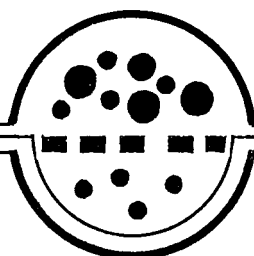


Ю.И. ДЫТНЕРСКИЙ
В.П. БРЫКОВ
Г.Г. КАГРАМАНОВ

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ



МОСКВА
„ХИМИЯ”
1991

Рецензент: канд. техн. наук Л. Н. Чекалов

УДК 66.064

Мембранное разделение газов/*Дытнерский Ю. И., Брыков. В. П., Каграманов Г. Г.* — М., Химия, 1991. — 344 с.
ISBN 5—7245—0293—3

Изложены теоретические и прикладные аспекты мембранного разделения газов. Рассмотрены закономерности переноса массы в мембранах, конструкции мембранных аппаратов и особенности массопередачи в них. Приведены методика расчета газоразделительных установок и сравнительный энергоэкономический анализ различных методов разделения газов.

Для научных и инженерно-технических работников химической, нефтехимической, пищевой, медицинской и других отраслей промышленности. Может быть полезна студентам и аспирантам соответствующих вузов.

Табл. 49. Ил. 159. Библиогр.: 294 назв.

Д $\frac{2802000000-172}{(050)01-91}$ 25-90

ISBN 5—7245—0293—3

© Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков,
Г. Г. Каграманов, 1991

Оглавление

Предисловие	6
Основные условные обозначения	8
ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ	10
1.1. Общие сведения о мембранном разделении газовых смесей	10
1.2. Энергетическое сопряжение процессов в мембране	15
1.3. Сопряженный массоперенос и разделительные свойства мембран	18
1.4. Термодинамические критерии устойчивости неравновесных систем	26
1.5. Кинетическая модель мембранного процесса вдали от равновесия	29
1.6. Диссипативные структуры и процессы самоорганизации в мембранах	34
ГЛАВА 2. МАССОПЕРЕНОС В ПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ	38
2.1. Структура пористой матрицы	38
2.2. Поверхностные явления в пористых средах	42
2.2.1. Условия равновесия и селективность сорбционного процесса	42
2.2.2. Влияние температуры и давления на сорбционный процесс	44
2.2.3. Адсорбция газов в пористых средах	47
2.2.4. Капиллярная конденсация паров	52
2.3. Проницаемость и селективность газодиффузионных мембран	53
2.4. Проницаемость и селективность пористых сорбционно-диффузионных мембран	58
2.4.1. Влияние поверхностной диффузии	59
2.4.2. Влияние концентрационной диффузии и фильтрационного переноса	63
2.4.3. Анализ селективности процесса	65
2.5. Коэффициент ускорения и степень сопряжения процессов массопереноса	67
ГЛАВА 3. МАССОПЕРЕНОС В НЕПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ	70
3.1. Структурно-морфологические особенности непористой матрицы	70
3.2. Растворимость и диффузия газов	72
3.2.1. Коэффициент растворимости и селективность сорбционного процесса	72
3.2.2. Коэффициент диффузии растворенных газов в однородной мембране	75
3.2.3. Сорбция и диффузия газов в неоднородных мембранах	80
3.3. Проницаемость полимерных мембран	83
3.3.1. Коэффициент проницаемости	83
3.3.2. Влияние температуры на коэффициент проницаемости	85
3.3.3. Влияние давления на коэффициент проницаемости	93
3.3.4. Анализ экспериментальных данных по проницаемости непористых мембран	99
3.4. Селективность процесса проникания	104

3.4.1. Влияние температуры и состава газовой смеси на селективность проницания	105
3.4.2. Влияние давления на селективность проницания	108
3.4.3. Влияние свойств матрицы мембраны на селективность проницания	111
3.5. Массоперенос в мембранах с кристаллической и жесткой аморфной структурой	113
ГЛАВА 4. МАССООБМЕН В КАНАЛАХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	121
4.1. Уравнения массообмена	121
4.2. Ламинарные течения в плоских каналах и трубах с проницаемыми стенками	127
4.3. Массообмен в каналах с проницаемыми стенками	133
4.4. Результаты экспериментального исследования массообмена в плоских каналах с селективно-проницаемыми стенками	139
4.5. Расчет и анализ массообмена в напорных каналах мембранных элементов	150
ГЛАВА 5. РАСЧЕТ МЕМБРАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ	156
5.1. Принципы расчета мембранного модуля	156
5.2. Расчет модулей на основе изотропных мембран для разделения бинарных смесей	160
5.2.1. Идеальное перемешивание в напорном и дренажном каналах	160
5.2.2. Идеальное вытеснение в напорном канале и поперечный ток пермеата в дренажном канале	161
5.2.3. Идеальное вытеснение в напорном и дренажном каналах	163
5.2.4. Расчет модуля с полыми волокнами	168
5.2.5. Влияние организации потоков на эффективность разделения	170
5.3. Расчет модуля на основе асимметричных и композиционных мембран для разделения бинарных смесей	171
5.3.1. Мембранный модуль на основе полых волокон	173
5.3.2. Рулонный модуль	175
5.3.3. Модуль с плоскопараллельным расположением мембран	178
5.3.4. Влияние организации потоков на процесс разделения	180
5.4. Расчет модуля для разделения многокомпонентной смеси	183
5.4.1. Проектная постановка задачи	185
5.4.2. Технологическая постановка задачи	186
5.4.3. Эффективность выделения селективнопроницающего компонента	188
5.5. Приближенный метод расчета мембранных модулей	189
5.6. Сравнительный анализ мембранных аппаратов	191
ГЛАВА 6. РАСЧЕТ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК	195
6.1. Одноступенчатые установки	195
6.2. Многоступенчатые установки	200
6.2.1. Простые каскадные установки	204
6.2.2. Каскадные установки с рециркуляцией	206
6.3. Установки колонного типа	214
6.3.1. Разделение бинарных смесей	216
6.3.2. Разделение многокомпонентных смесей	223

6.4. Сравнение многоступенчатой установки с рециркуляцией и мембранной колонны	226
--	-----

ГЛАВА 7. ЭНЕРГЕТИКА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ	228
--	-----

7.1. Идеальные процессы разделения	228
7.1.1. Минимальная работа	229
7.1.2. Эксергия экстракции	234
7.2. Термодинамический анализ процессов в мембранном модуле	239
7.2.1. Эксергетический к. п. д.	239
7.2.2. Потери эксергии при селективном проникании	241
7.2.3. Термодинамическое совершенство сопряженного массопереноса в реакционно-диффузионных мембранах	248
7.2.4. Потери эксергии в напорном и дренажном каналах	256
7.3. Энергоэкономические критерии эффективности мембранного процесса	259
7.3.1. Эксергетический к. п. д. и оптимизация процесса разделения в плоскокамерном мембранном модуле	260
7.3.2. Стоимостные показатели эффективности мембранных установок	269

ГЛАВА 8. ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	271
---	-----

8.1. Выделение водорода	271
8.1.1. Выделение водорода в производстве аммиака	271
8.1.2. Выделение водорода в процессах нефтехимического и основного органического синтеза	279
8.2. Очистка газов от диоксида углерода и сероводорода	285
8.2.1. Очистка природного и нефтяного (попутного) газов	285
8.2.2. Получение синтетического топливного газа при очистке биогаза	301
8.3. Разделение воздуха	305
8.4. Разделение изотопов и радиоактивных газов	313
8.5. Извлечение гелия из природного и нефтяного газов	323
8.6. Регулирование состава газовой среды при хранении сельскохозяйственной продукции	326
8.7. Концентрирование диоксида серы из газов	329
Библиографический список	334

Предисловие

Первое сообщение о возможности практического использования явления селективной проницаемости компонентов газовой смеси через полимерные или металлические перегородки — мембраны было сделано Грэхемом в середине XIX века. Однако от открытия явления до его промышленного применения прошло более столетия. Это объясняется, прежде всего тем, что в то время промышленность не была подготовлена к использованию этого явления. Внедрению мембранного метода разделения явлений, связанных с селективным переносом молекул газов через сплошные (гомогенные) и микропористые мембраны, имеющие неорганическую или полимерную природу, успехи в синтезе полимеров с газоразделительными свойствами, разработка методов получения высокопроизводительных (асимметричных, композиционных, напыленных и т. д.) полимерных, металлических и керамических мембран, создание конструкций и методов расчета мембранных аппаратов и установок.

Промышленное применение мембранных методов разделения газов относится к 40—50 годам текущего столетия, т. е. к периоду создания технологии обогащения урана, причем мембранные газодиффузионные установки получения урана, обогащенного изотопом-235, были созданы и пущены в очень короткие сроки.

Интерес к использованию полимерных мембран объясняется их высокой селективностью, а также резким количественным и качественным развитием промышленности синтеза и переработки полимеров в 50—60-х годах. Это привело к тому, что наряду с такими традиционными массообменными процессами, как абсорбция, адсорбция, ректификация, все большее практическое применение находит мембранное разделение газовых смесей.

Перспективы применения мембранного разделения газов в народном хозяйстве определяются, прежде всего простотой аппаратурного оформления процесса, безреагентностью, экономичностью, длительной работой (в течение 5—10 лет) газоразделительных мембран при неизменных их характеристиках возможностью полной автоматизации установок и т. п.

Мембранное разделение газов используют в технологии переработки природных газов, обогащения воздуха кислородом, концентрирования водорода продувочных газов синтеза аммиака, для создания регулируемой газовой среды при хранении сельскохозяйственной продукции и многих других целей. Перспективно применение мембранного газоразделения для очистки отходящих газов, особенно от SO_2 , H_2S .

Цель настоящей книги — ознакомить специалистов с основами мембранного разделения газовых смесей: механизмом переноса через мембрану, выбором и расчетом мембранной аппаратуры.

В опубликованных ранее изданиях (Н. И. Николаев «Диффузия в мембранах», Химия, 1980; С.—Т. Хванг, К. Каммермейер «Мембранные процессы разделения», Химия, 1981; С. Ф. Тимашев, «Физико-химия мембранных процессов», Химия, 1988; и др.) мембранному разделению газов уделено недостаточное внимание, в них рассматриваются только частные вопросы метода. Предлагаемая книга является первой попыткой систематизации и обобщения материала, накопленного по мембранному разделению газовых смесей.

В главах 1, 2 и 3 рассмотрены основы массопереноса в мембранах, механизм переноса через непористые и пористые мембраны из полимерных и неорганических материалов, а также через мембраны кристаллической и жесткой аморфной структуры. Показано влияние сорбционных явлений на перенос через мембрану. Дан анализ проницаемости и селективности мембран.

Глава 4 посвящена вопросам внешней диффузии — анализу массопереноса из газового потока к мембране, учету влияния концентрационной поляризации на процесс мембранного газоразделения.

В главе 5 приведен расчет мембранных газоразделительных аппаратов на основе изотропных и анизотропных мембран, сопровождаемый примерами и сравнительным анализом конструкций мембранных аппаратов.

В главе 6 представлены принципиальные схемы мембранных установок (одноступенчатых и многоступенчатых) для разделения газов и дан их расчет, а также каскадных установок, мембранных установок колонного типа и их сопоставление.

В главе 7 изложен метод эксергетического анализа применительно к мембранным газоразделительным процессам.

Глава 8 посвящена промышленному применению разделения газовых смесей. В ней рассмотрены все основные процессы мембранного газоразделения, сопоставление с другими методами разделения и очистки газов, экономические аспекты и перспективы мембранного газоразделения.

Таким образом, в книге освещены основные проблемы, которые могут возникнуть при разработке и реализации мембранного газоразделения.

Главы 1, 2, 3, 7 написаны В. П. Брыковым, глава 4 — В. П. Брыковым и Ю. И. Дытнерским, главы 5, 6, 8 — Ю. И. Дытнерским и Г. Г. Каграмановым.

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Л. Н. Чекалову за полезные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

Авторы будут признательны читателям за замечания и пожелания, направленные на улучшение содержания книги.

