

УДК 66.062.5:66.066-278

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ДИФфуЗИОННОГО ИСПАРЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ СПИРТОВ

© Т.Г. Шарикова, Л.Ф. Комарова, М.В. Андрюхова

Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова,
г.Барнаул (Россия)
E-mail: chi@agtu.altai.su

В работе исследован процесс разделения водных смесей спиртов методом диффузионного испарения через мембрану на примере смеси этанол-вода. По результатам экспериментов получены регрессионные полиномы, описывающие зависимость удельной производительности и состава паровой фазы от состава жидкости при фиксированных температуре и давлении. Предложен метод расчета процесса разделения на основе эмпирических корреляций, позволяющий определить оптимальные параметры технологических потоков и аппаратурного оформления процесса. Это может служить основой для создания безотходных и экономически целесообразных технологий.

Введение

Развитие мембранной технологии открывает новые перспективы для целого ряда отраслей промышленности - химической, пищевой, медицинской, биологической, энергетической в разделении очень широкого круга водных и органических низкомолекулярных смесей: азеотропных, кипящих в узком диапазоне температур, термолабильных или содержащих компоненты с близкими относительными летучестями.

Актуальность проблемы их разделения для очистки воды и получения обезвоженных органических веществ с целью вторичного их использования, не вызывает сомнения. Это может служить базой для организации малоотходных и экономически целесообразных технологий.

Такие мембранные методы, как обратный осмос и ультрафильтрация находят широкое применение в обработке сточных вод целлюлозно-бумажного производства [1]. Особенно эффективно применение этих методов для:

- выделения из сточных вод компонентов в виде органических веществ древесного происхождения;
- удаления из воды загрязнений;
- получения пригодной к использованию воды в технологических процессах производства целлюлозы и бумаги.

Одним из перспективных методов разделения является диффузионное испарение через мембрану - первапорация, обладающая по сравнению с традиционными методами целым рядом достоинств: безреагентностью, малой энергоемкостью, возможностью использования низкопотенциального тепла, высокой эффективностью [2-4]. Первапорация - сравнительно новый процесс мембранного разделения, соединяющий испарение проникающего компонента с проницаемостью его паров через селективную мембрану (permeation + evaporation). Суть метода заключается в следующем: разделяемая жидкая смесь вводится в соприкосновение с одной стороной полупроницаемой мембраны. Проникшие через мембрану пары, состав которых зависит от температуры, concentra-

ции исходной смеси и материала мембраны, отводятся при вакуумировании и конденсируются [5]. В качестве полупроницаемых мембран при разделении смесей методом диффузионного испарения обычно применяют полимерные пленки.

Этот метод может позволить вытеснить традиционные способы разделения, так как первапарация обладает всеми достоинствами мембранных методов и, по сравнению с обратным осмосом и ультрафильтрацией, потенциальные области ее применения имеют менее четкое разграничение [5]. Первапарация охватывает большое количество водных и органических растворов, при этом допустимы все пределы концентраций. Одним из достоинств метода первапарации является возможность разделения азеотропных смесей. Причем особенно эффективными для этого случая разделения с экономической точки зрения могут являться различные технологические решения, например, сочетание первапарации и ректификации или дистилляции для выделения следовых количеств компонентов или разделения смеси азеотропного состава.

Целью настоящей работы является изучение процесса разделения водных смесей спиртов с использованием первых отечественных первапарационных мембран на основе интерполимерного комплекса: из полиамидосульфокислоты (ПАСК) и полиэлектролитов (ПЭК) производства АО "Полимерсинтез" г.Владимир. В качестве объекта исследования выбран этиловый спирт, получаемый ферментацией биомассы, количество которой в связи с бурным развитием биотехнологии непрерывно возрастает. Надо отметить, что обезвоживание этилового спирта околоазеотропного состава традиционными способами, например ректификацией, достаточно сложно и требует подбора специальных разделяющих агентов.

Экспериментальная часть

Исследования разделения водно-спиртовых смесей проводили на лабораторной мембранной

установке реакторного типа, состоящей из мембранной ячейки с лопастной мешалкой. Смесь, прошедшая через мембрану, попадает в паровую камеру, собирается и конденсируется в ловушке. Остаточное давление под мембраной создается вакуум-насосом.

Анализ исходной смеси, надмембранного (ретанга) и подмембранного (пермеата) продуктов проводили хроматографическим методом с использованием хроматографа ЛХМ-8МД (фаза полисорб-1, ПЭГ-1000 на цветохроме), "Цвет-500М" (фаза хромосорб 101 60/80), "Цвет-530" (фаза трикрезилфосфат).

Удельную производительность J [кг/(м²*ч)] мембран рассчитывали по формуле:

$$J = \frac{(m_1 - m_2)}{S \cdot (t_1 - t_2)},$$

где m_1 и m_2 масса ловушки соответственно с пробой и без нее, кг; S - площадь рабочей поверхности мембраны, м²; t_1 и t_2 время окончания и начала заполнения ловушки, ч (соответственно).

