



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B01D 61/36 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020118920, 08.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2020

Дата регистрации:
26.05.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.06.2020

(45) Опубликовано: 26.05.2021 Бюл. № 15

Адрес для переписки:
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
ИНХС РАН, рук. пат. гр. Заславская Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Василевский Владимир Павлович (RU),
Борисов Илья Леонидович (RU),
Подтынников Иван Александрович (RU),
Юшкин Алексей Александрович (RU),
Волков Алексей Владимирович (RU),
Волков Владимир Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2687921 C1, 16.05.2019. RU
2643540 C1, 02.02.2018. RU 135533 U1, 20.12.2013.
RU 2532518 C2, 10.11.2014. US 4900402 A1,
13.02.1990.

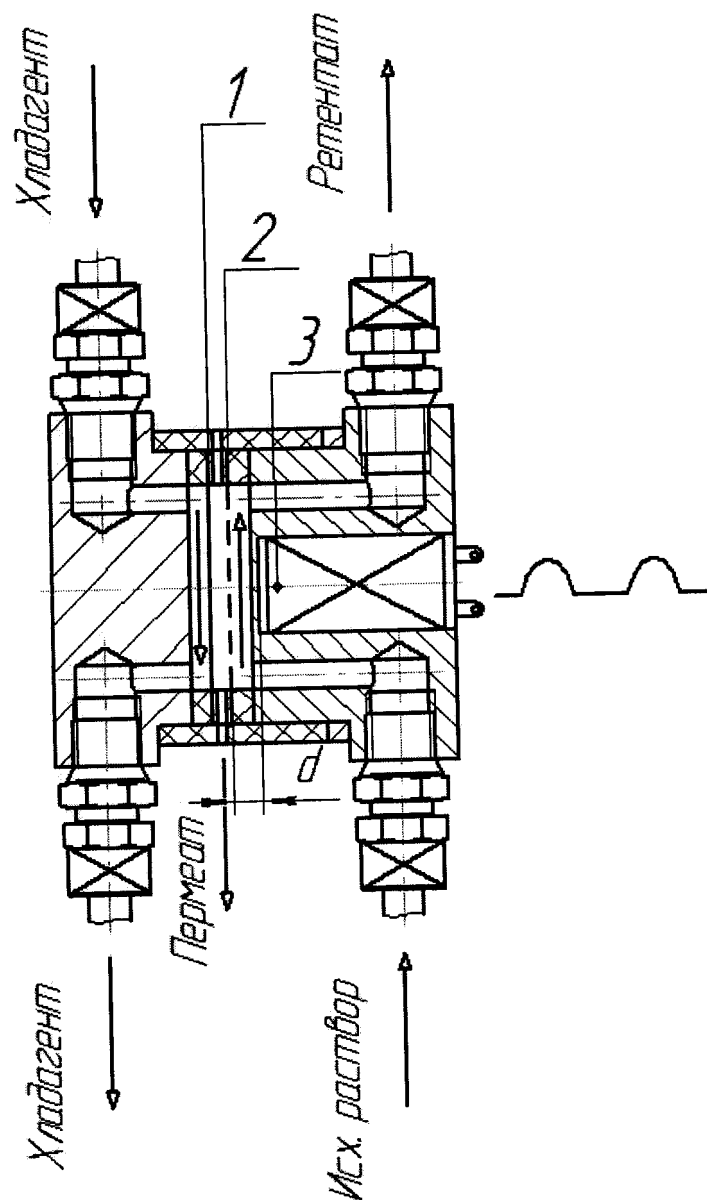
(54) МОДУЛЬ ДЛЯ ТЕРМОПЕРВАПОРАЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

(57) Реферат:

Полезная модель относится к области химии, а именно к разделению жидких смесей и может применяться в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. При этом применение мембранной технологии позволяет не только решать технологические задачи, но и предотвращать экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Предложен модуль для выделения и концентрирования толуола из смеси триэтиленгликоль/толуол 90/10 мас. % термоградиентным первапорационным разделением, содержащий камеру с разделяемой смесью и камеру с хладагентом, разделенные мембраной, селективной по целевому компоненту, и твердой поверхностью, температура которой ниже температуры разделяемой смеси, камеру