Основные условные обозначения

- A_r — химическое сродство;
 d_i — активность компонента;
 B — ширина рулонного мембранного элемента;
 C — молярная плотность раствора;
 C_i — молярная концентрация компонента;
 C_i^s — поверхностная молярная концентрация компонента;
 C_i^{s*} — поверхностная молярная концентрация, соответствующая плотному монослою адсорбента;
 D — потери эксергии;
 D_{12} — коэффициент взаимной диффузии;
 D_{im} — коэффициент диффузии i -го компонента в матрице мембраны;
 d_n — диаметр пор матрицы мембран;
 E — эксергия;
 E^D — энергия активации диффузии;
 F — поверхность мембран в модуле;
 f — безразмерная поверхность мембраны;
 g_i — удельная газопроницаемость компонента;
 $\Delta H_i^c, \Delta H_i^a, \Delta H_i^{cm}$ — соответственно изменения энтальпии чистого компонента при сорбции, поверхностной сорбции и смешении;
 I — обобщенный поток;
 J_i — плотность потока компонента;
 L — длина рулонного элемента;
 M_i — молекулярная масса компонента;
 P — давление;
 P', P'' — давление на граничных поверхностях системы;
 P_v — давление насыщенного пара чистого вещества;
 P^k — капиллярное давление;
 P_p — давление пермеата на выходе из дренажного пространства;
 $P_{ст}$ — стандартное значение давления газа;
 q_f, q_p, q_r — расходы соответственно исходной смеси, пермеата и сбросного потока (ретанта);
 R — универсальная газовая постоянная;
 r — радиус;
 $\langle r_n \rangle$ — эффективный радиус пор;
 S — энтропия;
 S_v — площадь поверхности пор в единице объема пористой мембраны;
 T, t — температура;
 $T_R = T/T_c$ — приведенная температура;
 V — объем;
 V_i — парциальный молярный объем компонента;
 \bar{V}_i^∞ — парциальный молярный объем растворенного газа при бесконечном разбавлении;
 V_m — молярный объем;
 $V_{св}$ — свободный объем;
 W — работа;
 X — обобщенная движущая сила процесса;
 x_i — молярная доля компонента в напорном канале;
 Y_i — молярная доля компонента в дренажном канале;
 z — координатная ось;
 α_{ij} — фактор разделения;
 α_{ij}^0 — идеальный фактор разделения;
 γ_i — коэффициент активности;
 δ_m — толщина мембраны;
 δ_n — толщина пористого слоя мембраны;

- μ — динамическая вязкость;
- μ_i — химический потенциал компонента;
- μ_{oi} — химический потенциал в стандартном состоянии;
- ν_i — стехиометрический коэффициент;
- θ — степень заполнения монослоя адсорбента;
- χ — степень сопряжения процессов;
- ξ^k, ξ^f, ξ^d — коэффициенты сопротивления эффузионному, фильтрационному и диффузионному потокам в пористой мембране;
- Λ — коэффициент проницаемости;
- ρ — плотность;
- ρ_i — массовая концентрация компонента;
- $\sigma_{жп}$ — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость — пар;
- τ — время;
- Φ — коэффициент ускорения массопереноса;
- $\Phi_{ii}, \Phi_{im}, \Phi_{mm}$ — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия чистого компонента и в матрице мембраны;
- Ψ_i^c — потенциал сорбции компонента;
- Ψ^a — адсорбционный потенциал;
- Ψ^k — капиллярный потенциал;
- $\dot{\Psi}$ — диссипативная функция;

Нижние индексы

- $i, j, k, 1, 2, 3, \dots, n$ — компоненты газовой смеси;
- 0 — стандартные или идеальные условия;
- m — относится к матрице мембраны;
- m — молярные величины;
- n — относится к пористому слою мембран;
- кр, ам — кристаллическая и аморфная части полимера;

Верхние индексы

- st — стандартное условие для полимерной матрицы;
- с, ад, кд, см — процессы сорбции, адсорбции, конденсации, смешения;
- ф — фильтрационный перенос массы;
- д — диффузионный перенос массы.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

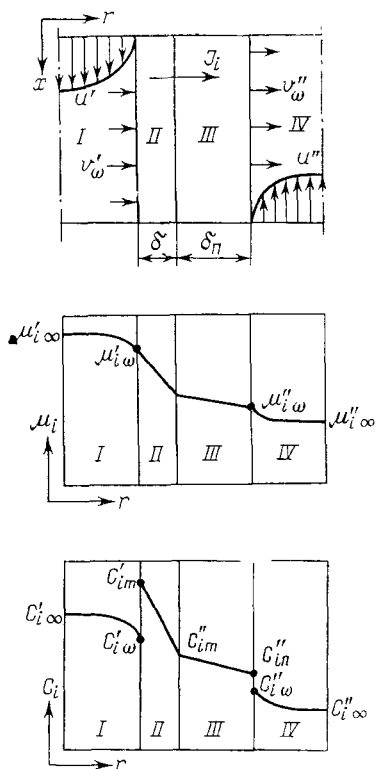
Мембранное разделение газовых смесей основано на действии особого рода барьеров, обладающих свойством селективной проницаемости компонентов газовой смеси. Обычно мембрана представляет собой жесткую селективно-проницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживают различные давления и составы разделяемой смеси. В общем случае понятие мембраны не обязательно связано с существованием такой перегородки и перепадом давления. В широком смысле под мембраной следует понимать открытую неравновесную систему, на границах которой поддерживаются различные составы разделяемой смеси под действием извне полей различной природы (ими могут быть поля температуры и давления, гравитационное и электромагнитное поле, поле центробежных сил). Разделительная способность такой системы формируется комплексом свойств матрицы мембраны и компонентов разделяемой смеси, их взаимодействием между собой. Существенна и степень неравновесности такой системы.

Наименьшей ячейкой мембранного массообменного устройства является мембранный элемент, состоящий из напорного и дренажного каналов, разделенных селективно-проницаемой перегородкой. Тип элемента определяется геометрией разделяющей поверхности (плоские, рулонные, трубчатые, волоконные) и организацией движения потоков газа (прямо- и противоточные, с перекрестным током, с рециклом разделяемой смеси и т. д.). Напорный канал элемента плоского типа образован селективно-проницаемыми стенками, ориентированными горизонтально или вертикально. В элементах трубчатого типа напорный канал ограничен внутренней поверхностью одной трубки или наружной поверхностью нескольких соседних трубок. Разделительная перегородка обычно состоит из собственно мембраны, пористой подложки и конструктивных деталей, обеспечивающих механическую прочность и жесткость. Массовые потоки в мембране и пористой подложке ориентированы по нормали к разделяющей поверхности.

Процесс разделения в мембранном элементе сводится к следующему. Исходная газовая смесь известного состава под давлением поступает в напорный канал, где в результате различной проницаемости компонентов через мембрану происходит изменение состава смеси: уменьшается доля легкопроницающих

Рис. 1.1. Стационарное распределение концентрации и химического потенциала легкопроникающего компонента газовой смеси в сечении плоского мембранного элемента:

I, IV — напорный и дренажный каналы; *II* — селективный слой мембраны; *III* — пористая подложка; *x, r* — координатные оси; *u, v* — составляющие скорости газового потока в каналах; $\mu'_{i,\infty}$, $\mu''_{i,\infty}$, $C'_{i,\infty}$, $C''_{i,\infty}$ — химические потенциалы и концентрации компонента в газовой фазе в центре напорного и дренажного каналов; $\mu'_{i,\omega}$, $\mu''_{i,\omega}$, $C'_{i,\omega}$, $C''_{i,\omega}$ — аналогичные характеристики газовой фазы вблизи стенки каналов; C'_{im} , C''_{im} , C''_{ip} — концентрации компонента в мембране и каналах подложки



компонентов, смесь обогащается труднопроникающими компонентами и далее удаляется из разделительного элемента.

На рис. 1.1 показано примерное стационарное распределение легкопроникающего компонента в поперечном сечении плоского мембранного элемента. Состав смеси меняется по степенному или экспоненциальному закону в диффузионных пограничных слоях напорного и дренажного каналов, примерно линейно — в мембране и пористой подложке и скачкообразно — на поверхности раздела. Каждую из областей можно рассматривать как открытую неравновесную подсистему, а мембранный элемент в целом — как открытую систему, состоящую из четырех подсистем, разграниченных поверхностями раздела. На основе представлений о локальном термодинамическом равновесии концентрации компонентов на границах раздела подсистем находят из условия равенства химических потенциалов этих компонентов в каждой из сопрягающихся подсистем. Газовые смеси в напорном и дренажном каналах представляют однородные объемные фазы, поэтому химический потенциал каждого из n компонентов газовой смеси зависит только от давления, температуры и состава смеси:

$$\mu_i = \mu_i(P, T, C_1, \dots, C_n) \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (1.1)$$

Область II на рис. 1.1 представляет комбинацию матрицы исходного материала мембраны и компонентов разделяемой газовой смеси; матрица может оказаться однородной или гетерофазной. Пористая подложка (если таковая имеется в мембранном элементе) всегда гетерофазна. Состояние проникающих компонентов в мембране и подложке в общем случае ха-

характеризуется энергетическим взаимодействием с матрицей, которое обусловлено капиллярными силами, сорбцией или образованием промежуточных химических соединений. Естественно, что химические потенциалы компонентов газовой смеси в матрице имеют совсем иную зависимость от внешних параметров и состава, чем в объемной фазе; кроме того, появляются дополнительные параметры ξ , характеризующие новые виды энергетического взаимодействия. Условия локального равновесия на границе раздела областей, записанные в форме уравнений

$$\mu_i^I(P, T, C_{1,\omega}, \dots, C_{n,\omega}) = \mu_i^{II}(P, T, C_{1,\omega}, \dots, C_{n,\omega}, \xi) \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (1.2)$$

позволяют определить скачкообразное изменение концентраций компонентов на границах подсистем.

Мембраны, свободно проницаемые только для одного компонента, принято называть полупроницаемыми, а остальные — селективно-проницаемыми, или просто проницаемыми. При разделении газовых смесей обычно имеют дело с селективно-проницаемыми мембранами, поэтому из напорного канала через стенки разделительного элемента проникают все компоненты смеси, но с различной скоростью. Поскольку движущая сила переноса компонента определяется разностью химических потенциалов в напорном и дренажном каналах, скорость проникновения каждого компонента меняется по длине мембранного элемента и зависит (как показано ниже) от термодинамических и гидродинамических параметров процесса. Скорость проникновения компонентов через мембрану традиционно определяют, используя понятия и феноменологические соотношения фильтрационного процесса. Плотность потока i -го компонента через мембрану принимают линейно зависящей от перепада давлений над и под мембраной:

$$J_i = \Lambda_i (p'_{i,\omega} - p''_{i,\omega}) / \delta, \quad (1.3)$$

где $p'_{i,\omega}$, $p''_{i,\omega}$ — парциальные давления компонента в напорном и дренажном каналах непосредственно около поверхности раздела (сопротивление массопереносу в подложке принято равным нулю); δ — толщина селективного слоя мембраны; Λ_i — коэффициент проницаемости, численно равный плотности потока при единичном среднем градиенте парциального давления.

Разделительную способность мембраны принято характеризовать относительной величиной коэффициента проницаемости i -го компонента, или фактором разделения мембраны:

$$\alpha_{ij} = \Lambda_i / \Lambda_j. \quad (1.4)$$

Если сравниваются коэффициенты проницаемости чистых газов Λ_i^0 и Λ_j^0 , то относительную величину α_{ij}^0 называют идеальным фактором разделения мембраны. В общем случае α_{ij} и α_{ij}^0 различны, так как процессы проникновения отдельных компонентов смеси через мембрану взаимозависимы. Скорость проникновения отдельных компонентов через мембрану зависит от общего

давления, температуры, состава смесей, коэффициентов проницаемости и фактора разделения мембраны, меняющихся в процессе разделения по длине элемента.

