

О КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ АНИЛИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2012 К. С. Лазарев, А. А. Арзамасцев, С. В. Ковалев, О. А. Абоносимов

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 01.12.2010 г.

Аннотация. Исследовано влияние растворенных неорганических веществ на коэффициенты гидродинамической проницаемости и задержания при обратноосмотическом разделении водных анилинсодержащих растворов. Представлены зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости обратноосмотических мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Установлено увеличение коэффициента задержания по анилину на мембранах МГА-100 и ОПМ-К в присутствии серной или соляной кислот в растворах.

Ключевые слова: коэффициент задержания, коэффициент гидродинамической проницаемости, мембрана, анилинсодержащие растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Многие стоки химических и нефтехимических производств содержат в своем составе как органические, так и неорганические компоненты, которые необходимо разделять, очищать, концентрировать. Одними из наименее энергозатратных и перспективных методов в отличие от традиционных являются мембранные методы разделения, что подтверждается в ряде работ отечественных авторов [1, 2]. При исследовании кинетики обратноосмотического разделения промышленных растворов, расчете и эксплуатации аппаратов мембранного разделения необходима информация, как по физико-химическим свойствам разделяемых сред (растворов) и мембран, так и по механизму процесса массопереноса. Наиболее важными кинетическими характеристиками, отражающими многочисленные явления массопереноса в обратноосмотических процессах, описывающих кинетику разделения, являются коэффициенты задержания и гидродинамической проницаемости (водопроницаемости) мембран.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем растворе на коэффициенты (коэффициент задержания и гидродинамической проницаемости мембран) при обратноосмотическом разделении.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При экспериментальных исследованиях применялись ацетатцеллюлозные МГА-100 и полисульфоамидные (ОПМ-К) мембраны, серийно выпускаемые отечественной промышленностью мембраны. Перед проведением экспериментальных исследований осуществляли предварительную подготовку мембран, сущность которой состояла в следующем:

1) образцы мембран, предназначенные для исследований, визуально осматривались с целью выявления внешних дефектов (уплотнений, утончений, смятий, порывов, трещин и неоднородности активного слоя);

2) отобранные образцы мембран помещали в дистиллированную воду на 24 часа для отмывания от примесей сорбционного характера, полученных при производстве и хранении в растворе глицерина, затем мембраны предварительно обжимались.

Исследования кинетических коэффициентов при обратноосмотическом разделении водных анилинсодержащих растворов проводили на экспериментальной установке, основным элементом которой являлась разделительная ячейка плоскокамерного типа. Схема обратноосмотической экспериментальной установки и принцип ее работы подробно изложены в работах [3, 4].

При проведении экспериментальных исследований через определенные интервалы времени отбирались пробы пермеата объемом — 0,0002 м³ и ретентата — 0,0001 м³. Контролировали и поддерживали постоянными: давление, температуру и расход ретентата. Содержание растворенных веществ в пробах определялось следующими методами: анилина — фотоколориметрически (ошибка 5,5%); натрия — методом фотометрии пламени (ошибка 4%); кислотность по (рН) контролировали иономером (ошибка 2%), [5].

По экспериментальным данным рассчитывали коэффициенты задержания и гидродинамической проницаемости по следующим формулам:

$$K = 1 - \frac{C_{per}}{C_0}, \quad (1)$$

$$\alpha_{gid} = \frac{V}{\Delta P \cdot F_m \cdot \tau}, \quad (2)$$

где C_0, C_{per} — концентрации исходного раствора и пермеата, кг/м³; V — объем пермеата, м³; F_m — рабочая площадь мембраны, м²; τ — время проведения эксперимента, с; ΔP — движущая сила процесса, МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—4 приведены зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем

растворе. Рассматривая зависимости K от C_0 , представленные на рис. 1—2, видно, что при концентрации анилина в растворе от 0,66 до 0,96 кг/м³ и отсутствии в растворе неорганических веществ, коэффициент задержания мембраны МГА-100 имеет отрицательное значение ($< -0,4$), что объясняется закономерностью «сорбирование вещества из раствора тем лучше, чем меньше его растворимость в данном растворителе» [6, 7] и сорбционной гипотезой мембранного разделения растворов [8, 9].