конденсации - воздушный зазор между указанными мембраной и твердой поверхностью. Мембрана армирована сеткой из ферритовой нержавеющей стали. Модуль дополнительно включает электромагнит с возможностью обеспечения механических колебаний мембраны. Электромагнит установлен своим сердечником на ближайшей к армированной мембране стенке модуля так, что зазор между армированной мембраной и торцом сердечника электромагнита не превышает 5 мм. Удельная по поверхности мембраны электрическая мощность возбуждения электромагнита лежит в пределах 0,04-0,1 Вт/см².

Технический результат - увеличение потока пермеата и фактора разделения за счет разрушения примембранных слоев температурной



Фиг.1

RU 204484 U 1

RU 204484 U 1

Полезная модель относится к области химии, а именно к мембранному процессу выделения и концентрирования органических соединений из жидких сред, и может применяться в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Одним из мембранных процессов разделения жидких смесей является первапорация.

5 Процесс первапорации позволяет разделять различные водно-органические смеси (например, осушать органические растворители и проводить очистку сточных вод) и смеси органических веществ. Перспективность первапорации связана как с актуальностью решаемых задач, так и с высокой эффективностью процесса первапорации по сравнению с другими процессами разделения, с возможностью
10 разделения азеотропных смесей, малой энергоемкостью, безреагентностью и компактностью оборудования.

Первапорация представляет собой процесс мембранного разделения жидкостей, при котором жидкая разделяемая смесь (сырьё) приводится в контакт с одной стороной селективно проницаемой непористой мембраны, а проникшие через мембрану
15 компоненты (пермеат) удаляются в виде пара с ее обратной стороны, а затем конденсируются при температуре ниже температуры разделяемой смеси.

С точки зрения снижения капитальных и эксплуатационных затрат на разделение, представляет интерес термопервапорация, в которой пермеат конденсируется на холодной стенке непосредственно в мембранном модуле при атмосферном давлении.
20 Конденсация пермеата в процессе термопервапорации происходит, как правило, при температурах больше 10°C, что выгодно его отличает от других методов, например, вакуумной первапорации.

Известна установка для выделения растворенного компонента с использованием паропроницаемой мембраны и охлаждаемой стенки, на которой происходит конденсация
25 пара, описанная в патенте US 3563860, МПК В01Д 1/22, опубл. 16.02.1971. При этом использована мембрана, пропускающая только один компонент разделяемой смеси (вторым обычно являются соли или ПАВ, которые не переходят в газовую фазу). Установка состоит из камеры, закрытой с обеих сторон мембраной. Через нее циркулирует горячий поток жидкости, из которой должен быть выделен желаемый
30 компонент, например, водяной пар. Установка содержит также камеру, закрытую с обеих сторон водонепроницаемой теплопроводной стенкой. Через эту камеру циркулирует охлаждающая жидкость, в качестве которой может быть использована также разделяемая жидкая смесь. Между этими камерами размещена камера сбора сконденсированного пермеата, одной стенкой которой является указанная мембрана,
35 пропускающая пар, а другой указанная водонепроницаемая теплопроводная стенка, на которой конденсируется пар. Горячий и холодный потоки жидкости из распределительных трубопроводов, соединенных с теплообменником и насосом соответственно для разделяемой смеси и холодной воды, параллельными потоками подаются в каждую соответствующую камеру и циркулируют в них в противотоке.

40 Недостаток описанного технического решения заключается в ограничении области применения. Данная установка применяется в основном для опреснения воды, поскольку растворенные в воде соли не переходят в пар. Однако для выделения и концентрирования органических соединений из водных сред она не применима.