Исследования разделения водно-спиртовых смесей проводили на лабораторной мембранной установке реакторного типа, состоящей из мембранной ячейки с лопастной мешалкой. Смесь, прошедшая через мембрану, находится в паровой камере, собирается и конденсируется в ловушке. Остаточное давление под мембраной создается вакуум-насосом.

Было исследовано влияние определяющих факторов - типа мембраны, давления, состава и температуры на удельную производительность процесса и состав паровой фазы. Результаты, полученные при исследовании влияния вышеперечисленных параметров [6], позволяют предложить оптимальные условия для проведения процесса разделения с целью обезвоживания спиртов:

- температура исходной смеси 60°C;
- остаточное давление под мембраной 10 мм рт. ст.;

Результаты экспериментов в статической ячейке с интенсивным перемешиванием по разделе-

нию смеси этанол-вода методом первапорации приведены в табл.1

Таблица 1

Результаты разделения смеси этанол-вода в статических условиях $P_{\text{ост}} = 10$ мм рт.ст.

$T_{\text{ж}} = T_{\text{п}} = 60^{\circ}\text{C}$

Мембрана ПАСК			Мембрана ПЭК		
Содержание воды, % масс.		J, кг/(м ² ·ч)	Содержание воды, % масс.		J, кг/(м ² ·ч)
жидкость, X	пар, Y		жидкость, X	пар, Y	
8.03	59.15	1.76	14.70	92.50	1.10
7.28	67.25	1.38	12.50	96.50	0.52
6.28	72.78	1.20	10.40	92.70	0.50
3.91	74.56	0.42	8.70	99.10	0.24
3.77	71.47	0.62	7.60	96.80	0.20
2.18	32.46	0.68	8.50	99.60	0.08
1.96	24.56	0.47	4.10	99.90	0.09
1.46	24.78	0.44	3.30	99.96	0.01

Для создания динамического режима использовалась лабораторная установка проточного типа. Принцип ее работы заключается в следующем: исходная смесь, нагретая до определенной температуры, из емкости центробежным насосом подается в мембранный модуль. Расход жидкости регулируется ротаметром.

Остаточное давление под мембраной создается вакуум-насосом. Мембранный модуль состоит из трех пластин прямоугольной формы, стянутых между собой болтами. Рабочая часть каждой пластины имеет 20 каналов трапецеидальной формы длиной 125 мм и высотой 1.5 мм. Между внешними и средней пластинами зажимается мембрана и сетка в такой последовательности, которая предполагается вариантом сборки модуля. Исходная смесь подается через коллектор на мембрану со стороны селективного слоя, и после прохождения вдоль нее ретант с первой ступени направляется на вторую, а затем возвращается в емкость с исходной смесью. Прошедшие через мембрану пары собираются на поверхности средней пластины и с помощью вакуум - насоса отводятся в ловушку для конденсации. Данный модуль является прототипом промышленного образца. Исследование динамических аспектов разделения позволило

определить оптимальную скорость жидкостного потока на пластине — 0.2 м/с.

Обсуждение результатов

Основной проблемой, стоящей перед исследователями процесса, является выбор мембран и конструкции установки. В настоящее время отсутствуют надежные методы технологического расчета, не требующие постановки предварительных экспериментов и нет единой концепции моделирования процесса первапорации. В работах Ю.И. Дытнерского и Р.Г. Кочарова нашел развитие метод расчета на основе эмпирических корреляций по влиянию концентраций растворенных веществ и гидродинамических условий в мембранных аппаратах[4,5]. Данный метод базируется на сочетании уравнений материального баланса с эмпирическими корреляциями, описывающими зависимость состава пермеата и удельной производительности от концентрации исходной смеси и гидродинамических условий в аппарате. С целью расчета параметров и характеристик процесса, экспериментальные данные по разделению смеси этанол-вода на мембранах ПЭК и ПАСК в исследуемом интервале исходных данных были аппроксимированы полиномами для дальнейшего ис-

пользования при проектировании промышленных установок (табл.2).

Для получения регрессионных моделей в виде полинома исследованы многочлены различных порядков (с первого по пятый), из которых выбра-

ны наилучшие с точки зрения минимальной оценки дисперсии.

Регрессионные модели описывают зависимость производительности и состава паровой фазы от состава жидкости при постоянных температуре и давлении, приведенных выше.

Таблица 2

Зависимость производительности и состава паровой фазы от состава исходной смеси

Мембрана	X, % масс.	J(X)	Y(X)
ПЭК	3.30 - 14.70	$-0.310 + 0.75 \cdot X$	$102.790 - 0.688 \cdot X$
ПАСК	1.46 - 8.03	$0.196 \cdot X$	$-34.142 + 40.908 \cdot X - 3.684 \cdot X^2$

Полученные полиномы, а также рассчитанное ранее гидравлическое сопротивление на делительной пластине опытно-промышленной первапорационной установки типа фильтр-пресс [7] легли в основу расчета процесса первапорации. В работе расчет ведется для одной установки (аппарата), которая может работать на различных мембранах (ПАСК, ПЭК) и состоять из нескольких модулей. Зачастую производственные площади ограничены и возможность произвольно компоновать модули является важным достоинством мембранной системы. Модуль представляет собой аппарат типа "фильтр-пресс" с плоскокамерными элементами и общей площадью мембран $2,5 \text{ м}^2$.

