

И. П. Анашкин, А. В. Клинов

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ РАЗДЕЛЯЕМОЙ СМЕСИ С МЕМБРАНОЙ НА ПРОЦЕСС ПЕРВАПОРАЦИИ

Ключевые слова: первапорация, метод контрольных объемов, селективность, межмолекулярное взаимодействие.

Проведено молекулярное моделирование процесса первапорации двухкомпонентной смеси. Было рассмотрено влияние сил взаимодействия с мембраной, давления и концентрации на поток и селективность. Показано, что давление слабо влияет на величину потока. На исследуемых мембранах большую селективность проявляет вещество, сильнее взаимодействующее с мембраной.

Keywords: pervaporation, DCV-GCMD, selectivity, intermolecular interaction.

In this paper two-component mixture pervaporation were simulated by modified dual control volume grand canonical molecular dynamic method. Considered the effect of the interaction with the membrane, the pressure and concentration on the flow and selectivity. It has been shown that pressure has little effect on the flow quantity. The studied membranes exhibit greater selectivity for substance interacts strongly with the membrane.

Мембранное разделение является одним из перспективных направлений при разделении многокомпонентных газовых и жидких смесей. К достоинствам данной группы процессов можно отнести то, что большинство из них проводится при сравнительно невысоких температурах. Это позволяет избежать дополнительных энергозатрат на нагревание, а также разделять термически нестабильные вещества. Пervaпорация относится к одним из развивающихся процессов, позволяющих добиться высокой энергетической эффективности разделения. В ходе данного процесса жидкость проходя через мембрану испаряется и удаляется в виде пара [1]. Процесс первапорации используется при обезвоживании органических растворителей, разделении смесей органических компонентов и азеотропных смесей [2].

Одним из достоинств процессов мембранного разделения является возможность разделения азеотропных смесей. По сравнению с другими методами разделения азеотропных веществ – экстрактивной ректификации, экстракции – мембранное разделение менее энергозатратно. В связи с этим широко исследуется вопрос внедрения и проектирования таких систем. В качестве примера можно привести процесс получения биоэтанола как замены традиционным топливам. Работы в данной области ведутся во всех технологических стадиях, начиная с процесса брожения, заканчивая процессами разделения. Для использования этанола в качестве топлива или добавки к углеводородному топливу необходимо достижение высоких концентраций этанола. Использование мембранного разделения является одним из способов увеличения энергетической эффективности процесса разделения, а следовательно, уменьшения себестоимости получаемого топлива. В качестве мембран для разделения водно-спиртовых смесей нашли применения мембраны различного типа [3–6].

Для описания транспорта через мембрану разработано множество моделей [7], однако для определения параметров модели зачастую необходимы экспериментальные данные, требующие сложного и дорогого оборудования. По

этой причине широко рассматривается применение молекулярных методов моделирования процессов мембранного разделения [8–12].

Для первапорации используются непористые мембраны, разделение в которых основано на разнице взаимодействия молекул мембраны и разделяемых веществ. В данной работе исследовалось влияние межмолекулярного взаимодействия компонентов смеси с мембраной на процесс разделения. Моделирование процесса первапорации производилось с использованием молекулярно-статистического метода, разработанного в предыдущей статье [13]. Физико-химические свойства определялись в безразмерном виде: температура $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$, давление $p^* = \frac{p \sigma^3}{\epsilon}$,

плотность $n^* = n \sigma^3$, поток $j^* = j \sigma^3 \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$; состав

смеси определялся мольной долей компонентов x .

Исследования производились для смеси Леннард-Джонсовских флюидов, для удобства обозначенных как А и В. Параметры межмолекулярного взаимодействия и массы для двух веществ принимались равными ($\epsilon_{AA} = \epsilon_{AB} = \epsilon_{BB}$ и $\sigma_{AA} = \sigma_{AB} = \sigma_{BB}$). Формально данная смесь ведет себя как чистое вещество и ее невозможно разделить ректификацией. Различие между веществами А и В заключалось в различном взаимодействии с атомами мембраны М.

Мембрана представляла из себя Леннард-Джонсовские центры взаимодействия, жестко закрепленные в узлах кубической кристаллической решетки. Расстояние между атомами в решетке равнялось 2σ . Толщина моделируемого слоя мембраны составляла 8 атомных слоев, ширина и высота мембраны 5 слоев. Параметры потенциала взаимодействия молекул вещества А и мембраны М принимались такими же, как между молекулами вещества А ($\epsilon_{AM} = \epsilon_{AA}$ и $\sigma_{AM} = \sigma_{AA}$). Параметр взаимодействия мембраны М и вещества В варьировался.

Все численные эксперименты были проведены при $T^* = 1.0$. При моделировании

использовался термостат Нозе-Гувера, шаг интегрирования уравнений движения составлял 0,001. Внедрение молекул в контрольные объемы производилось через 10000 шагов интегрирования. Суммарное время расчета составляло 5000.