Анилин, являясь слабым основанием, ограниченно растворим в воде [10] (при $T = 293\text{K}$, $\alpha_{max} = 33 \text{ кг/м}^3$), и поверхность ацетатцеллюлозной мембраны (МГА-100) обладает преимущественной «адсорбционной способностью» по отношению к нему, то есть растворенное вещество (анилин) переносится через мембрану в пермеат в несколько большем количестве, чем растворитель (вода), и происходит процесс обогащения пермеата растворенным веществом, где преобладает положительная адсорбция. В соответствии с уравнением Гиббса для растворов неэлектролитов [11]:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3)$$

где Γ — избыток анилина на поверхности мембран, моль/м²; C — концентрация анилина в растворе, моль/л; R — газовая постоянная, Дж/моль К; T — температура, К; σ — поверхностное натяжение, Дж/м². При повышении концентрации производная $d\sigma/dC < 0$, величина $\Gamma > 0$, и концентрация анилина

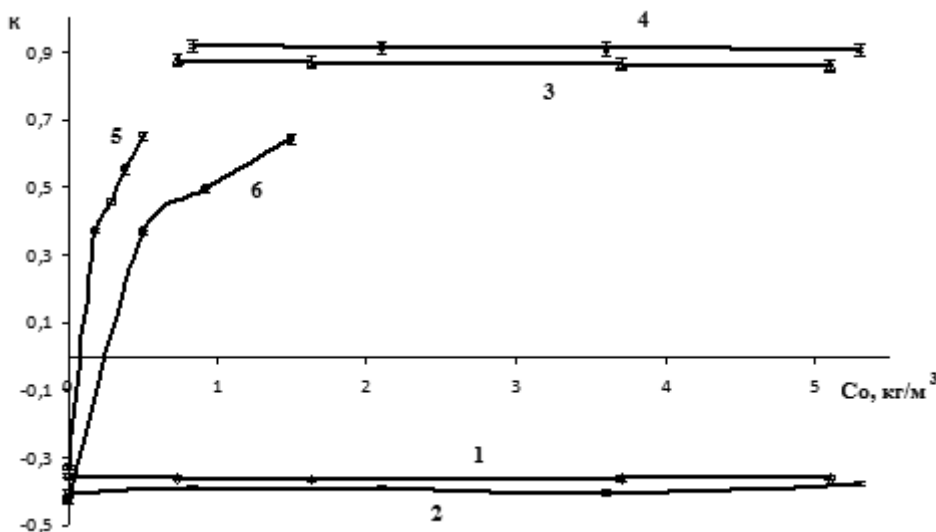


Рис. 1. Зависимость коэффициента задержания мембраны МГА-100 от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Вещество, по которому измеряется селективность разделения (в скобках — раствор): 1 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 2 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 3 — $NaCl$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 4 — Na_2SO_4 ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 5 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$), 6 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + HCl$)

в поверхностном межфазном слое у мембраны увеличивается по сравнению с концентрацией в растворе. На поверхности мембраны ОПМ-К в несколько большем количестве адсорбируется растворитель (вода), и коэффициент задержания имеет положительное значение (0,4). Следует отметить, что на величину коэффициента задержания и гидродинамическую проницаемость влияет характер распределения пор по активному слою полупроницаемой мембраны, так как согласно данным работы [12], поры ацетатцеллюлозных и полиамидных мембран нерегулярно распределены в объеме мембран. Значения коэффициента задержания и гидродинамической проницаемости аце-

татцеллюлозных мембран, зависят от основной доли объема мембраны, которую составляют поры эллиптической формы сечения с минимальными размерами ($r_{min} \sim 6,0—6,5$ нм) [12].

При добавлении в водный раствор анилина хлорида натрия и сульфата натрия коэффициент задержания по анилину на мембранах МГА-100 и ОПМ-К в исследованном диапазоне изменения концентрации солей (от 0 до $5,2$ кг/м³) не изменялся (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 2, кривые 1, 2). Коэффициент задержания непосредственно по хлориду натрия и сульфату натрия с увеличением концентрации уменьшался незначительно (рис. 1, кривые 3, 4; рис. 2, кривые 3, 4). Снижение коэффициента