Термодинамические и кинетические представления о процессе проницания газов через мембраны опираются прежде всего на понятия о формах энергетического взаимодействия проникающих газов с матрицей и о механизме массопереноса. Оба критерия позволяют провести довольно детальную классификацию газоразделительных мембран, однако целесообразно ограничиться главными признаками. Все мембраны в зависимости от возможности фазового массопереноса можно разделить на две группы — с пористой и сплошной матрицей. По энергетическому критерию можно выделить четыре типа мембранных систем: пористые газодиффузионные и сорбционно-диффузионные; непористые сорбционно-диффузионные и реакционно-диффузионные.

Для мембран первого типа характерно, что матрица исходного материала и компоненты газовой смеси не обладают заметной энергией связи, их взаимодействие ограничено столкновением молекул газа с поверхностью материала мембраны, появление конденсированной фазы разделяемых газов исключено. Химический потенциал компонента смеси является функцией только объемных свойств разделяемой смеси. Влияние свойств матрицы на процесс разделения определяется ее поровой структурой, лимитирующей те или иные виды массопереноса. Примером разделительных систем такого типа являются пористые стекла и достаточно разреженные газовые смеси.

Мембраны второго типа характеризуются существенным влиянием поверхностных явлений, прежде всего адсорбции; возможно появление конденсированной фазы и эффекта капиллярности; химический потенциал компонента зависит не только от температуры, давления и состава газовой смеси, но также и от свойств матрицы за счет поверхностной энергии. Влияние скелета мембраны на процесс разделения не ограничено, как в газодиффузионных, чисто структурными характеристиками, а предполагает появление новых видов массопереноса. Однако транспорт компонентов в основном материале мембраны исключен. Примером такого рода систем являются микропористые структуры и газовые смеси под давлением, содержащие компоненты со значительной молекулярной массой.

В непористых сорбционно-диффузионных мембранах сплошная матрица и газы образуют раствор. Структурная основа мембраны может быть кристаллической, аморфной или аморфно-кристаллической. Химический потенциал каждого компонента определяется, в первую очередь, взаимодействием с матрицей, а также другими компонентами разделяемой газовой смеси. Природа связи — физико-химическая (силовое поле молекул), механизм переноса — диффузионный, возможна диссоциация молекул, однако образование новых химических соединений

исключено. К мембранам этого типа следует отнести большую часть полимерных композиций, а также металлические сплавы для выделения водорода.

Непористые реакционно-диффузионные мембраны отличаются от прочих химической формой связи компонентов разделяемой смеси и исходного материала мембраны. Химические реакции приводят к образованию новых веществ, участвующих в транспорте целевого компонента. Массоперенос компонентов разделяемой газовой смеси определяется не только внешними параметрами и особенностями структуры матрицы, но и химическими реакциями, протекающими в мембране. В подобных системах за счет энергетического сопряжения процессов диффузии и химического превращения возможно ускорение или замедление мембранного переноса, в определенных условиях возникает «активный» транспорт, т. е. результирующий перенос компонента в направлении, противоположном движению под действием градиента химического потенциала этого компонента. В сильнонеравновесных мембранных системах могут формироваться структуры, в которых возникают принципиально иные механизмы переноса, например триггерный и осциллирующий режимы функционирования мембранной системы. Обменные процессы такого рода обнаружены в природных мембранах, но есть основания полагать, что синтетические реакционно-диффузионные мембраны в будущем станут основным типом разделительных систем, в частности, при извлечении токсичных примесей из промышленных газовых выбросов.

Таким образом, каждый тип мембраны характеризуется видом взаимодействия молекул газа и структурных элементов матрицы. Количественными характеристиками этого взаимодействия являются энергия связи и потенциал, зависящие от параметров межмолекулярного взаимодействия, молекулярной природы и морфологии матрицы мембраны. Энергия связи определяется тепловым эффектом, сопровождающим образование системы мембрана — газ; для сорбционно-диффузионных мембран — теплотой сорбции, в реакционно-диффузионных мембранах, кроме энтальпии растворения газов, заметный вклад вносит тепловой эффект химической реакции. В газодиффузионных мембранах энергия связи близка к нулю.

Потенциал характеризует работу перемещения единицы массы компонента из объемной газовой фазы в поле действия сил материала мембраны; градиент этой величины определяет движущую силу массопереноса. В пористых сорбционно-диффузионных мембранах заметное влияние оказывают адсорбционный и капиллярный потенциалы, в непористых — парциальный химический потенциал и химическое средство.

Последовательное возрастание энергии связи в указанном выше ряду мембранных систем влияет на основные газоразделительные свойства мембран — проницаемость и селективность.

Увеличение энергии связи компонента с матрицей приводит к снижению подвижности молекул газа и, следовательно, к уменьшению эффективных коэффициентов молекулярного переноса (например, коэффициенты диффузии газов в полимерах на несколько порядков меньше коэффициентов взаимной диффузии в газовой смеси). В результате резко снижается проницаемость мембран. Действительно, наибольшей проницаемостью обладают газодиффузионные мембраны, в которых энергия связи проникающего газа с матрицей близка к нулю.

Увеличение энергии связи приводит к усилению роли сорбционных явлений в общем процессе разделения. В частности, скачкообразное изменение концентрации компонентов на границах мембраны не только повышает проницаемость целевого компонента, но может принципиально изменить процесс разделения смеси. В полимерах коэффициенты диффузии более легких растворенных газов, как правило выше, а растворимость их ниже, чем у более тяжелых газов. В итоге скорость проникания последних часто превосходит проницаемость той же мембраны по более легким газам.

В мембранных системах с возрастающей энергией связи повышение селективности сопровождается снижением проницаемости и, следовательно, производительности мембранных модулей. В ряде случаев этого удастся избежать путем формирования оптимальной структуры матрицы мембраны, направленного синтеза полимерных материалов для разделения газовых смесей определенного состава, причем особенно перспективны реакционно-диффузионные мембраны, в которых возможно максимальное приближение к природным мембранным системам за счет сопряжения процессов диффузии, сорбции и химических превращений.

1.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ В МЕМБРАНЕ

Мембранный перенос массы является результатом сопряжения нескольких процессов, протекающих в мембране, прежде всего диффузии и сорбции компонентов газовой смеси; существенно также влияние дополнительных связей, возникающих в мембранной системе при нарушении принципа аддитивности. Только в газодиффузионных пористых мембранах, где удастся организовать свободномолекулярное течение, процессы проникания газов независимы. В общем случае процессы в мембранах взаимно-обусловлены, а такие интегральные характеристики мембран, как проницаемость Λ и селективность α , являются результатом сопряжения отдельных процессов. Сорбционно-диффузионная модель проникания чистых газов через гомогенные непористые мембраны служит примером сопряжения процессов поверхностной сорбции, растворения и диффузии. Предполагается, что характерные времена этих процессов существенно раз-

личны: первые два характеризуются быстрым взаимодействием молекул газа и элемента мембранной матрицы; в результате в системе, в целом неравновесной, возникает квазистатическое распределение концентрации растворенных газов.

Допущение о локальном равновесии позволило существенно упростить математическое описание стационарного мембранного процесса, разделить влияние сорбции и диффузии и представить проницаемость и селективность мембран как произведение сорбционного и диффузионного факторов:

$$\Lambda_i = \sigma_{im} D_{im}; \quad (1.5)$$

$$\alpha_{ij} = (\sigma_{im}/\sigma_{jm}) (D_{im}/D_{jm}) = \alpha^c_{ij} \alpha^d_{ij}, \quad (1.6)$$

где σ_{im} , D_{im} — коэффициенты растворимости и диффузии газов в мембране; α^c_{ij} и α^d_{ij} — коэффициенты сорбционного и диффузионного разделения газовой смеси.

Указанное представление процесса сильно идеализировано и ограничено областью малых растворимостей, отсутствием в матрице структурных деформаций при растворении газа и химических реакций. Если непористые мембраны гетерофазны, а скорость сорбции растворенных газов на поверхности дисперсной фазы конечна, то процессы сорбции и диффузии в мембране протекают в одном масштабе времени, и в системе возможно возникновение локально-неравновесных состояний.

В реакционно-диффузионных мембранах, где возникают, мигрируют и распадаются промежуточные химические соединения, массоперенос описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, решение которых неоднозначно и сильно зависит от степени неравновесности системы; при этом в результате сопряжения диффузии и химической реакции возможно возникновение новых потоков массы, усиливающих или ослабляющих проницаемость и селективность мембраны по целевому компоненту. При определенных пороговых значениях неравновесности, в так называемых точках бифуркации, возможна потеря устойчивости системы, развитие диссипативных структур, обладающих элементами самоорганизации. Это характерно для биологических природных мембран, а также для синтезированных полимерных мембранных систем, моделирующих процессы метаболизма [1—4].

Сопряжение процессов характерно также для пористых сорбционно-диффузионных мембран, где сосуществуют взаимосвязанные процессы фазового переноса, сорбции и поверхностной диффузии.

Энергетическое сопряжение отдельных процессов приводит к сильному, а в ряде случаев принципиальному, изменению кинетических и разделительных характеристик мембран.

Ниже приведены некоторые общие соотношения сопряженных мембранных процессов на основе представлений термодинамики неравновесных систем [1, 5].

Допустим, что в мембране одновременно происходят два необратимых и взаимосвязанных процесса, движущие силы которых X_1 и X_2 . Величина X_1 соответствует движущей силе векторного процесса транспорта i -го компонента газовой смеси, в качестве которой принимают отрицательную разность химических потенциалов на границе мембран ($X_1 = -\Delta\mu_i$). Сопряженный процесс с движущей силой X_2 может быть векторным, как например, перенос j -го компонента, или скалярным, как процессы сорбции и химические превращения. Феноменологическое описание этих процессов идентично, сорбцию можно рассматривать как отток массы диффундирующего компонента из аморфной фазы в кристаллическую, где миграция вещества незначительна. В качестве движущей силы скалярного процесса примем химическое сродство $X_2 = A_r$. Заметим, что, согласно принципу Кюри — Пригожина, сопряжение скалярных и векторных процессов при линейных режимах возможно в анизотропных средах (например, в мембранах гетерофазной структуры) или даже в локально-изотропных, но имеющих неоднородное распределение реакционных параметров [1, 5].

Термодинамические потоки I_1 и I_2 характеризуют скорости сопряженных процессов переноса массы, сорбции или химического превращения и могут быть представлены комбинацией линейных функций движущих сил:

$$I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2; \quad I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \quad (1.7)$$

где L_{ii} и L_{ij} — соответственно прямые и перекрестные коэффициенты проводимости.

Прямые коэффициенты L_{11} и L_{22} связаны в данном случае с коэффициентом диффузии вещества в мембране и константой реакции (сорбции); их выражения неоднозначны и определяются выбором потоков и сил [5]:

$$L_{11} = (\partial I_1 / \partial X_1)_{X_2}; \quad L_{22} = (\partial I_2 / \partial X_2)_{X_1}.$$

Перекрестные коэффициенты выражают количественно взаимосвязь сопряженных процессов и в линейной области удовлетворяют соотношению

$$L_{12} = L_{21}. \quad (1.8)$$

Мембранные процессы термодинамически необратимы и сопровождаются рассеянием свободной энергии. Скорость рассеяния определяется диссипативной функцией

$$\dot{\Psi} = T\dot{S}^n = I_1X_1 + I_2X_2, \quad (1.9)$$

где \dot{S}^n — поток произведенной в системе энтропии, причем в соответствии с принципом необратимости реальных процессов $\dot{S}^n \geq 0$, $\dot{\Psi} \geq 0$. С учетом (1.7) и (1.8) выражение (1.9) может быть записано в виде

$$\dot{\Psi} = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geq 0,$$

откуда следуют соотношения для феноменологических коэффициентов проводимости:

$$L_{ii} > 0, \quad L_{ij}^2 \leq L_{ii}L_{jj}. \quad (1.10)$$

Обязательное условие $\dot{\Psi} \geq 0$ не означает, что слагаемые I_1X_1 и I_2X_2 также должны быть всегда положительны. Если рассеяние свободной энергии в результате второго процесса (химической реакции) больше диссипативной функции ($I_2X_2 > \dot{\Psi}$), то в сопряженном процессе переноса массы убыль свободной энергии $I_1X_1 < 0$, что означает возможность совершения работы против внешних сил. В системе создается дополнительный потенциал — движущая сила транспорта массы в направлении, противоположном самопроизвольному переносу под воздействием собственного градиента химического потенциала. Это положение лежит в основе так называемого активного переноса массы в мембранах. Поскольку в уравнении (1.7) $L_{11} > 0$, активный перенос возможен только за счет второго члена $L_{12}X_2$, т. е. вследствие сопряжения с химической реакцией. В зависимости от знака перекрестного коэффициента L_{12} , результирующий поток массы I_1 может ослабляться или усиливаться:

$$L_{12} < 0 \quad |L_{12}X_2| < L_{11}X_1 > I_1,$$

$$\begin{aligned} |L_{12}X_2| &> L_{11}X_1 < I_1, \\ L_{12} &> 0 \quad L_{11}X_1 < I_1, \end{aligned}$$

Таким образом, при энергетическом сопряжении процессов в мембране в принципе возможно усиление или ослабление результирующего потока массы в направлении, определяемом градиентом химического потенциала μ_i (пассивный перенос), и даже миграция газов в область более высоких значений μ_i (активный перенос). В любом случае в мембране совершается работа по перемещению массы за счет части свободной энергии, освобождающейся при химической реакции; другая ее часть диссипирует.

