродства с материалом мембраны, основную роль в селективности играет избирательная сорбция. Тогда как влияние избирательной диффузии сравнительно слабое. В этом случае особое значение уделяется контролю степени «набухания». Ситуация в корне меняется, когда два или несколько компонентов имеют близкие степени сродства (или энергии растворения) с материалом мембраны, тогда вступает в силу закон так называемого «поиска себе подобных», что означает агрегацию всех схожих компонентов при их растворении в мембране. То есть эти компоненты растворяются в «зоне фазы растворения» одновременно и в соответствующих от их концентрации в исходной смеси количествах. Очевидно, что в этом случае селективность мембраны в основном становится зависимой от избирательной диффузии, которая в свою очередь, зависит от величины и формы молекул, морфологии и толщины мембран, а также от параметров ведения технологического процесса разделения смеси. Все эти параметры влияют на избирательную диффузию молекул из «зоны фазы растворения» в «зону фазы испарения» с последующим прохождением зоны и их испарением. В этом случае основной областью селективности является «зона фазы испарения».

В следующей части статьи мы рассмотрим некоторые физические величины, описывающие процессы растворения в полимерной мембране.

### Литература

1. M. H. Kloppfer and B. Flaconeche. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, Vol 56 (2001), No. 3, pp. 223 – 244.
2. Marion K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures, The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand, January, 2006.

### Abstract

*During the membrane separation of liquid and gaseous mixtures, attention is paid to the physical mechanisms of the interaction of the separating substances with the membrane. The problem is to determine the optimal criteria of selection of the membrane material for the solution of the specific tasks of separation, as well as determining the set of the physical parameters of external influence for precise control of the process of the membrane separation.*

*The passage of molecules and/or atoms in a non-porous polymeric membrane (pervaporation) can be described using the so-called dual model (dissolution-diffusion). The intensity of the sorption or dissolution depends on the energy of the dissolution of the separate components in the liquid polymer. The components with lower energy of dissolution are sorbed preferentially. The diffusion through the membrane depends on the type of polymer, the components of the original liquid and the process parameters. The transfer mechanism also depends on the aggregate state of raw materials.*

*The article provides the results of the research on the separation of components from the organic multicomponent mixtures and the study of the effect of the membrane "swelling".*

**Keywords:** *pervaporation, polymer membrane, organic mixture, permeate*