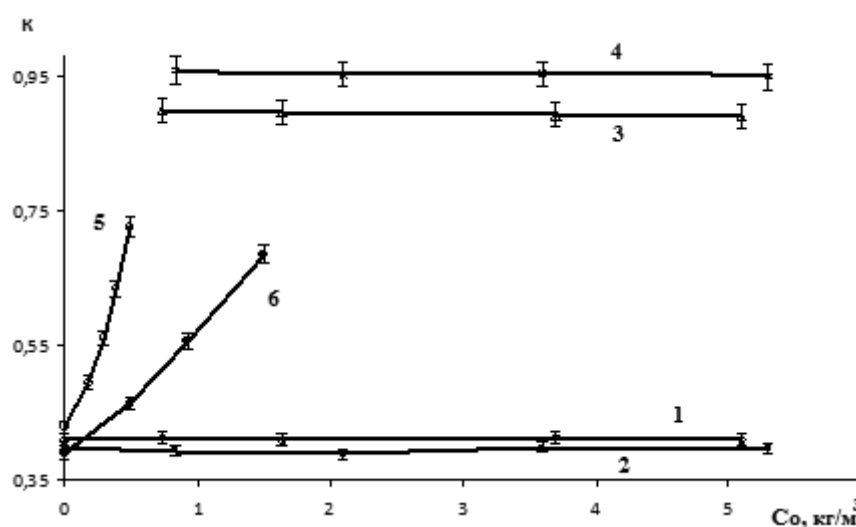


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания мембраны ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Вещество, по которому измеряется селективность разделения (в скобках — раствор): 1 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 2 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 3 — $NaCl$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 4 — Na_2SO_4 ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 5 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$), 6 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + HCl$)

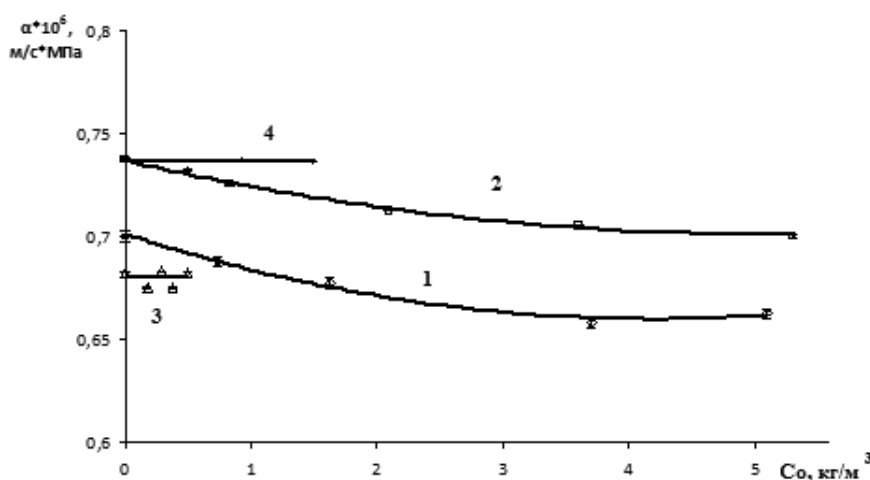


Рис. 3. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-100 от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе: 1 — $C_6H_5NH_2 + NaCl$, 2 — $C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$, 3 — $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$, 4 — $C_6H_5NH_2 + HCl$

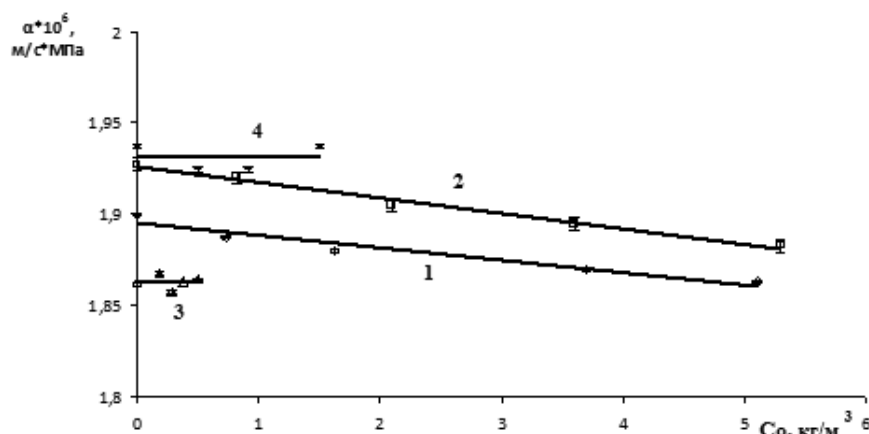
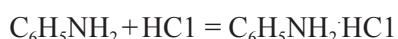
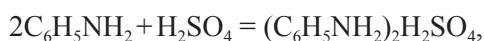