1.3. СОПРЯЖЕННЫЙ МАССОПЕРЕНОС И РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН

Рассмотрим влияние энергетического сопряжения на результирующий перенос массы и селективность мембранного процесса в стационарных условиях [1]. Для анализа введем следующие комплексы феноменологических коэффициентов из уравнения (1.7):

$$\kappa = L_{12}(L_{11}L_{22})^{-0,5}; \quad Z = (L_{11}/L_{22})^{0,5}, \quad (1.11)$$

где κ — степень энергетического сопряжения двух процессов; Z — принято называть феноменологической стехиометрией.

Используя уравнения (1.7) и соотношения (1.11), можно представить относительную скорость сопряженного переноса массы в виде:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Z(X_1/X_2) + \kappa}{\kappa X_1/X_2 + Z^{-1}}. \quad (1.12)$$

Как следует из определения величины κ и общих соотношений для феноменологических коэффициентов (1.10), степень энергетического сопряжения изменяется в пределах $-1 < \kappa < 1$. При полном сопряжении ($\kappa = \pm 1$) относительная скорость сопряженных процессов однозначно определяется феноменологической стехиометрией Z . В этом случае диссипативную функцию можно записать в виде:

$$\dot{\Psi} = I_2(X_2 \pm ZX_1).$$

Если выбор движущих сил X_1 и X_2 независим, то при определенных условиях выражение в скобках и величина $\dot{\Psi}$ могут приближаться к нулю при конечных значениях потоков. Поскольку диссипативная функция характеризует рассеяние свободной энергии, это означает приближение процессов в условиях полного сопряжения к термодинамической обратимости. Подробнее проблема энергетической эффективности процессов мембраны в условиях их сопряжения рассмотрена в гл. 7. Здесь же оценим влияние степени сопряжения на скорость массопереноса в мембране. На рис. 1.2 показан общий вид зависимости, где величина Z использована для приведения отношений потоков I_1/I_2 и сил X_2/X_1 к безразмерной форме.

При $\kappa = 0$ ($L_{12} = 0$) потоки полностью независимы; с ростом степени сопряжения ($\kappa > 0$) относительная скорость массопереноса I_1/I_2 также возрастает, приближаясь в пределе (при $\kappa = 1$) к значению $I_1/I_2 = Z$, не зависящему от соотношения сил. Горизонтальные и вертикальные линии, определяемые условиями $I_1/(I_2 Z) = 0$ и $ZX_1/X_2 = 0$, делят множество возможных стационарных состояний потоков на три области.

Первое условие соответствует состояниям системы с фиксированной силой или состоянием статического напора, когда дополнительный поток массы $L_{12}X_2$, возникающий за счет сопряжения, компенсирует самопроизвольный поток массы под действием меняющейся силы X_1 ($I_1 = 0$, $X_1 \neq 0$, $X_2 = \text{const}$). Второе условие определяет стационарное состояние с фиксированным потоком ($\dot{X}_1 = 0$, $I_1 \neq 0$); в этом случае перенос массы происходит только за счет сопряженной силы X_2 . Наиболее наглядно эти состояния мембранной системы можно проиллюстрировать, используя аналогию с топливным элементом: состояния с фиксированной силой соответствуют разомкнутой внешней электрической цепи, состояния с фиксированным потоком — короткому замыканию. Первое условие можно рассматривать как режим стабилизации составов фаз на границах за счет активного переноса; второе условие обычно требует компенсации X_1 путем

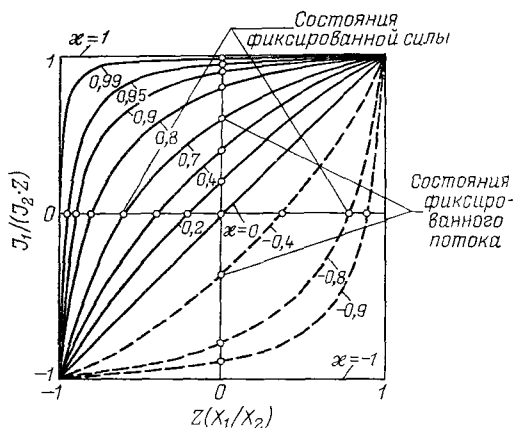


Рис. 1.2. Зависимость отношения скоростей двух сопряженных процессов от приведенной движущей силы при различной степени сопряжения [1]

дополнительных внешних воздействий, при этом обеспечивается перенос массы только за счет второго сопряженного процесса (химической реакции). Следует отметить, что оба режима очень

удобны для экспериментальной оценки степени сопряжения [1].

При положительном сопряжении ($\kappa > 0$) наиболее быстрый рост относительной скорости массопереноса наблюдается при высокой степени сопряжения в области отрицательных значений приведенной движущей силы $Z(X_1/X_2)$. Согласно (1.11) и (1.10) знак сопряжения определяется только знаком перекрестного коэффициента L_{12} . При положительном сопряжении двух векторных процессов, например фазового переноса и поверхностной или кнудсеновской диффузии в пористых мембранах, один поток увлекается вторым в том же направлении ($L_{12} > 0$, $\kappa > 0$). Аналогично в мембранах со сплошной матрицей возможно сопряжение диффузионных потоков двух компонентов газовой смеси при высокой растворимости газов в мембране или их сильном межмолекулярном взаимодействии. При векторно-скалярном сопряжении процессов диффузии и химической реакции скорость второго процесса не имеет пространственной фиксации, но знак сопряжения обеспечивается векторной природой перекрестного коэффициента L_{12} .

Иногда феноменологические уравнения (1.7) удобнее записать, используя вместо коэффициентов проводимости L_{ii} или L_{ij} коэффициенты сопротивления R_{ii} и R_{ij} :

$$X_1 = R_{11}I_1 + R_{12}I_2; \quad X_2 = R_{21}I_1 + R_{22}I_2. \quad (1.13)$$

В этом случае степень сопряжения определяется выражением

$$\kappa = -R_{12}/\sqrt{R_{11}R_{22}}.$$

Поскольку для коэффициентов сопротивления справедливы соотношения (1.10), положительное сопряжение возникает при $R_{12} < 0$. Это означает, что в мембране при $\kappa > 0$ появляется отрицательное сопротивление переносу массы данного компонента ($R_{12} < 0$), т. е. усиление результирующего потока.

Поток массы через мембрану, в которой отсутствуют процессы переноса, не сопряженные с химической реакцией, равен [1]

$$I_1 = (X_1 + \kappa Z^{-1} A_r) / [R_{11}(1 - \kappa^2)], \quad (1.14)$$

где R_{11} — коэффициент сопротивления массопереносу под действием силы X_1 , в качестве которой принимают отрицательную разность химических потенциалов на границах мембраны; A_r — сродство реакции, равное отрицательному изменению свободной энергии реакции на моль компонента, вступающего во взаимодействие с веществом мембраны. В более общем случае ситуация сложнее: сопряженные процессы переноса и реакции протекают на фоне других процессов в мембране, например несопряженного с реакцией (пассивного) переноса того же компонента в мембране I'_1 или при существовании дополнительных барьеров переносу на поверхности мембраны R°_{11} . Тогда систему феноменологических уравнений (1.13) следует дополнить уравнением, описывающим несопряженный перенос массы:

$$X_1 = R'_{11} I'_1. \quad (1.15)$$

Величина R_{11} должна включать коэффициенты сопротивления барьера и мембраны: $R_{11} = R^{\circ}_{11} + R^{m}_{11}$. В остальных членах уравнений (1.13) нижний индекс 2 заменим на r :

$$R_{12} = R_{21} = R_{1r}; \quad I_2 = I_r; \quad X_2 = A_r.$$

Тогда для результирующего переноса массы I_1^* и реальной степени сопряжения процессов в мембране получим [1]:

$$I_1^* = I_1 + I'_1 = \left[\frac{1}{R_{11}(1 - \kappa^2)} + \frac{1}{R'_{11}} \right] X_1 + \left[\frac{\kappa Z^{-1}}{R_{11}(1 - \kappa^2)} \right] A_r; \quad (1.16)$$

$$(\kappa^*)^2 = \frac{\kappa^2}{1 + (R_{11}/R'_{11})(1 - \kappa^2)}. \quad (1.17)$$

Несложно заметить, что несопряженный пассивный перенос и барьерное сопротивление на поверхности мембраны ухудшают реальную степень сопряжения κ^* ; напротив, при $R^{\circ}_{11} \rightarrow 0$ и $R'_{11} \rightarrow \infty$ $\kappa^* \rightarrow \kappa$.

На рис. 1.3 показана модель мембранного переноса в виде эквивалентного электрического контура, в котором электродвижущая сила ε_r является аналогом дополнительной движущей силы переноса, возникающей за счет химической реакции; величины R°_{11} , R^{m}_{11} и R'_{11} имитируют сопротивления соответственно в поверхностном барьере и в мембране при сопряженном и несопряженном переносе массы. Если в узлах контура приложена извне разность электрических потенциалов $\Delta\phi$ (аналог разности химических потенциалов компонента по обе стороны мембран), то величина и направление результирующего тока зависят не только от коэффициентов сопротивления, но также от

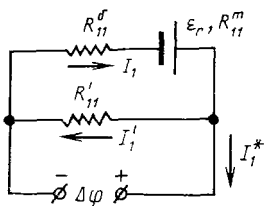


Рис. 1.3. Модель сопряженного мембранного переноса в виде эквивалентного электрического контура [1]

знака ϵ_r и разности $\epsilon_r - \Delta\varphi$. В тех случаях, когда целью мембранного процесса является усилие пассивного переноса целевого компонента через мембрану, источники ϵ_r и $\Delta\varphi$ как электрические аналоги массообменных движущих сил включены последовательно, причем это целесообразно, если ток короткого замыкания дополнительной ветви с элементом ϵ_r больше тока в цепи пассивного элемента R'_{11} под действием внешней разности потенциалов.

Предельно большой поток массы при сопряжении, равный фиксированному потоку, определяется вторым членом уравнения (1.16):

$$(I_1)_{x_1=0} = \kappa Z^{-1} A_r / [R_{11}(1 - \kappa^2)].$$

Следовательно, в таких мембранах интенсификация массопереноса за счет сопряжения с химической реакцией оправдана, если $(I_1)_{x=0} > I'_1$, т. е. эффект особенно заметен при малой внешней движущей силе процесса диффузии (например в случае извлечения небольших, но токсичных примесей в исходной газовой смеси SO_2 , NO_2 и др.) или при низких значениях коэффициента диффузии компонента в мембране ($R'_{11} \rightarrow \infty$).

Если основная цель мембранного процесса — активный перенос целевого компонента, а пассивный перенос за счет диффузии или фазового механизма является вредной утечкой, то движущие силы должны воздействовать на процесс как параллельно включенные электрические источники ϵ_r и $\Delta\varphi$. Этой ситуации соответствует схема включения на рис. 1.3.

Обычно при разделении газовой смеси через мембрану мигрируют все компоненты. Энергетическое сопряжение процессов диффузии и химической реакции позволяет интенсифицировать перенос целевого компонента с одновременным подавлением потоков других компонентов; иногда возможна организация активного транспорта нецелевого компонента, проникшего в дренажную полость. Очевидно, реализация принципов энергетического сопряжения позволит резко повысить селективность разделения при сохранении высокой производительности мембран по целевому компоненту, что в конечном счете определяет экономичность мембранного газоразделения.

Мерой интенсификации (или ингибирования) скорости массопереноса в мембране может служить отношение потоков массы данного компонента в условиях сопряжения и без него; эту величину принято называть коэффициентом ускорения Φ

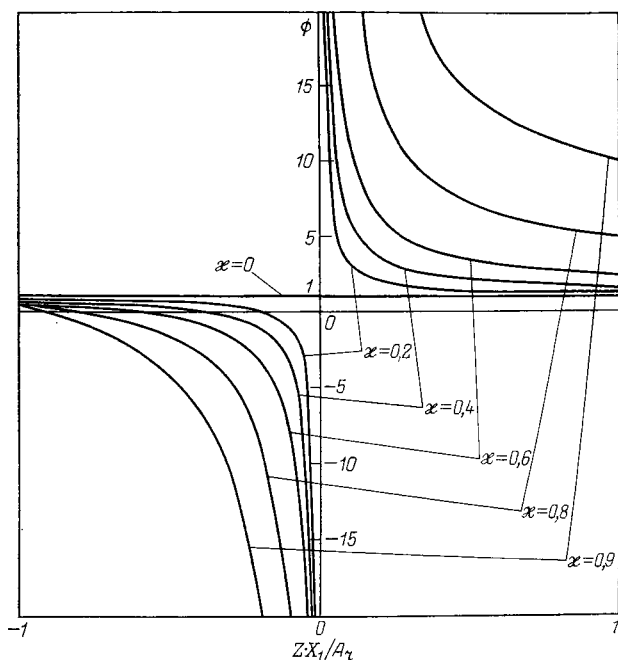


Рис. 1.4. Зависимость отношения скоростей сопряженного и несопряженного массопереноса от приведенной движущей силы ZX_1/A_r при различной степени сопряжения α

[6]. Используя уравнения (1.14) и (1.15) и допуская в первом приближении $R_{11} \approx R'_{11}$, получим:

$$\Phi = I_1/I'_1 = (1 - \alpha^2)^{-1} + \alpha[(1 - \alpha^2)ZX_1/A_r]^{-1}. \quad (1.18)$$

Если в мембране в условиях сопряженного массопереноса существует независимый пассивный поток компонента [см. уравнение (1.16)], коэффициент ускорения определяется выражением

$$\Phi = I^*/I'_1 = 1 + (1 - \alpha^2)^{-1} + \alpha[(1 - \alpha^2)ZX_1/A_r]^{-1}. \quad (1.19)$$

Потоки массы в мембране сравнивают в стационарных условиях при одинаковых значениях внешней движущей силы $X_1 = -\Delta\mu$.

На рис. 1.4 показан вид зависимости отношения скоростей сопряженного и несопряженного массопереноса, определяемой уравнением (1.18). Из анализа уравнений (1.12) и (1.18) и сравнения кривых на графиках рис. 1.2 и 1.4 видно, что приведенная скорость сопряженного массопереноса сильно зависит и от степени сопряжения, и от приведенной движущей силы. По мере приближения к состоянию полного сопряжения $\alpha \rightarrow \pm 1$ коэффициент ускорения резко возрастает, в пределе приближаясь к бесконечности ($\Phi \rightarrow \pm \infty$). Как отмечалось при анализе урав-

нения 1.17, эффект сопряжения наиболее существенен при малых значениях движущей силы X_1 .

Рассмотрим влияние степени сопряжения на селективность мембранного разделения смеси. Ограничившись допущением о векторно-скалярном сопряжении процессов проникания каждого компонента, примем потоки их в мембране взаимно независимыми. Тогда эффективность разделения определится отношением потоков, которое с учетом коэффициентов ускорения можно представить в виде

$$\alpha_{ij} = I^*_{ij}/I^*_{ij} = (\Phi_i/\Phi_j) (I'_{ii}/I'_{jj}) = \Phi_i \alpha'_{ij} / \Phi_j, \quad (1.20)$$

где Φ_i, Φ_j — коэффициенты ускорения массопереноса соответствующего компонента, вычисляемые по уравнениям (1.18) или (1.19); α'_{ij} — фактор разделения мембраны при пассивном не-сопряженном массопереносе, который в первом приближении можно оценить по уравнению (1.6). Предполагается, что в уравнении (1.20) потоки i -го и j -го компонентов определены при одинаковом значении движущей силы. Если при векторно-скалярном сопряжении удастся одновременно усилить перенос i -го компонента и ослабить перенос j -го компонента ($\Phi_i \gg \Phi_j$), то селективность процесса можно улучшить, причем иногда на несколько порядков.

При векторном сопряжении потоков двух проникающих компонентов эффективность разделения определяется непосредственно отношением двух сопрягающихся потоков I_i/I_j по уравнению (1.12). Очевидно, при положительной приведенной движущей силе сопряженного процесса ($ZX_i/X_j > 0$, т. е. $X_i > 0$, $X_j > 0$ или $X_i < 0$, $X_j < 0$) наилучшее разделение смеси достигается при отрицательном сопряжении ($\kappa < 0$), когда потоки компонентов не увлекают, а выталкивают друг друга. Это соответствует области $ZI_2/I_1 < 0$, где сопряжение не только компенсирует самопроизвольный поток массы второго компонента $L_{22}X_2$, но и обеспечивает его активный транспорт в противоположном направлении. Обычно при сопряжении мембранных процессов удается лишь частично подавить результирующий поток нецелевого компонента, т. е. приблизиться с фиксированной силой $I_2/(I_1Z) \rightarrow 0$.

На рис. 1.5 показаны возможные режимы сопряженного массопереноса в мембране при положительном (а) и отрицательном (б) сопряжении. Условие равенства химических потенциалов на границах мембраны ($\mu'_i = \mu''_i$) соответствует состоянию с фиксированным потоком ($X_i = 0$, $I_i = I_{ir}A_r$, $A_r \neq 0$), которое делит возможные режимы на две группы: с положительными и отрицательными значениями приведенной движущей силы сопряженного массопереноса ZX_i/A_r (рис. 1.5, в). Предельное положительное значение этой величины ZX_i/A_r соответствует нулевому химическому потенциалу в дренажном канале ($\mu''_i \rightarrow 0$), который можно создать при бесконечно большой скорости отвода проникшего потока (например, с помощью газа-носителя

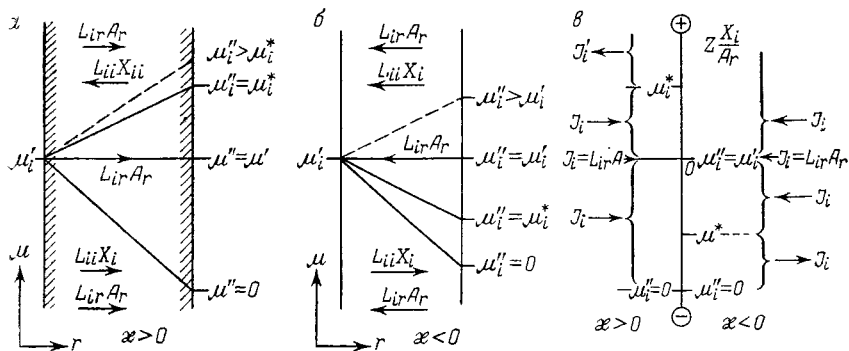


Рис. 1.5. Возможные режимы сопряженного массопереноса в мембране:
 а — положительное сопряжение; б — отрицательное сопряжение; в — приведенная движущая сила и направление результирующего потока массы i -го компонента

или вакуума — в любом случае парциальное давление компонента стремится к нулю). Напомним, что $X_i = \mu'_i - \mu''_i$.

Нулевая скорость отвода проникшего потока в стационарном состоянии соответствует режиму с фиксированной силой ($I_i = 0$, $X_i \neq 0$, $A_r = \text{const}$), когда результирующий поток через мембрану равен нулю за счет компенсации величин $L_{ii}X_i$ и $L_{ir}A_r$, а на границах мембраны поддерживается определенная разность химических потенциалов ($\mu'_i - \mu^*_i < 0$ при $\kappa > 0$ и $\mu'_i - \mu^*_i > 0$ при $\kappa < 0$).

Режимы массопереноса при $\mu''_i > \mu^*_i$ соответствуют подводу компонента к мембране со стороны дренажного канала. При этом в случае положительного сопряжения ($\kappa > 0$) превалирует диффузионный поток ($|L_{ii}X_i| > L_{ir}A_r$), направленный в сторону напорного канала. По существу, для i -го компонента дренажный канал становится напорным. В случае отрицательного сопряжения ($\kappa < 0$) результирующий поток i -го компонента также направлен в сторону напорного канала, причем диффузионный и сопряженный потоки складываются при $\mu''_i > \mu'_i$. Результирующий перенос массы в мембране можно считать активным, т. е. направленным против действия внешней движущей силы массопереноса, если $\mu^*_i > \mu''_i > \mu'_i$ при $\kappa > 0$ или $\mu'_i > \mu''_i > \mu^*_i$ при $\kappa < 0$. Прочие режимы соответствуют пассивному результирующему потоку массы, усиленному или ослабленному сопряжением.

Сопряжение обеспечивает ускоренный пассивный массоперенос в направлении, определяемом диффузией, при условии $ZX_i\kappa^{-1}/A_r > 0$, т. е. при $\mu''_i < \mu'_i$ для положительного сопряжения (и наоборот). Согласно уравнению (1.18) и рис. 1.4, наибольший коэффициент ускорения наблюдается при малых значениях внешней движущей силы $X_i = \mu'_i - \mu''_i$; максимальный поток массы за счет сопряжения ($I_i = L_{ir}A_r$) определяется вторым членом уравнения (1.16) и соответствует режиму фиксированного потока.

Перенос массы в результате сопряжения ($L_{ir}A_r$) направлен в сторону, противоположную диффузии под действием градиента химического потенциала, если выполняется условие $ZX_i/A_r\kappa^{-1} < 0$, т. е. при $\mu''_i > \mu'_i$ для случая $\kappa > 0$ и при $\mu''_i < \mu'_i$ для случая $\kappa < 0$.

В зависимости от вклада активного и пассивного переноса результирующий поток массы может быть направлен в сторону дренажного или напорного канала и вычисляется по уравнениям (1.14) и (1.16). Значительное повышение селективности разделения достигается, если целевой компонент газовой смеси проникает через мембрану в режиме ускоренного пассивного массопереноса, а балластные компоненты — в режиме активного переноса, подавляющего их проникание через мембрану.

Законы термодинамики не раскрывают механизма сопряженного массопереноса, по существу рассматривая мембранную систему как «черный ящик». Поэтому в гл. 2 и 3 подобные явления рассмотрены более детально и с иных позиций.

1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Мембрана, как и любая открытая система вблизи равновесия, при неизменных внешних условиях стремится к устойчивому стационарному состоянию, которое характеризуется минимальным положительным значением производимой энтропии. Диссипативная функция $\dot{\Psi}$, определяемая соотношением типа (1.9), обладает свойством потенциала, т. е. минимальна в стационарном состоянии, которое устойчиво и однозначно, если сохраняется линейность связей между потоками и силами, положенная в основу феноменологических уравнений (1.7) и соотношения Онзагера (1.8).

Для диффузионных процессов в мембранах это положение соблюдается достаточно строго; для химических реакций скорость превращения $I_2 = \dot{V}_r$ можно считать линейной функцией движущей силы ($\dot{V}_r = L_{rr}A_r$), если химическое сродство удовлетворяет условию $A_r \ll RT$, что соответствует изменению свободной энергии при химическом превращении $\Delta G \leq 0,8$ кДж/моль.

В природных мембранах, где реализуются биохимические превращения при $\Delta G \approx 4-8$ кДж/моль (например сильнонеравновесные процессы — клеточного метаболизма), возможны переходы системы в качественно новые стационарные состояния с принципиально иным механизмом мембранного переноса. В частности, хорошо известны триггерные свойства ферментативных систем, способных скачкообразно менять режим функционирования. При определенных условиях возможно возникновение незатухающих концентрационных колебаний, подобных «химической волне» в известной реакции Белоусова — Жаботинского [7—11]. Поскольку имеются попытки моделировать

такие процессы в искусственных мембранах [3, 6] и это направление следует признать весьма многообещающим, целесообразно рассмотреть некоторые положения нелинейной термодинамики мембранных процессов, в частности критерии устойчивости стационарных состояний и эволюции сильнонеравновесных кинетических систем.

Рассмотрим условия потери устойчивости кинетических систем вдали от равновесия для химической реакции, протекающей в мембране $A_r \gg RT$. Энтропия такой системы в возмущенном состоянии выражается соотношением

$$S = S_p + \delta S + \delta^2 S/2,$$

где δS и $\delta^2 S$ — величины первого и второго порядка, характеризующие отклонение энтропии от равновесного значения S_p . Устойчивость определяется знаком $\delta^2 S$ [7—10].

При отклонении систем от устойчивого стационарного состояния

$$\frac{1}{2} T \frac{\partial}{\partial \tau} \delta^2 S = \sum_k \delta I_k \delta X_k, \quad (1.21)$$

где $\delta X_k = X_k^* - \bar{X}_k$ и $\delta I_k = I_k^* - \bar{I}_k$ — отклонения соответственно движущих сил и потоков k -го процесса от их значений в стационарном состоянии; X_k^* , I_k^* , \bar{X}_k , \bar{I}_k — значения движущих сил и потоков соответственно в возмущенном и устойчивом стационарных состояниях.

Система устойчива, если

$$\sum_k \delta I_k \delta X_k \geq 0. \quad (1.22)$$

В мембранах, где происходят химические реакции автокаталитического типа вдали от равновесия ($A_r \gg RT$), возможно возникновение неустойчивых состояний [4, 11]. Действительно, для реакции $C_1 + C_2 \xrightleftharpoons{k_1} 2C_1$ химическое сродство A_r и скорость химического превращения \dot{V}_r соответственно равны

$$A_r = RT \ln \frac{C_1 C_2}{C_1^2} = RT \ln \frac{C_2}{C_1} \quad \text{и} \quad \dot{V}_r \sim k_1 C_1 C_2,$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции; C_1 , C_2 — концентрации реагирующих веществ; предполагается, что система идеальна, стандартные значения химических потенциалов реагентов равны и обратными реакциями можно пренебречь.

Допустим, что в исходную стационарную систему внесено возмущение, вызванное повышением или снижением концентрации C_1 за счет усиления или ослабления притока реагента. Согласно (1.21) дополнительный вклад в произведенную энтропию определится соотношением

$$\delta \dot{V}_r \delta A_r \sim k_1 C_2 \delta C_1 \left(-\frac{\delta C_1}{C_1} \right) = -k_1 \frac{C_2}{C_1} (\delta C_1)^2 < 0. \quad (1.23)$$

Сравнивая условия устойчивости (1.22) с выражением (1.23), можно сделать вывод, что автокаталитические реакции как одна из форм обратной связи являются необходимым условием потери устойчивости системы.

Рассмотрим термодинамический критерий эволюции сильно-неравновесных систем.

Для систем, удаленных от равновесия, полное производство энтропии определяется соотношением (1.9). Скорость изменения производства энтропии можно разделить на две части:

$$\frac{\partial \dot{\Psi}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} (\sum_k I_k X_k) = \sum_k I_k \frac{\partial X_k}{\partial \tau} + \sum_k X_k \frac{\partial I_k}{\partial \tau}.$$

Первое слагаемое в правой части этого уравнения характеризует влияние скорости изменения движущих сил, второе — потоков. Гленсдорф и Пригожин показали [7, 8], что в отсутствие конвекции универсальный критерий эволюции имеет форму неравенства

$$\partial_x \dot{\Psi} / \partial \tau = \sum_k I_k \partial X_k / \partial \tau \leq 0. \quad (1.24)$$

В некоторых случаях, когда число независимых переменных не более двух, удастся введением интегрирующего множителя превратить неполный дифференциал $\partial_x \dot{\Psi} / \partial \tau$ в полный дифференциал некоторой функции этих переменных, называемой кинетическим потенциалом $\dot{\Psi}_k$, или потенциалом скоростей этих процессов. В частности, в системе, где протекает одна химическая реакция со скоростью \dot{V}_r , а химическое средство A_r является единственной независимой переменной, полный дифференциал кинетического потенциала определяется соотношением

$$d\dot{\Psi}_k(A_r) = \dot{V}_r(A_r) dA_r \leq 0.$$

Непрерывное уменьшение кинетического потенциала следует из 1.24, : в стационарном состоянии $d\dot{\Psi}_k/dA_r = 0$; условие устойчивости такого состояния определяется второй производной кинетического потенциала по меняющейся переменной $d^2\dot{\Psi}_k / (dA_r)^2 > 0$. Кинетический потенциал, подобно скорости производства энтропии для процессов вблизи равновесия, обладает свойством экстремальности в стационарном состоянии вдали от равновесия.

Таким образом, условия равновесия в системе определяются минимальным значением свободной энергии ($G \rightarrow \min$), условие стационарности процесса вблизи равновесия — минимальным значением диссипативной функции ($\dot{\Psi} \rightarrow \min$), минимум кинетического потенциала ($\dot{\Psi}_k \rightarrow \min$) характеризует устойчивость стационарного состояния вдали от равновесия. Метод кинетического потенциала достаточно ограничен и не охватывает

ряд интересных явлений в природных мембранах, например колебательные и циклические процессы [4, 11]. Это позволило Пригожину заметить [4], что «...законы равновесия универсальны, но вдали от равновесия поведение системы может стать весьма специфичным». Полную информацию о поведении мембранных систем можно получить исследованием корректной кинетической модели мембранного процесса, обычно представленной системой нелинейных дифференциальных уравнений.

1.5. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим особенности кинетики мембранных систем вдали от равновесия, используя одномерную модель процесса [4]. Реакционно-диффузионная мембрана представляет собой открытую систему с распределенными реакционными параметрами. На границах этой системы происходит обмен веществом с газовой смесью в напорном и дренажном каналах; в каждой точке пространства внутри мембраны ($0 < r < l$) происходят одновременно химические реакции и диффузия реагентов. В реакциях участвуют компоненты разделяемой газовой смеси, вещества матрицы мембраны и промежуточные соединения. Поскольку на граничных поверхностях поддерживаются различные внешние условия, в мембране в любой момент существует распределение концентраций реагентов $C_i(r, \tau)$, в общем случае неравновесное. Движущая сила химической реакции — химическое сродство A_r , являясь функцией состава, также оказывается распределенным параметром.

Скорость реакции, характеризующая прирост или убыль реагента в точке мембраны, очевидно, зависит от неравновесного состава $f_i(C_1, C_2, \dots, C_n)$ и изменяется во времени и по координате. Реагенты диффундируют в мембране, причем ввиду сопряженности процессов возможно ускорение, замедление массопереноса и даже активный перенос отдельных реагентов.

Кинетическая модель мембранной системы, в которой включен конвективный перенос, представляет систему одномерных нелинейных дифференциальных уравнений локального баланса массы реагентов

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = f_i(C_1, C_2, \dots, C_n) + D_{im} \frac{\partial^2 C_i(r, \tau)}{\partial r^2}, \quad (1.26)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

в которых D_{im} — коэффициент диффузии реагента в мембране.

Начальные условия определяют исходное распределение реагентов:

$$C_i(0, r) = \varphi_i(r) \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Граничные условия для нелетучих реагентов, не покидающих мембрану, соответствуют непроницаемости границ:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Граничные условия для компонентов разделяемой газовой смеси задаются их потоками через поверхность мембраны:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial r} \right|_{r=0} = \varphi_j(\tau, 0) \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial C_j}{\partial r} \right|_{r=l} = \varphi_j(\tau, l) \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

При неизменных внешних условиях на границе мембраны в системе устанавливаются стационарные режимы. Если неравновесность невелика и сохраняются линейные соотношения между потоками и движущими силами [уравнение (1.7)], система имеет единственное и устойчивое решение, соответствующее минимальному производству энтропии. Вдали от равновесия возможна множественность стационарных состояний — устойчивых или неустойчивых во времени, однородных или неоднородных в пространстве мембраны.

Для выявления механизма мембранного переноса и целенаправленного синтеза мембран необходимо установить возможные состояния мембранной системы и их взаимные переходы при различных значениях управляющего параметра α . В качестве управляющего может быть использован любой параметр, вызывающий возмущение в системе, отклонение ее от исходного равновесного или устойчивого стационарного состояния. Поскольку основным неравновесным процессом являются химические реакции, естественно в качестве управляющего параметра использовать величины, влияющие на состав реагентов в каждой точке мембраны. Обычно используют концентрации переносимого компонента на границах мембраны в газовой фазе $(C_j^e)'$ или $(C_j^e)''$, изменение которых влияет на приток или отток реагентов и вызывает возмущение как в распределенной системе в целом, так и в локальной области мембраны.

Конкретный вид функции $f_i(C_1, C_2, \dots, C_n)$ в уравнении (1.26) определяется последовательной цепью химическим превращений. Установлено [7—11], что возникновение неустойчивых стационарных состояний и связанных с этим структур самоорганизации в мембранах возможно лишь в том случае, если в цепи химических превращений имеются реакции автокаталитического типа. Некоторые классические модели, например реакции Лотки, бресселятор, орегонатор, подробно рассмотрены в [4, 7—11]. Обычно ограничиваются базовой кинетической моделью одномерной распределенной системы с двумя независимыми переменными x и y , в качестве которых чаще всего используют безразмерные концентрации реагентов:

$$\begin{aligned} \partial x / \partial \tau &= F_x(x, y) + D_{xm} \partial^2 x / \partial r^2; \\ \partial y / \partial \tau &= F_y(x, y) + D_{ym} \partial^2 y / \partial r^2, \end{aligned} \quad (1.27)$$

где $F_x(x, y)$ и $F_y(x, y)$ — непрерывные и обычно нелинейные функции, характеризующие скорость реакции в точке распределенной системы.

Изменение состояния точечной системы, т. е. достаточно малой области внутри мембраны, описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = F_x(x, y); \quad \frac{\partial y}{\partial \tau} = F_y(x, y). \quad (1.28)$$

Точка в координатной плоскости x, y соответствует определенному состоянию точечной системы; совокупность точек на этой плоскости принято называть фазовой траекторией, характеризующей процесс изменения состояния точечной кинетической системы. Следует отметить, что при определенных значениях параметра D/l^2 распределенная мембранная система сводится к точечной — обычно это соответствует условию, когда скорости диффузии значительно по сравнению со скоростью химических превращений ($D/l^2 \rightarrow \infty$).

Рассмотрим устойчивость точечной системы, понимая под ней малую область мембраны или же целиком мембрану при $D/l^2 \rightarrow \infty$. Аналитический метод исследования устойчивости по Ляпунову основан на получении и анализе совокупности уравнений для возмущений, выводящих систему из устойчивого стационарного состояния. Представим параметры системы в возмущенном состоянии в виде $x = \bar{x} + \xi$ и $y = \bar{y} + \eta$ (где ξ и η — отклонения независимых переменных от их значений в устойчивом стационарном состоянии \bar{x} и \bar{y}). В таком случае исходную систему уравнений (1.28) можно представить в виде линеаризованной системы

$$\frac{d\xi}{d\tau} = a\xi + b\eta; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = c\xi + d\eta, \quad (1.29)$$

где коэффициенты a, b, c, d равны значениям частных производных функций $F_x(x, y)$, $F_y(x, y)$ в устойчивом стационарном состоянии:

$$a = \left. \frac{\partial F_x(x, y)}{\partial x} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}; \quad b = \left. \frac{\partial F_x(x, y)}{\partial y} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}; \quad c = \left. \frac{\partial F_y(x, y)}{\partial x} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}; \\ d = \left. \frac{\partial F_y(x, y)}{\partial y} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}.$$

При получении уравнения (1.29) использовано условие стационарности процесса;

$$\partial x / \partial \tau = F_x(x, y) = 0; \quad \partial y / \partial \tau = F_y(x, y) = 0. \quad (1.30)$$

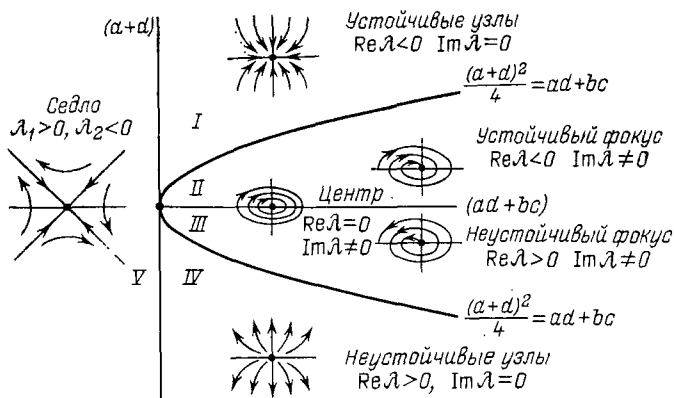


Рис. 1.6. Диаграмма устойчивости особых точек системы уравнений (1.29) [4]: $\text{Re } \lambda$ и $\text{Im } \lambda$ — действительная и мнимая части корней λ_1 и λ_2 характеристического уравнения (1.30)

Система (1.29) имеет решение в виде

$$\xi = c_{11}e^{\lambda_1 \tau} + c_{12}e^{\lambda_2 \tau};$$

$$\eta = c_{21}e^{\lambda_1 \tau} + c_{22}e^{\lambda_2 \tau},$$

где λ_1, λ_2 — корни характеристического уравнения

$$\lambda^2 - (a + d)\lambda + (ad - bc) = 0, \quad (1.31)$$

решение которого имеет вид:

$$\lambda_{1,2} = (a + d)/2 \pm \sqrt{(a + d)^2/4 + bc - ad}.$$

Точку с координатами \bar{x}, \bar{y} , для которой выполняются условия (1.30), принято называть особой. Это состояние устойчиво, если система из возмущенного состояния x, y возвращается в исходное состояние \bar{x}, \bar{y} ; напротив, признаком неустойчивости является удаление состояния возмущенной системы от исходного состояния с координатами \bar{x}, \bar{y} .

Исходное состояние устойчиво, если корни характеристического уравнения (1.31) действительны и отрицательны ($\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$) или отрицательна действительная часть комплексно сопряженных корней ($\text{Re } \lambda < 0$). При $\lambda_1 > 0$ и $\lambda_2 > 0$ или $\text{Re } \lambda > 0$ состояние точечной системы неустойчиво, и возможен переход в новое стационарное состояние.

Состояние, когда корни действительны и имеют один знак, принято называть узлом — устойчивым или неустойчивым; при этом фазовые траектории соответственно сходятся или расходятся относительно точки \bar{x}, \bar{y} (рис. 1.6). При комплексно-сопряженных корнях возникает колебательный режим изменения переменных x и y , причем колебания затухают при $\text{Re } \lambda < 0$ и усиливаются при $\text{Re } \lambda > 0$. Такое состояние получило название фокуса — устойчивого или неустойчивого. Если корни характе-

ристического уравнения окажутся мнимыми ($Re\lambda=0$), состоящие системы описывается колебательным движением около особой точки, именуемой центром. Фазовые траектории в этом случае имеют вид замкнутых кривых, которые непосредственно у центра приобретают форму эллипса. Это состояние в целом неустойчиво — при любом возмущении сохраняется периодический характер изменения состояния, но меняется амплитуда колебаний. Если λ_1 и λ_2 имеют разные знаки, возникает неустойчивость типа седло — при этом возможен скачкообразный переход системы из одного устойчивого стационарного состояния в другое, также устойчивое, но с иными значениями переменных x и y . При $\lambda=0$ линеаризованное уравнение первого порядка не дает ответа на вопрос об устойчивости системы.

Поскольку в мембранной системе переменные x и y характеризуют концентрации реагентов, а сами функции $F_x(x, y)$ и $F_y(x, y)$ — скорости реакции в точке мембраны, то состояние типа устойчивый узел соответствует бесколебательному режиму приближения системы к устойчивому стационарному распределению концентраций реагентов и постоянной скорости реакции. Состояния типа устойчивый фокус или устойчивый центр означают существование колебательного режима изменения концентраций и скоростей реакции в мембране, причем в первом случае происходит затухание колебаний и приближение к состоянию типа устойчивый узел, во втором — колебательный механизм реакции сохраняется неограниченно долго за счет притока энергии и вещества извне.

Особая точка типа седло означает возможность триггерного переключения мембранных систем с одного стационарного состояния на другое с различным распределением реагентов и разными локальными значениями скоростей реакций.

На рис. 1.6 показана диаграмма устойчивости, соответствующая линеаризованным уравнениям (1.29). Области I и II соответствуют устойчивым состояниям типа узел или фокус; области III, IV, V — неустойчивым состояниям типа фокус, узел, седло, в которых возможен переход в качественно новое состояние.

Рассмотрим возможные переходы мембранной точечной системы в новые состояния. Допустим, что система находится в стационарном состоянии типа устойчивый узел, в котором значения концентрации реагентов и управляющего параметра равны соответственно \bar{x} , \bar{y} и α_0 . Внесем возмущение, постепенно увеличивая α ; при этом, очевидно, будут меняться значения \bar{x} и \bar{y} и смещаться точка стационарного состояния. Кинетическая модель такой системы описывается уравнениями [4]

$$\frac{dx}{d\tau} = F_x(x, y, \alpha); \quad \frac{dy}{d\tau} = F_y(x, y, \alpha), \quad (1.32)$$

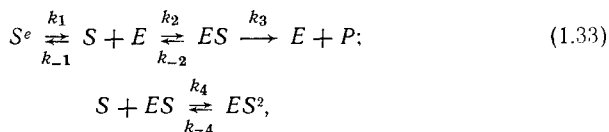
где α — дополнительный управляющий параметр, характеризующий степень неравновесности системы. Если всю мембрану рассматривать как точечную систему, то α может быть функци-

ей концентрации проникающего компонента в напорном или дренажном каналах. Если система уравнений (1.32) описывает состояние малой области мембраны, то параметр α является функцией диффузионного потока, вносящего дополнительное количество реагента в рассматриваемую область. В любом случае с ростом α изменяются \bar{x} и \bar{y} , однако новые стационарные состояния остаются в области устойчивости до определенного значения $\alpha = \alpha^*$, соответствующего термодинамическому пределу устойчивости [см. уравнения (1.24), (1.25)].

Очевидно, при $\alpha = \alpha^*$, когда критерий эволюции или кинетический потенциал равны нулю, происходит потеря устойчивости, и возможен скачкообразный переход в качественно новое состояние мембранной системы. Зависимость переменных \bar{x} и \bar{y} от управляющего параметра α называют бифуркационной диаграммой, а состояние при $\alpha = \alpha^*$ — бифуркационной точкой. На рис. 1.7 показана бифуркационная диаграмма для системы с одной переменной \bar{x} ; в бифуркационной точке происходит переход с нижней ветви устойчивых состояний в область неустойчивости, т. е. из области I в области III или V (см. также рис. 1.6). Переходы типа узел — фокус (I → II) возможны на термодинамической ветви состояний, т. е. $\alpha_0 < \alpha < \alpha^*$; при этом нарушается лишь монотонный характер приближения к стационарному состоянию, возникают затухающие колебания концентраций. Как отмечалось выше, термодинамический критерий эволюции в виде соотношения (1.24) фиксирует условия, где возможны переходы в новые состояния, но не определяет новую структуру мембраны. Последнее возможно на основе анализа неустойчивости, если известен конкретный вид функций $F_x(x, y)$ и $F_y(x, y)$ т. е. описание кинетики в цепи химических превращений в мембране.

1.6. ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В МЕМБРАНАХ

Рассмотрим триггерные свойства точечной мембранной системы, используя кинетическую модель ферментативного процесса с субстратным угнетением и обратимой реакцией притока субстрата извне [4]:



где S^e и S — субстрат во внешней и ферментативной системах; E — фермент; ES и ES^2 — активный и неактивный фермент-субстратные комплексы; P — продукт; $k_{\pm i}$ — константы скорости прямой и обратной реакций в цепи химических превращений.

Используя аналогию, можно полагать, что приток субстрата $S^e \rightleftharpoons S$ соответствует сорбции компонента газовой смеси на по-

верхности мембраны в напорном канале ($C'_{0j} \rightleftharpoons C'_j$); связывание субстрата и фермента $S + E \rightleftharpoons ES$ — образованию промежуточных соединений данного компонента с веществом мембраны; реакция распада активного фермент-субстратного комплекса $ES \rightleftharpoons E + P$ — выделению переносимого компонента вблизи границы с дренажным каналом (продукт P можно рассматривать как тот же компонент, но при других внешних условиях).

Нелинейность подобной системы обусловлена торможением процесса в результате связывания фермента в неактивный комплекс ES^2 при повышенных концентрациях субстрата; этот процесс аналогичен изменению свойств матрицы мембраны при значительной растворимости газов.

Концентрация субстрата $[S]$ как аналог концентрации компонента газовой смеси в мембране зависит от скорости его поступления извне $I^a(S)$ и расхода в реакции $\dot{V}_r(S)$:

$$d[S]/d\tau = I^a(S) + \dot{V}_r(S). \quad (1.34)$$

Для конкретной модели химических превращений, протекающих по схеме (1.33), дифференциальное уравнение (1.34) можно записать в безразмерной форме

$$dx/d\tau^* = (\alpha - \beta x) - x/(1 + x + \gamma x^2) = F_x(x, \alpha), \quad (1.35)$$

где $x = [S]/k_m$ — безразмерная концентрация компонента; $k_m = (k_{-2} + k_3)k_2^{-1}$ — комбинация скорости реакций (константа Михаэлиса); $\tau^* = k_2[E_0]\tau[S]^{-1}$ — безразмерное время; $[E_0]$ — полная концентрация компонента в системе; $\gamma = k_4k_m/k_{-4}$ — приведенная константа связывания компонента в неактивный комплекс, не участвующий в мембранном переносе.

Величина $(\alpha - \beta x)$ характеризует поток компонента извне; $\alpha = \frac{k_1[S^e]}{k_3[E_0]}$ и $\beta = \frac{k_{-1}k_m}{k_3[E_0]}$ — приведенные константы скорости прямой и обратной реакции $S^e \rightleftharpoons S$.