Известен мембранный модуль для термопервапорации, в котором с целью
45 эффективного возврата тепла в процессе первапорационного разделения используется теплота конденсации пермеата для прямого нагрева потока разделяемой смеси (сырья), описанный в работе E.S. Fernandez, P. Geerdink, E.L.V. Goether, Desalination, 2010, V. 250, PP. 1053-1055. Модуль состоит из камеры с разделяемой смесью, ограниченной с одной

стороны непористой мембраной, и камеры с хладагентом, ограниченной с одной стороны непроницаемой пластиной. Мембранная камера и камера конденсации расположены близко друг от друга (расстояние - 2 мм) таким образом, что мембрана находится напротив непроницаемой пластины. Между жидкостными камерами имеется воздушный зазор (камера конденсации), в котором происходит конденсация пермеата на холодной непроницаемой пластине с последующим его удалением из модуля под действием силы тяжести. Разделяемая смесь подается в камеру конденсации и нагревается за счет энтальпии конденсации пермеата. Затем разделяемая смесь нагревается с использованием внешнего источника тепла и подается в мембранную камеру. За счет разницы давления паров с обеих сторон мембраны (со стороны исходного потока и пермеата), пары жидкости проникают через мембрану, и конденсируются на непроницаемой пластине в камере конденсации. Этот принцип был экспериментально исследован для выделения этанола из смесей этанол-вода и показано, что можно получить возврат тепла до 33% и реализовать потоки пермеата через мембрану до 0,5 кг/м²ч при факторе разделения этанол / вода около 3.

Основным недостатком описанного модуля с точки зрения выделения и концентрирования органических веществ из жидких сред являются низкие значения потока пермеата и фактора разделения. Кроме того, поток пермеата 0,5 кг/м²ч получен при концентрации этанола в смеси этанол-вода более 50%. Однако при снижении концентрации этанола до 10% поток пермеата снижается до значений ниже 0,2 кг/м²ч.

Наряду с попытками частично рекуперировать потери на скрытую теплоту испарения, предложены способы восполнить эти потери путем внешнего энергоподвода непосредственно к мембране.

Этот подход представлен в работах (Wnuk R. and Chmiel H., Direct heating of composite membranes in pervaporation and gas separation processes // Journal of Membrane Science, 68 (1992) PP 293-300) и (K.W. Boddeker et al., Pervaporation of high boilers using heated membranes // Desalination, 90 (1993) PP 249-257), в которых авторы применили при формировании мембран армирующую металлическую сетку, позволившую осуществить прямой электрический подогрев разделительной мембраны. На различных первапорационных процессах авторами получено заметное увеличение потока пермеата и фактора разделения при уровне рассеивания на мембране удельной электрической мощности порядка 400 Вт/м².

К недостаткам этого подхода следует отнести очевидные проблемы, связанные с обработкой пожаро-взрывоопасных жидкостей и паров, а также возможные нежелательные электрохимические явления на армирующей сетке при обработке водных растворов.

Наиболее близким к предлагаемой полезной модели по технической сущности и достигаемому результату является первапорационный модуль для выделения и концентрирования органических веществ, описанный в Патенте России №135533, МПК В01D 61/36, опубл. 20.12.2013, содержащий камеру с разделяемой смесью и камеру с хладагентом, разделенные мембраной, селективной по целевому компоненту и твердой поверхностью, температура которой ниже температуры разделяемой смеси, камеру конденсации - воздушный зазор, поддерживаемый между указанными мембраной и твердой поверхностью, в котором мембрана представляет собой полимерную пленку, армированную металлической сеткой. Хладагент и жидкость циркулируют в отдельных контурах с помощью насосов. Конденсат стекает с твердой охлаждаемой поверхности под действием силы тяжести и накапливается в емкости для сбора пермеата.

Армирующая мембрану металлическая сетка предпочтительно выполнена из нержавеющей стали, бронзы или латуни. Размер ячеек металлической сетки предпочтительно составляет 30-70 мкм.

Недостатком известного модуля являются сравнительно низкие поток пермеата через мембрану и фактор разделения.

Кроме того, при небольшой разности температуры разделяемой смеси и температуры конденсации эффективность действия модуля снижается. Несмотря на применение сетки, армирующей мембрану в процессе термопервапорации частично сохраняется проблема подвода тепла к испаряющей поверхности мембраны и, как следствие, температурная поляризация (понижение температуры в тонком приграничном слое мембрана-газ за счет испарения пермеата с поверхности мембраны). Наиболее сильно данный эффект проявляется при высокой температуре разделяемой смеси и низкой температуре конденсации, когда температурная поляризация максимальна. Также сохраняется возможность возникновения концентрационной поляризации.

Задача предлагаемой полезной модели заключается в разработке модуля для термопервапорационного выделения и концентрирования органических веществ из жидких сред, позволяющего увеличить эффективность разделения, характеризуемую через поток пермеата и фактор разделения.

Поставленная задача решается тем, что предлагается модуль для термопервапорационного выделения и концентрирования органических соединений из жидких сред, содержащий камеру с разделяемой смесью и камеру с хладагентом, разделенные армированной металлической сеткой мембраной, селективной по целевому компоненту и твердой поверхностью, температура которой ниже температуры разделяемой смеси, камеру конденсации - воздушный зазор, поддерживаемый между указанными мембраной и твердой поверхностью. Модуль для выделения и концентрирования толуола из смеси триэтиленгликоль/толуол 90/10% масс. дополнительно включает электромагнит с возможностью обеспечения механических колебаний мембраны, питающийся от регулятора переменного напряжения промышленной частоты через однополупериодный выпрямитель и установленный своим сердечником на ближайшей к армированной мембране стенке модуля так, что зазор между мембраной и торцом сердечника электромагнита не превышает 5 мм, а армирующая мембрану металлическая сетка выполнена из ферритовой нержавеющей стали, например 12X13 (AISI 430).

На Фиг. 1 показано устройство модуля, где:

1 - твердая охлаждающая поверхность (твердая поверхность, температура которой ниже температуры разделяемой смеси);

2 - армированная сеткой из ферритовой нержавеющей стали мембрана;

3 - электромагнит;

d - расстояние от электромагнита до сетки армированной мембраны.

Как видно из Фиг. 1, модуль состоит из двух функциональных частей - собственно разделительной части и электромагнита.

На Фиг. 2 представлена схема установки для термопервапорационного выделения и концентрирования органических соединений из жидких сред с использованием заявляемого модуля, где:

1 - твердая охлаждающая поверхность;

2 - мембрана, армированная сеткой из ферритовой нержавеющей стали;

3 - электромагнит модуля;

4 - разделительная часть модуля;

- 5 - термостатируемая камера с хладагентом;
- 6 - насос для циркуляции хладагента;
- 7 - термостатируемая камера с разделяемой жидкостью;
- 8 - перистальтический насос для циркуляции жидкости;
- 9 - воздушный зазор (камера конденсации);
- 10 - регулятор переменного напряжения с однополупериодным выпрямителем.

На схеме представлено не взаимное расположение элементов, а функциональные связи между ними.

Установка состоит из разделительной части термопервапорационного модуля (4) и двух контуров различной температуры. В первом контуре хладагент от термостатируемой камеры с хладагентом (5) циркулирует с помощью насоса (6). Во втором контуре осуществляется циркуляция в термостатируемой камере с разделяемой жидкостью (7) с помощью перистальтического насоса (8). В собранном состоянии термопервапорационный модуль содержит термостатируемую камеру с хладагентом и термостатируемую камеру с разделяемой жидкостью, которые разделены мембраной (2) и твердой поверхностью (1), между которыми поддерживается воздушный зазор (9) (камера конденсации). В состав модуля кроме разделительной части (4), также входит электромагнит (3), который питается от регулятора переменного напряжения через однополупериодный выпрямитель (10). Мембрана (2) представляет собой полимерную пленку, армированную нержавеющей металлической сеткой из ферритовой нержавеющей стали, например, 12X13 (AISI 430).

Конструкция установки, в которую входит заявляемый модуль, является обычно применяемой в промышленности и представлена для иллюстрации работы модуля.

Модуль работает следующим образом. Разделяемая жидкость с помощью перистальтического насоса (8) поступает в камеру (7). Пары пермеата испаряются с поверхности мембраны (2) и, пройдя в камеру конденсации (9), конденсируются на твердой поверхности (1). Твердая поверхность охлаждается хладагентом, с помощью насоса (6) поступающего в камеру (5). Конденсат стекает с твердой поверхности (1) под действием силы тяжести и накапливается в емкости для сбора пермеата (не показана).

В процессе работы электромагнит (3) модуля возбуждается однополупериодным синусоидальным выпрямленным напряжением от блока (10), обеспечивающего измерение действующего напряжения на электромагните и действующего значения тока через обмотку электромагнита, т.е. действующей мощности, подводимой к электромагниту (без учета $\cos \phi$).

Вследствие магнитных свойств ферритовой нержавеющей стали, примененной в виде сетки, армирующей мембрану (2), последняя под действием импульсного магнитного поля совершает механические колебания, разрушая примембранные слои температурной и концентрационной поляризации с эффективностью, прямо зависящей от подводимой к электромагниту (3) электрической мощности. Как видно из нижеприведенных примеров 1-6 и 7-12 предпочтительным диапазоном подводимых к электромагниту мощностей является (0,28-0,7) Вт или, в значениях удельной мощности при использованной в примерах площади мембраны 7 см^2 , (0,04-0,1) Вт/см². Примеры 2 и 8 показывают, что уменьшение подаваемой на электромагнит мощности ниже пределов указанных диапазонов снижают характеристики модуля, а превышение мощностью этих диапазонов перестает влиять на параметры разделения и приводит к неоправданному повышению энергозатрат.

С точки зрения эффективности электромагнитного возбуждения армированной

мембраны предпочтительны конструктивно ограниченные малые расстояния d от торца сердечника электромагнита до армирующей мембрану сетки. Это иллюстрируется примерами 13-17, которые показывают, что при $d > 5$ мм параметры разделения заметно снижаются.

5 Примеры 1-6

Термопервапорационное выделение толуола из смеси триэтиленгликоль / толуол 90/10% масс, осуществляется с помощью мембраны толщиной 52 мкм из полидиметилсилоксана (ПДМС), армированной нержавеющей сеткой из материала AISI-430 с ячейкой 50 мкм. Температура разделяемой смеси 80°C, температура
10 конденсации пермеата 20°C. Воздушный зазор между мембраной и поверхностью конденсации 3 мм. Площадь мембраны 7 см². Расстояние между торцом сердечника электромагнита и армирующей мембрану сеткой $d = 4$ мм.

Концентрации веществ в исходной смеси и пермеате определяют рефрактометрически и методом газовой хроматографии и при помощи хроматографа Кристаллюкс 4000M
15 с применением пламенно ионизационного детектора.

Общий поток пермеата определяют весовым методом по формуле:

$$\mathbf{F = m/(S \, t), \, кг/м^2 \, ч,} \quad (1)$$

20 где m - масса пермеата (кг), проникшего через мембрану площадью S (м²), за время t (ч).

Фактор разделения α определяют по формуле:

$$\alpha = (y_{\text{tol}} x_{\text{teg}})/(y_{\text{teg}} x_{\text{tol}}) \quad (2)$$

25 где x_{tol} и x_{teg} - массовые доли толуола и ТЭГ в исходной смеси, а y_{tol} и y_{teg} - массовые доли толуола и ТЭГ в пермеате, соответственно.

Примеры в таблице 1 иллюстрируют предлагаемое техническое решение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

30 Таблица 1. Результаты термопервапорационного выделения органических соединений из жидких сред

Характеристики термопервапорационного выделения органических веществ	№№ примеров					
	1 (сравнительный)*	2	3	4	5	6
Мощность на электромагните, Вт	0	0,07	0,28	0,42	0,56	0,7
Удельная мощность на электромагните, Вт/см ²	0	0,01	0,04	0,06	0,08	0,1
Поток пермеата, кг/м ² ч	0,42	0,45	0,61	0,73	0,78	0,79

Фактор разделения	13	13	14	16	17	17
-------------------	----	----	----	----	----	----

*) Сравнительный пример 1 получен на предлагаемой полезной модели при отсутствии электромагнитного возбуждения, т.е. в условиях прототипа.

Примеры 7-12

Примеры 7-12 отличаются от примеров 1-6 тем, что в качестве мембраны используют мембрану толщиной 56 мкм из политриметилсилилпропина (ПТМСП), армированной нержавеющей сеткой из материала AISI-430 с ячейкой 50 мкм. Примеры в таблице 2 иллюстрируют предлагаемое техническое решение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

Таблица 2. Результаты термопервапорационного выделения органических соединений из жидких сред

Характеристики термопервапорационного выделения органических веществ	№№ примеров					
	7 (сравнительный) *	8	9	10	11	12
Мощность на электромагните, Вт	0	0,07	0,28	0,42	0,56	0,7
Удельная мощность на электромагните, Вт/см ²	0	0,01	0,04	0,06	0,08	0,1
Поток пермеата, кг/м ² ч	0,9	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6
Фактор разделения	19	19,5	21	22	23	23

*) Сравнительный пример 7 получен на предлагаемой полезной модели при отсутствии электромагнитного возбуждения, т.е. в условиях прототипа.

Примеры 13-17

Примеры 13-17 отличаются от примеров 1-6 тем, что в качестве мембраны используют мембрану толщиной 56 мкм из политриметилсилилпропина (ПТМСП), армированной нержавеющей сеткой из материала AISI-430 с ячейкой 50 мкм, и расстояние d изменяется от 4 до 8 мм.

Данные Таблицы 1 и Таблицы 2 показывают, что с ростом мощности электромагнитного возбуждения армированной мембраны (характеризуемого удельной мощностью на электромагните) поток пермеата и фактор разделения также растут. Из тех же данных видно, что предпочтительным диапазоном подаваемой на электромагнит мощности является диапазон (0,28-0,7) Вт или в величинах удельной мощности (0,04-0,1) Вт/см².

Различие в эффективности разделения по табл.1 и 2 объясняется различием в полимерах, выбранных как материал мембраны: ПТМСП обладает большей производительностью и селективностью для разделения смеси триэтиленгликоль / толуол, чем ПДМС. Выбор конкретного полимера зависит от разделяемых веществ - важно, чтобы мембрана была селективной по целевому компоненту.

Примеры в таблице 3 иллюстрируют предлагаемое техническое решение, но никоим образом не ограничивают область его применения.

Таблица 3. Результаты термопервапорационного выделения органических соединений из жидких сред

Характеристики термопервапорационного выделения органических веществ	№№ примеров				
	13	14	15	16	17

Мощность на электромагните, Вт	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Удельная мощность на электромагните, Вт/см ²	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Расстояние d между электромагнитом и армирующей мембрану сеткой, мм	4	5	6	7	8
Поток пермеата, кг/м ² ч	1,6	1,5	1,3	1,1	0,9
Фактор разделения	23	22	21	20	19

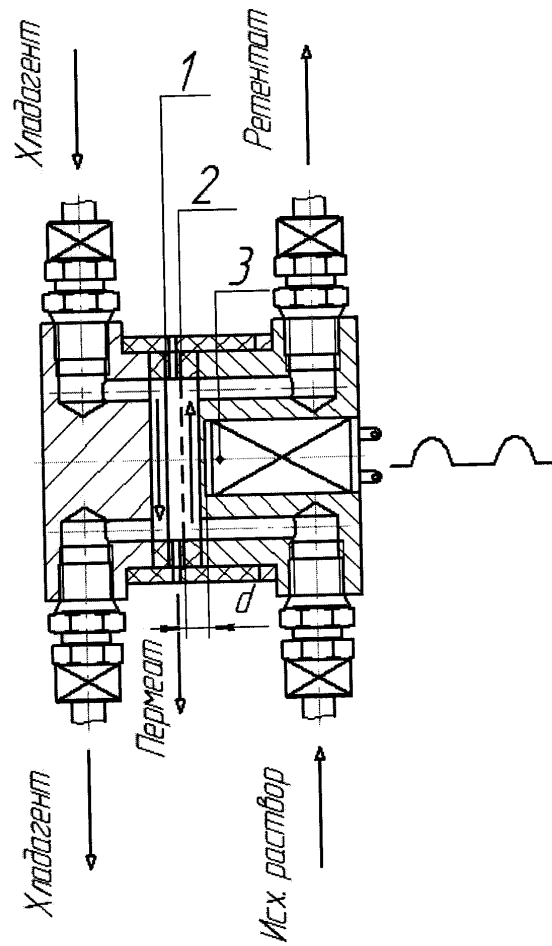
Из Таблицы 3 видно, что расстояние d не должно превышать 5 мм.

Таким образом, предлагаемая полезная модель в пределах указанных эксплуатационных параметров обеспечивает повышение эффективности разделения, характеризуемой потоком пермеата и фактором разделения.

(57) Формула полезной модели

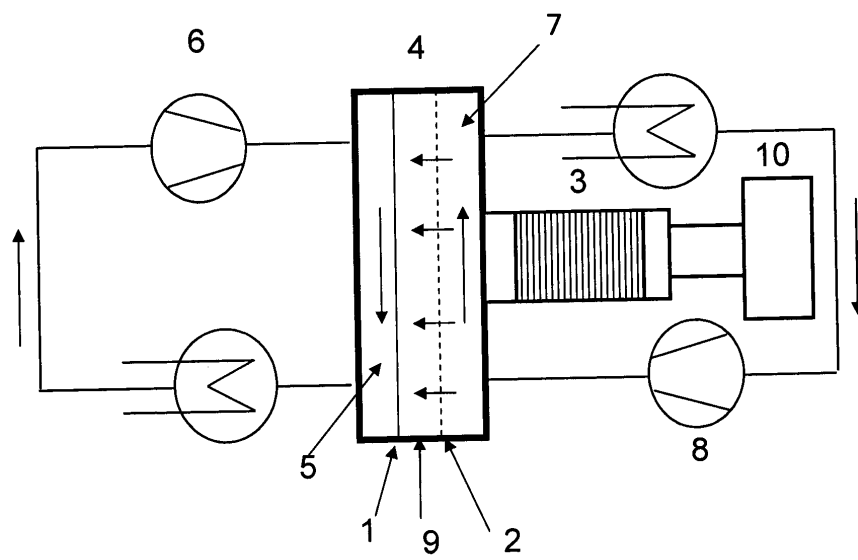
Модуль для выделения и концентрирования органических веществ из жидких смесей термоградиентным первапорационным разделением, содержащий камеру с разделяемой смесью и камеру с хладагентом, разделенные армированной сеткой из нержавеющей стали мембраной, селективной по целевому компоненту, и твердой поверхностью, температура которой ниже температуры разделяемой смеси, камеру конденсации - воздушный зазор, поддерживаемый между указанными мембраной и твердой поверхностью, отличающийся тем, что модуль для выделения и концентрирования толуола из смеси триэтиленгликоль/толуол 90/10 мас. % дополнительно включает электромагнит с возможностью обеспечения механических колебаний мембраны, установленный своим сердечником на ближайшей к армированной мембране стенке модуля так, что зазор между армированной мембраной и торцом сердечника электромагнита не превышает 5 мм, нержавеющая сталь представляет собой ферритовую нержавеющую сталь, а удельная по поверхности мембраны электрическая мощность возбуждения электромагнита лежит в пределах 0,04-0,1 Вт/см².

1



Фиг.1

2



Фиг.2