В данной работе было исследовано влияние на поток и селективность нескольких факторов: давления, концентрации веществ, параметров межмолекулярного взаимодействия. Используемый метод не позволяет напрямую изменять давление в сырьевом объеме, поэтому моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе определялась плотность смеси, обеспечивающая требуемое давление. Для этого проводилось моделирование системы, содержащей 1000 частиц, с использованием термостата Нозе-Гувера и баростата Паринелло-Рамана. Рассчитанные значения плотностей представлены в таблице. В связи с тем, что свойства данной смеси не зависят от концентрации компонентов, в таблице представлена суммарная плотность компонентов смеси.

Таблица 1 - Рассчитанное значение плотности в зависимости от давления

p^*	ρ^*
0,2	0,709545
0,3	0,723030
0,4	0,734573
0,5	0,745214

На втором этапе рассчитанное значение плотности использовалось при моделировании первапарации согласно методу [13]. На рисунке 1 представлены зависимости потоков компонентов А и В от давления и концентрации в сырьевой части.

На представленных расчетных данных видна слабая зависимость потоков компонентов от давления в сырьевой части, что соответствует экспериментальным данным [1].

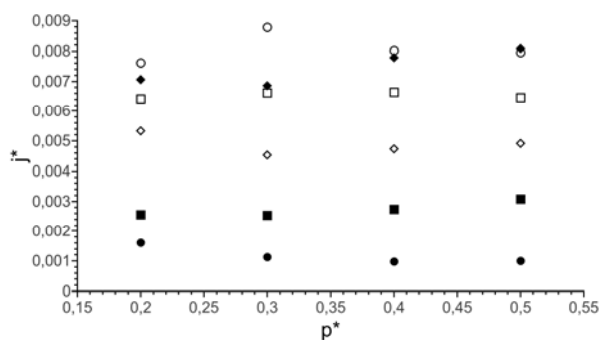


Рис. 1 - Зависимость потока от давления в сырьевом объеме при $T^*=1,0$, $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=2,0$. Круги – $x_B=0,75$ квадраты – $x_B=0,5$, ромбы – $x_B=0,25$; закрашенные геометрические фигуры – вещество А; незакрашенные геометрические фигуры – вещество В

Было проверено влияние параметра потенциала взаимодействия вещества В с мембраной (ϵ_{BM}). Моделирование проводилось при плотности в контрольном объеме,

соответствующему давлению $p^*=0,2$. Вычисление селективности производилось по формуле:

$$\alpha_B = \frac{j_B x_A}{j_A x_B} \quad (1)$$

Результаты моделирования представлены на рис. 2.

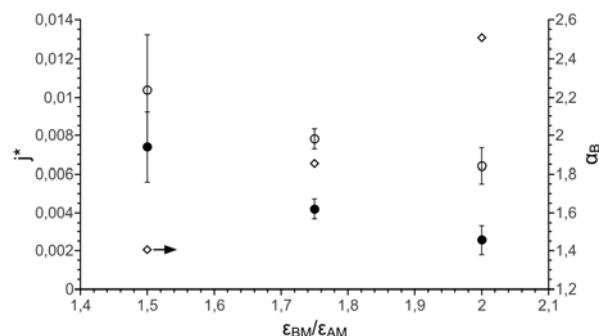


Рис. 2 - Зависимость потока компонентов и селективности от значения параметра ϵ_{BM} при $T^*=1,0$, $p^*=0,2$, $x_B=0,5$; закрашенные круги – вещество А, незакрашенные – вещество В, ромбы – селективность

С увеличением различия взаимодействия молекул А и В с мембраной увеличивается селективность, однако уменьшается поток компонентов. Указанные эффекты позволяют постановку задачи оптимизации, в качестве параметра которой выступает отношение $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}$. Для реальных систем варьирование этих параметров означает смену материала мембраны.

На рисунке 3 представлено распределение плотности компонентов вдоль моделируемой ячейки. Область, где находится мембрана, ограничена пунктирной линией. Из рисунка видно, что концентрация вещества В в мембране значительно больше концентрации вещества А. Таким образом, вещество В создает в мембране барьер для вещества А. Распределение концентрации также показывает, что на поверхности мембраны со стороны жидкости увеличивается концентрация вещества с низкой проницаемостью, то есть наблюдается эффект обратной поляризации [14].

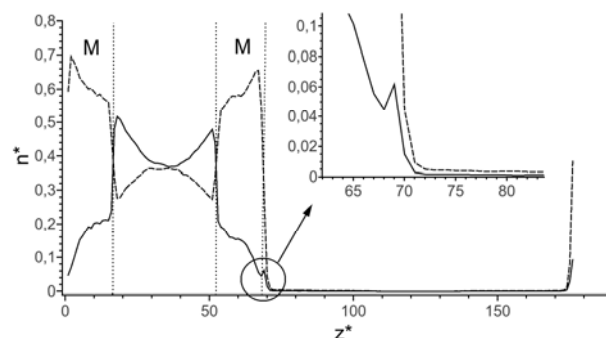


Рис. 3 - Распределение концентраций компонентов вдоль моделируемой ячейки при $T^*=1,0$, $p^*=0,2$, $x_B=0,5$, $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=1,5$; сплошная линия – вещество А, штриховая линия – вещество В

На рисунке 3 также более подробно рассмотрена область, прилегающая к мембране со стороны пермеата. Наблюдается пик вещества А и большая в несколько раз концентрация вещества В. Пленка вещества В мешает испарению молекул А с поверхности мембраны.

На рисунке 4 представлена зависимость потоков компонентов и селективности в зависимости от концентрации. С увеличением концентрации какого либо из компонентов в сырьевом объеме, его поток увеличивается.

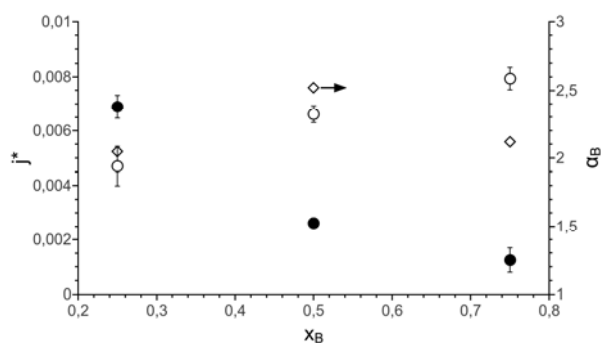


Рис. 4 - Зависимость потока компонентов и селективности от концентрации вещества В при $T^*=1,0$; $p^*=0,2$ $\epsilon_{BM}/\epsilon_{AM}=2,0$; закрашенные круги — вещество А, незакрашенные — вещество В, ромбы - селективность

Статистическая ошибка вычислений не позволят с высокой точностью определить селективность. Однако можно сделать вывод, что концентрация в исходной смеси слабо влияет на селективность. Для реальных мембран данное свойство не всегда справедливо в связи с тем, что полимерные мембраны склонны к набуханию. Для учета набухания методами молекулярного моделирования, необходимо использовать силовые поля, позволяющие трансформацию молекул полимера.

Следует заметить, что для проведенных численных экспериментов селективность в первом приближении можно описать как отношение параметров ϵ .

Выводы

Было проведено численное моделирование процесса перапарации смеси веществ, отличающихся силой взаимодействия с молекулами

мембраны. Показано, что для исследуемых мембран компонент с большим взаимодействием с молекулами мембраны имеет большую проницаемость. Причиной является большая концентрация данного вещества в мембране, что создает барьер для прохождения веществ с меньшим взаимодействием. Потоки и селективности исследуемых систем слабо зависят от давления, что находится в соответствии с экспериментальными данными. Показано, что для исследуемой системы селективность можно определить как отношение параметров ϵ потенциала взаимодействия вещества и мембраны.

Литература

1. М. Мудлер, *Введение в мембранную технологию*. Мир, Москва, 1999, 513 с.
2. W. Kujawski, *Pol. J. Environ. Stud.*, **9**, 1, 13–26 (2000)
3. H. Ahn, H. Lee, S.-B. Lee, Y. Lee, *Desalination*, **193**, 244–251 (2006)
4. R. Kreiter, D. Wolfs, C. Engelen, H. Vanveen, J. Vente, *J. Membr. Sci.*, **319**, 126–132 (2008)
5. K. Sato, T. Nakane, *J. Membr. Sci.*, **301**, 151–161 (2007)
6. K.-H. Lee, H.-K. Kim, J.-W. Rhim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 10, 1707–1712 (1995)
7. S.S. Dhaval, Doctoral dissertations, University of Kentucky, Kentucky, 2001, 301 p.
8. J.Z. Yang, Q.L. Liu, H.T. Wang, *J. Membr. Sci.*, **291**, 1–9 (2007)
9. E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, *Nature*, **271**, 512–516 (1978)
10. G.S. Heffelfinger, F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **100**, 10, 7548 (1994)
11. Z. Wu, Z. Liu, W. Wang, Y. Fan, N. Xu, *Chin. J. Chem. Eng.*, **16**, 5, 709–714 (2008)
12. М.И. Фарахов, А.В. Клинов, Ф.М. Велтероп, В.А. Маряхина, Р.Р. Акберов, Н.Н. Маряхин, А.В. Малыгин, А.Р. Фазлыев, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 11, 166–168 (2012)
13. И.П. Анашкин, А.В. Клинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 19, 7–13 (2013)
14. X. Feng, R.Y.M. Huang, *J. Membr. Sci.*, **92**, 3, 201–208 (1994).