Рис. 4. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе: 1 — $C_6H_5NH_2 + NaCl$, 2 — $C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$, 3 — $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$, 4 — $C_6H_5NH_2 + HCl$

задержания, вероятно, вызвано изменениями в пограничном и рабочем слоях мембраны [1, 2]. С увеличением концентрации в исходном растворе повышается концентрация растворенного вещества в пограничном слое мембраны, а с повышением концентрации растворенного вещества увеличивается обезвоживание рабочего слоя мембраны.

Снижение коэффициента гидродинамической проницаемости с ростом концентрации хлорида натрия и сульфата натрия (рис. 3, кривые 1, 2; рис. 4, кривые 1, 2) вызвано уменьшением эффективной движущей силы процесса разделения (повышение осмотического давления раствора).

При введении в водный раствор анилина серной или соляной кислоты, коэффициент задержания возрастает с ростом объема кислоты, вводимой в водный раствор анилина, как на мембране МГА-100 (рис. 1, кривые 5, 6), так и на мембране ОПМ-К (рис. 2, кривые 5, 6). Это объясняется рядом причин: с понижением pH раствора у слабых оснований (анилин) повышается степень диссоциации, увеличивается растворимость, что ведет к снижению сорбции органического вещества из водного раствора [6, 7] мембранами и к увеличению коэффициента задержания. С введением в водный раствор анилина серной или соляной кислоты образуются сульфат анилина и солянокислый анилин:



Мембраны задерживают их лучше, так как соли анилина имеют выше степень диссоциации, больший размер молекул и лучше растворимы [13].

Коэффициент гидродинамической проницаемости с введением в водный раствор анилина

серной или соляной кислоты не изменился на обоих типах мембран (рис. 3, кривые 3, 4; рис. 4, кривые 3, 4). Это, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, уменьшением сорбции анилина мембранами, а значит повышением сорбции растворителя (воды), что должно вести к увеличению коэффициента гидродинамической проницаемости, с другой стороны, снижением эффективной движущей силы процесса разделения (осмотическое давление раствора с образованием солей анилина повышается), что приводит к уменьшению коэффициента гидродинамической проницаемости.

ВЫВОДЫ

Получены и описаны экспериментальные зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем растворе.

Показано, что коэффициент гидродинамической проницаемости с введением в водный раствор анилина H_2SO_4 или HCl оставался постоянным, а коэффициент задержания по анилину увеличивался для исследуемых типов мембран МГА-100 и ОПМ-К.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свитцов А. А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.

2. Лазарев К. С., Ковалев С. В., Арзамасцев А. А. Вестник ТГТУ. 2011. Т. 17. № 3. С. 726—734.
3. Лазарев С. И. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36. Вып. 5. С. 76—80.
4. Лазарев С. И. Автореф. дис. ... докт. тех. наук. Тамбов., 2001. 32 с.
5. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 376 с.
6. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962. 976 с.
7. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
8. Matsuura T., Sourirajan S. // J. of Appl. Polymer Science. 1973. V. 17. № 12. P. 3661—3662.
9. Tone S., Shinohara K., Igarashi Y., et al. J. of Membrane Science. 1984. V. 19. P. 195—208.
10. Николаев Ю. Т., Якубсон А. М. Анилин. М.: Химия, 1984. 152 с.
11. Куреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1970. 638 с.
12. Поликарпов В. М., Лазарев С. И., Вязовов С. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382—385.
13. Пилипенко А. Т., Вахнин И. Г., Горонковский И. Т. и др. Комплексная переработка минерализованных вод. Киев.: Наукова думка, 1984. 284 с.

Лазарев Константин Сергеевич — аспирант кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: kosnt359@mail.ru

Lazarev Konstantin S. — the post graduate student of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: kosnt359@mail.ru

Арзамасцев Александр Анатольевич — д.т.н., профессор кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Arzamastsev Aleksander A. — grand PhD (Eng.), professor of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович — к.т.н., старший преподаватель кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Kovalev Sergey V. — PhD (Eng.), the senior teacher of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Абоносимов Олег Аркадьевич — к.т.н., доцент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Abonosimov Oleg A. — PhD (Eng.), senior lecturer of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru