

УДК 66. 067. 38+66. 087. 92

ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АНИЛИН И УРОТРОПИН, ЧЕРЕЗ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКУЮ АЦЕТАТЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ КОМПОЗИТНУЮ МЕМБРАНУ

© В.Л. Головашин, С.И. Лазарев

Ключевые слова: диффузионная проницаемость; мембрана; массоперенос.

Проведены исследования по определению диффузионной проницаемости водных растворов, содержащих анилин и уротропин, на композиционной ацетатцеллюлозной мембране МГА-95К. Отмечено, что с повышением концентрации диффузионная проницаемость уменьшается. С повышением температуры диффузионная проницаемость возрастает.

ВВЕДЕНИЕ

При математическом описании процесса обратного осмоса используется величина коэффициента диффузии в мембране [1–2]. Однако экспериментально определить коэффициент диффузии в мембране очень сложно, а иногда и практически невозможно. Поэтому для анализа процесса массопереноса авторы [2] предлагают использовать проницаемость мембраны по растворенному веществу, значение которой легко определить экспериментально. В данной работе предлагаются результаты исследований диффузионной проницаемости водных растворов анилина и уротропина через обратноосмотическую мембрану МГА-95К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс массопереноса через мембрану складывается из следующих стадий:

- 1) перенос растворенного вещества из ядра отдающего потока к поверхности мембраны;
- 2) сорбция растворенного вещества поверхностью мембраны;
- 3) диффузия растворенного вещества через мембрану;
- 4) десорбция растворенного вещества из мембраны;
- 5) перенос растворенного вещества от поверхности в ядро воспринимающего раствора.

Очевидно, в общем случае на диффузионную проницаемость будет влиять скорость протекания всех этих стадий.

Для уменьшения (или полного исключения) влияния массопереноса в отдающем и воспринимающем потоках на диффузионную проницаемость в экспериментальных установках применяют перемешивание растворов.

Схема экспериментальной установки плоскокамерного типа для исследования коэффициента диффузионной проницаемости мембран представлена на рис. 1. Установка состоит из термостатируемой ячейки (I–II), емкостей для исходных (2) и отработанных (3) растворов.

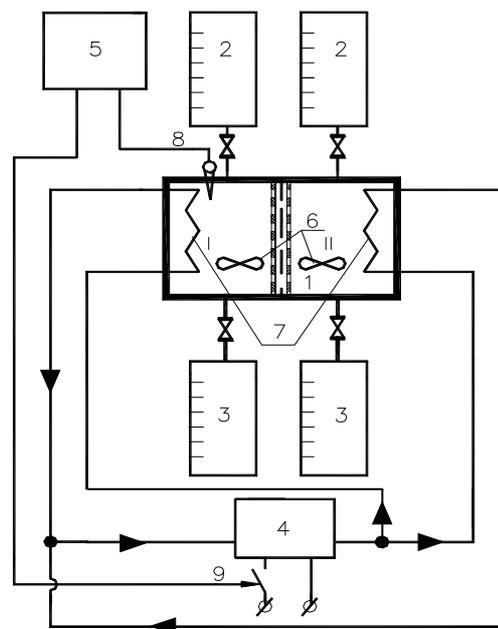


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования диффузионной проницаемости мембран

Основным элементом установки является ячейка (I–II), состоящая из двух камер (I) и (II), которые разделены исследуемой мембраной (1).

Во избежание прогиба под действием температурных напряжений и гидростатического давления мембрана зажимается между решетками, изготовленными из оргстекла.

Перемешивание в камерах I и II осуществляется с помощью магнитных мешалок. Для поддержания необходимой температуры растворов в камерах ячейки встроены теплообменники (7), в которых циркулирует теплоноситель (вода) из термостата (4). Контроль за температурой в камерах (I) и (II) осуществляется с помощью термопар (8) градуировки ХК, подключенных к потенциометру (5).

Поддержание постоянной температуры в камерах осуществляется автоматически.

Объем камер ячейки – $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, рабочая площадь мембран – $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Камеры (I) и (II) были изготовлены из оргстекла.

Исследования по определению коэффициента диффузионной проницаемости осуществлялись по следующей методике.

Предварительно подготовленная мембрана размещалась в обратноосмотической установке тупикового типа, заполненной дистиллированной водой, и обжималась при рабочем давлении в течение 4 часов. Затем мембрана извлекалась из обратноосмотической установки и размещалась в ячейке для исследования коэффициента диффузионной проницаемости.

Камера (I) заполнялась раствором определенной концентрации, а камера (II) – дистиллированной водой. Для установления стационарного диффузионного потока растворы оставались в камерах продолжительное время (11÷13 час.), а затем сливались. После этого камеры ячейки в течение 15 минут промывались дистиллированной водой. Затем проводили заполнение камер, как и в предшествующем опыте: камеру (I) заполняли раствором той же концентрации, а камеру (II) – дистиллированной водой. Затем проводили отбор проб из камер через емкости отработанных растворов (3), и дополняли камеры (I) и (II) через емкости исходных растворов (2) и проводили опыт по определению коэффициента диффузионной проницаемости. Продолжительность эксперимента составляла 3 часа.

Во время опыта осуществлялось интенсивное перемешивание растворов магнитными мешалками. Необходимая интенсивность перемешивания определялась по литературным данным и из дополнительных экспериментов.

Количество растворенного вещества, прошедшего через мембрану в результате диффузии, определялось после проведения опыта и слива растворов в емкости отработанных растворов (3).

По количеству перенесенного растворенного вещества рассчитывался коэффициент диффузионной проницаемости по формуле, полученной из дифференциальных балансовых соотношений:

$$P_a = \frac{\delta}{S \cdot \tau} \cdot \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \ln \frac{(V_1 + V_2) \cdot C_2 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_2^0)}{(V_1 + V_2) \cdot C_2^0 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_2^0)}, \quad (1)$$

где P_d – коэффициент диффузионной проницаемости, $\text{м}^2/\text{с}$; $V_{1,2}$ – объем первой и второй камер, м^3 ; C_1^0, C_2^0 – исходная концентрация растворенного вещества в первой и второй камере, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_2 – концентрация растворенного вещества во второй камере при времени τ , с.

Также коэффициент диффузионной проницаемости можно рассчитывать по формуле (2):

$$P_{\text{лб}} = \frac{C_2 \cdot V_2 \cdot \delta}{(C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau}. \quad (2)$$

Формулы (1) и (2) получены при следующих допущениях:

1) массоперенос в ячейке лимитируется только переносом в мембране;

2) коэффициент диффузионной проницаемости в рассматриваемом интервале изменения концентраций постоянен;

3) изменение объемов растворов в камерах диффузионной ячейки за время проведения опыта незначительно.

Первое допущение выполняется при интенсивном перемешивании растворов. Выполнение допущений 2 и 3 связано с проблемой правильного выбора продолжительности проведения опытов. При этом необходимо учитывать следующее. При малой продолжительности опытов принятые допущения выполняются с достаточно высокой точностью. В этом случае для расчетов можно вполне использовать формулу (2). Однако при непродолжительном проведении опытов изменение концентраций в камерах ячейки невелико, что приводит к трудностям при их определении (особенно это касается разбавленных растворов). В связи с этим возникает необходимость увеличения продолжительности опытов. В этом случае расчеты целесообразнее выполнять с использованием формулы (1). Но при большой продолжительности проведения опытов вычисления диффузионной проницаемости по формуле (1) могут привести к существенным погрешностям из-за значительных отклонений от допущений (2, 3).

В соответствии с вышеизложенным представляется целесообразным использовать при расчетах диффузионной проницаемости обе формулы – формулу (1) в качестве основной, формулу (2) в качестве контрольной. Совпадение результатов расчета должно свидетельствовать о соблюдении допущений (2, 3) и корректности выбора продолжительности проведения опытов. Следует отметить, что значения коэффициентов диффузионной проницаемости, рассчитанные по формулам (1) и (2), отличаются незначительно (менее $\pm 0,5 \%$) во всех исследованных интервалах изменения концентраций и температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К от концентраций и температур водных растворов анилина (рис. 2а) и уротропина (рис. 2б).

Рассмотрим поведение диффузионной проницаемости в зависимости от концентраций растворов. Известно, что диффузионная проницаемость зависит от большого количества факторов: природы мембран и растворов [1]; характера взаимодействия растворенного вещества и мембраны, растворителя и мембраны [1] и др. При прохождении через мембрану растворенное вещество может диффундировать как через поровое пространство, заполненное раствором, так и через аморфные области набухшей мембраны. С увеличением концентрации исследуемых растворов молекулы анилина или уротропина, внедряясь в матрицу ацетатцеллюлозной мембраны, вероятно, пластифицируют ее, одновременно с пластификацией мембраны, возможно, протекает процесс сужения и даже полного объемного заполнения пор, вызванный сорбцией растворенного вещества мембраной. При этом наблюдается снижение коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 2).

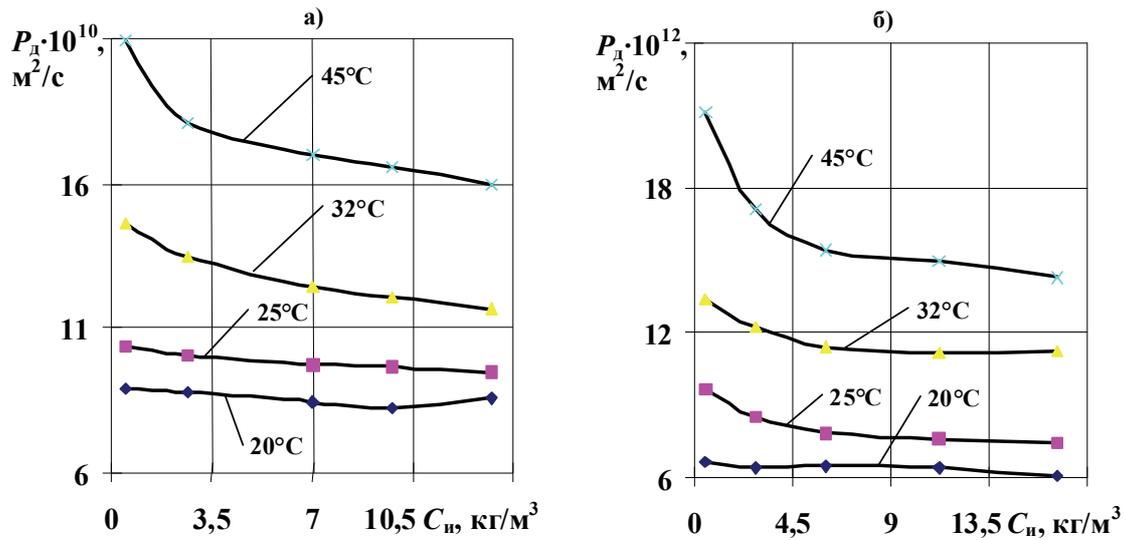


Рис. 2. Зависимость диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К от концентрации исходного раствора и температуры (а – раствор анилина, б – раствор уротропина)

Кроме перечисленных причин на изменение коэффициентов диффузионной проницаемости, по-видимому, влияют и другие факторы: нелинейный характер зависимости коэффициентов распределения растворенного вещества от концентрации [2], возможность образования ассоциатов, заряд мембраны и т. п.

При увеличении температуры диффузионная проницаемость для исследованной мембраны и данных растворов всегда повышается (рис. 2), что соответствует общепринятым представлениям [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н.Н. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и

научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., по теме «Теоретико-экспериментальные исследования влияния поверхностных явлений на сорбционные и проницаемые коэффициенты пористых тел», ГК№02.740.11.0272 07.07.2009 г.

Поступила в редакцию 9 января 2010 г.

Golovashin V.L., Lazarev S.I. Diffusion permeability of water solutions containing aniline and urotropin through reverse osmosis celluloseacetate a composit membrane.

Researches by definition diffusion permeability of water solutions containing aniline and urotropin on composite acetate cellulose membrane MGA-95K are conducted. It is noticed that with concentration increase diffusion permeability decreases. With rise in temperature diffusion permeability increases.

Key words: diffusion permeability; membrane; masstransfert.