Определение оптимального числа таких модулей, а также целесообразность использования той или иной мембраны является одной из задач, решаемой посредством сравнения расчетов материальных балансов различных вариантов установки.

Для разработки технологической схемы обезвоживания этанола был проведен расчет разделения смеси этанол - вода с начальной концентрацией 88% масс. и конечной - 98% масс. спирта в количестве 50 кг. Зависимость времени разделения от количества параллельно работающих модулей приведена в табл.3. В результате расчета материального баланса получены данные о потоках: количество обезвоженного спирта 44.97 кг и 5.03 кг очищенной воды.

Таблица 3

Зависимость времени работы установки, ч. от типа мембраны и количества модулей

Тип мембраны	Количество модулей									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Время работы установки, ч.									
ПАСК	2.48	1.24	0.83	0.62	0.49	0.41	0.35	0.31	0.28	0.25
ПЭК	4.22	3.14	2.09	1.57	1.25	1.04	0.89	0.78	0.69	0.63

Анализ полученных результатов показал, что время разделения смеси нелинейно падает с увеличением площади мембран, кратной количеству параллельно используемых модулей. При сравнении зависимости времени работы установок от типа мембран и количества модулей (табл. 3), полученных в результате расчета, нетрудно видеть,

что при использовании мембраны ПАСК необходимый эффект разделения достигается за более короткий промежуток времени при одинаковых значениях материальных потоков. Такое различие обусловлено преимуществом мембраны ПАСК в производительности, несмотря на то, что по селективности она уступает мембране ПЭК. Изло-

женное позволяет рекомендовать мембрану ПАСК для разделения смеси этанол—вода за минимальное время.

Для определения оптимального числа модулей в установке был произведен расчет затрат на ко-

личество энергии (перекачивание жидкости и создание вакуума), потребляемое за время работы мембранных модулей и амортизационную стоимость мембран за час работы (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость затрат (тыс. руб./ч) на проведение процесса от количества модулей в установке

Затраты	Количество модулей									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Энергозатраты	4.32	2.16	1.44	1.08	0.86	0.71	0.61	0.54	0.49	0.44
Амортизация	1.05	2.11	3.16	4.22	5.27	6.38	7.47	8.44	9.34	10.46
Суммарные расходы	5.37	4.27	4.60	5.30	6.14	7.09	8.08	8.98	9.83	10.90

Из табл. 4 видно, что с увеличением количества модулей уменьшаются продолжительность процесса и, соответственно, энергозатраты, но возрастает амортизационная стоимость мембран. Минимуму суммарных затрат соответствует параллельное использование в схеме двух модулей с мембранами ПАСК. Схема, состоящая из рекомендуемого количества модулей, может служить основой для создания экономически целесообразной технологии разделения смеси этанол-вода околоазеотропного состава методом первапорации

Выводы

1. Установлены оптимальные значения основных технологических параметров для практического обезвоживания этилового спирта методом первапорации.

2. Показана возможность создания технологической схемы, обеспечивающей минимум затрат на регенерацию спирта и очистку воды.

Литература

1. Уайли А. Дж., Амерлан А. С. Ф., Дьюби Г. А. Применение метода обратного осмоса в целлюлозно-бумажной промышленности // Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976, С. 240-269.

2. Дытнерский Ю. И., Быков И. Р. Испарение через мембрану как промышленный процесс

разделения азеотропных водно-органических смесей // Хим. пром. 1995. № 8. С. 439-445.

3. Волков В. В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны // Изв. Академии наук. Серия химическая. 1994. № 2. С. 208-218.

4. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. - М.: Химия, 1986. 272 с.

5. Дытнерский Ю. Ф. Мембранные процессы разделения жидких смесей. - М.: Химия, 1975. 232 с.

6. Андрюхова М. В. Разработка технологии разделения водных смесей спиртов C₂-C₄ сочетанием ректификации и первапорации на примере смеси изопропанол-вода. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Ангарск, 1994. 17 с.

7. Андрюхова М. В., Комарова Л. Ф., Смекалов В. Т. Статические и динамические аспекты мембранного разделения водно-спиртовых смесей // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 6. С. 917-921.

8. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. - М.: Химия, 1982 - 288 с.

9. Андрюхова М. В., Комарова Л. Ф. Разделение азеотропных водно-спиртовых смесей методом первапорации // ЖПХ. 1996, Т. 69, N 4., С. 583-586.

Поступило в редакцию 19.06.97