Уравнение (1.35) описывает модель кинетической системы, определяемой уравнениями (1.32), в условиях, когда характерные времена распада промежуточных продуктов реакции (в данном случае комплекса ES) намного меньше аналогичной характеристики для компонента. Концентрация промежуточных продуктов является быстро изменяющейся переменной, ее принимают квазистационарной; второе дифференциальное уравнение системы (1.32) заменяют алгебраическим, решение которого

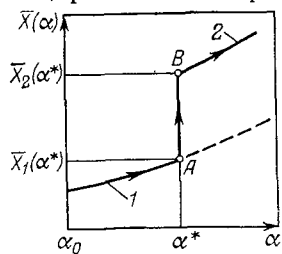


Рис. 1.7. Бифуркационная диаграмма для системы с одной переменной X :

линии 1 и 2 — устойчивые и неустойчивые состояния системы; AB — скачкообразный переход в неустойчивое состояние

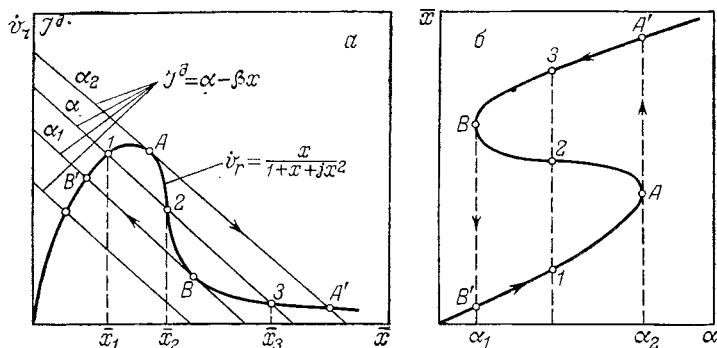


Рис. 1.8. Стационарные состояния мембранной системы триггерного типа: а — графическое решение уравнения (1.35) при $F_x(x, \alpha) = 0$; б — бифуркационная диаграмма процесса; v_7 и J^d — скорости соответственно химического связывания и переноса компонента в мембране; \bar{x} — безразмерная концентрация компонента в стационарном состоянии; α — управляющий параметр, равный приведенной константе скорости прямого и обратного процессов сорбции компонента газовой смеси на поверхности мембраны в нормальном канале; A' , B' , 3 и 1 — устойчивые состояния системы; 2 — неустойчивое состояние; A, B — точки бифуркации; AA' и BB' — скачкообразные переходы мембранной системы в новое устойчивое состояние

го позволяет исключить вторую переменную и упростить математическое описание процесса.

Стационарное состояние системы характеризуется равенством притока и расхода переносного компонента. Решение уравнения (1.35) в условиях стационарности $[F_x(x, y) = 0]$ при различных значениях управляющего параметра α представлено в графической форме на рис. 1.8; там же дана бифуркационная диаграмма процесса $\bar{x} = x(\alpha)$. При $\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$ мембранная система имеет два различных устойчивых стационарных состояния, расположенных на верхней (т. 3) и нижней (т. 1) ветвях бифуркационной кривой, и одно неустойчивое (т. 2) на промежуточном участке этой кривой. Если исходное стационарное состояние расположено на нижней ветви (т. B), то по мере роста α особая точка смещается вправо по фазовой диаграмме; при этом происходит монотонное приближение к новому значению концентрации компонента \bar{x} . При $\alpha = \alpha_2$ возможна потеря устойчивости (т. A) и скачкообразный переход $A \rightarrow A'$ в новое состояние с другим значением \bar{x} . Аналогичный скачок $B \rightarrow B'$ с верхней ветви на нижнюю наблюдается при $\alpha = \alpha_1$.

Система мембранного переноса, сопряженного с реакцией по типу (1.33), обладает триггерными свойствами, если в ней наблюдается гистерезис, т. е. переход из одного режима функционирования в другой происходит в зависимости от направления изменения управляющего параметра α . Триггерные свойства подобных систем могут быть описаны с помощью кинетического потенциала [см. (1.25)], который в устойчивых состояниях минимален. Неустойчивое состояние соответствует максимуму $\Psi_R(x)$, а сам триггерный переход связан с преодолением потенциального барьера [4].

Управляющим параметром мембранной системы обычно является одно из внешних условий, например концентрация разделяемой смеси. Следовательно, изменение ее в определенных пределах может привести к триггерному режиму функционирования реакционно-диффузионной мембраны, если процессы в ней моделируются уравнением типа (1.35).

В сильнонеравновесных системах возможно возникновение не только триггерного, но и осциллирующего режима с незатухающими периодическими изменениями концентрации. В кинетических системах, где наряду с угнетением происходит активация или торможение процесса продуктом реакции, скорость \dot{V}_r является функцией концентрации не только исходного реагента, но и продукта. В этих условиях возможно возникновение различных структур, в том числе концентрационных автоколебаний [4]; тип структуры может быть определен на основе анализа устойчивости. Неустойчивое состояние типа седло [корни характеристического уравнения (1.31) вещественны и различных знаков] приводит к возникновению в системе триггерного режима. Неустойчивость типа фокус появляется при комплексно-сопряженных корнях уравнения (1.31); в этом случае в точечной системе возникает предельный цикл, когда любая точка фазовой диаграммы приближается к одной и той же периодической траектории [8, 11].

Обязательными условиями возникновения автоколебательных режимов являются открытость системы и сильная нелинейность химических превращений, которые обязательно должны включать реакции автокаталитического типа, когда одни реагенты усиливают, а другие подавляют собственное образование. Реакционно-диффузионные мембраны при определенной модели химических превращений (типа брюсселятор —) вполне отвечают этим условиям.

Мембраны в общем случае следует рассматривать как распределенные системы, кинетическая модель которых описывается дифференциальными уравнениями (1.26) или (1.27). В таких системах вдали от равновесия возмущения, являясь функцией времени и координаты, могут развиваться, конкурируя со стабилизирующими их диссипативными эффектами, обусловленными нелинейностью химических реакций. Анализ устойчивости подобных систем методом линеаризации достаточно сложен. В частности, для однородных в пространстве, но периодических во времени распределений концентраций в одномерной системе с одной переменной x получено следующее решение [4] для возмущения:

$$\xi(\tau, r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n l \exp \left\{ \left[f'(C) - \left(\frac{\pi n}{l} \right)^2 \right] D \tau \right\} \cos \left(\frac{\pi n}{l} \right) r,$$

где экспоненциальная функция определяет изменение во времени начального возмущения в точке $\xi(0, r)$, величина $\cos(\pi n/l)r$ дает распределение возмущения вдоль координаты r . Если про-

изводная скорости реакции по времени $f'(c)$ положительна, развивается неустойчивость.

В зависимости от характера корней характеристического уравнения в распределенной системе также могут возникнуть стационарное, но пространственно неоднородное распределение концентрации — так называемая бифуркация Тьюринга, или предельный цикл, зависящий от распределения реагентов по координате и порождающий автоволновые процессы [4, 8—11].

Следует отметить, что принципы самоорганизации в искусственных реакционно-диффузионных мембранах практически не изучены, хотя именно этот путь перспективен для получения мембран с высокой селективностью и удовлетворительными кинетическими характеристиками.

ГЛАВА 2

МАССОПЕРЕНОС В ПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ

2.1. СТРУКТУРА ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ

Матрицы пористых мембран представляют собой пористые среды, структурными свойствами которых обусловлен процесс разделения газовой смеси. При этом в газодиффузионных мембранах влияние матрицы ограничено в основном объемом пор и функцией распределения пор по размерам. В мембранах сорбционно-диффузионного типа, кроме того, существенно энергетическое взаимодействие компонентов газовой смеси и матрицы, количественно определяемое адсорбционным и капиллярным потенциалами.

Пористые неорганические мембраны, как и адсорбенты, получают двумя основными путями, определяющими тип возникающей поровой структуры. Корпускулярный скелет пористого тела формируется из порошковой массы в результате спекания отдельных зерен (глобул) в месте контакта. При использовании частиц сферической формы возникающая поровая структура моделируется системой извилистых капиллярных каналов, площадь сечения которых периодически меняется от максимальной до минимальной. Таким путем создают пористые матрицы в форме дисков и трубок из металла, графита, кремнезема. Средний радиус пор в таких композициях колеблется в пределах 10^{-7} — 10^{-5} м [1—5].

Губчатая структура матрицы возникает при воздействии химически активных веществ на исходно непористую композицию с последующим удалением продуктов реакции. При обработке натриево-боросиликатных стекол кислотами с последующей промывкой щелочной средой получают пористые стекла

с характерным размером пор 10^{-9} — 10^{-7} м [2—3]. Наиболее известны стекла «Викор» с однородной структурой пор диаметром 50 Å, изготавливаемые в форме трубок и дисков. Моделью такого тела является система извилистых капилляров круглого сечения.

Получение пористых полимерных мембран, пригодных для разделения газовых смесей, не отличается от обычных и хорошо известных в литературе способов создания ультра- и микрофильтрационных мембран [3—5]. Мембрана образуется из раствора полимера в результате частичного испарения летучих растворителей и разделения системы на фазы при охлаждении. Возникает губчатая структура пор, размеры которых можно направленно менять в широких пределах (10^{-9} — 10^{-5} м). Полимерные пористые мембраны изготавливают в форме пленок и волокон с изотропной и ассиметричной структурой пор [6, 7].

Полимерные матрицы со сквозными прямыми каналами получают облучением сплошной пленки ионами тяжелых металлов с последующим травлением треков. В СССР трековые мембраны на лавсановой основе изготавливают в виде пленки толщиной 10^{-5} м с порами размером 10^{-8} — 10^{-6} м [3, 8].

Весьма перспективно напыление полимерной пленки на исходную матрицу с достаточно крупными порами в среде ионизированной плазмы. Таким методом получают очень тонкий селективный слой с порами заданных размеров [5].

В зависимости от размера пор, все пористые среды принято делить на три класса: микро- и макропористые тела и структуры с переходными порами. Предельный радиус микропор не превышает 15 Å, т. е. молекулярных размеров, поэтому практически все пространство микропор находится в поле действия поверхностных сил. Адсорбционный потенциал в микропористых телах заметно выше, чем в других пористых системах. Характерный размер макропор условно принимают более 2000 Å; удельная поверхность тел с подобной структурой сравнительно невелика, так что влияние адсорбционных сил на процессы, протекающие в этих средах, незначительно. Более того, при стандартных условиях ($t=25^\circ\text{C}$, $P=760$ мм рт. ст.) для большинства газов в каналах макропористых тел обычно реализуется континуальное течение, исключающее процесс разделения смеси. Поэтому макропористые тела используют в мембранной технологии в качестве дренажной системы (пористой подложки).

Для мембранного разделения газов обычно применяют матрицы с переходными порами, эффективные радиусы которых колеблются от 15 до 2000 Å. В области действия поверхностных сил находится лишь часть порового пространства, размеры которого в целом на несколько порядков больше газокинетического радиуса молекул; в этом случае применимы обычные термодинамические представления о фазах и поверхностях раздела между ними. Можно ожидать, что на процессы течения газовой

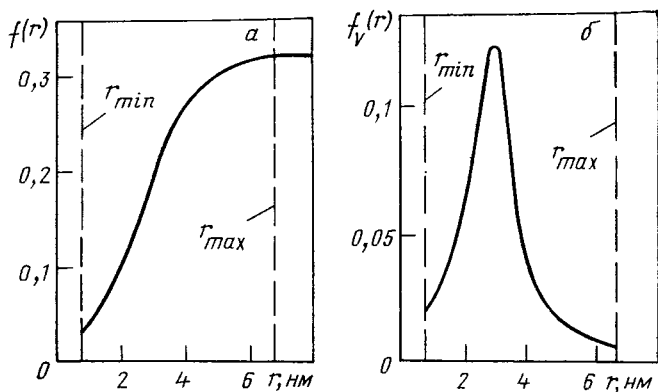


Рис. 2.1. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределения пор по значению эффективных радиусов

смеси и диффузионные потоки отдельных компонентов в каналах таких матриц значительное влияние окажут структурные характеристики пористой среды, прежде всего функция распределения пор по размерам $f(r)$.

На рис. 2.1 в качестве примера показаны интегральная $f(r)$ и дифференциальная $f_v(r)$ кривые распределения пор по эффективным радиусам r для тела с непрерывным спектром пор от r_{\min} до r_{\max} и резко выраженным максимумом при $r=25$ Å. Такова модельная структура, характерная для пористых стекол. Рис. 2.2 дает представление о функции $f(r)$ в трековых мембранах [8]. Интегральная кривая позволяет судить об изменении относительного объема пор (на единицу объема или массы пористой матрицы); дифференциальная кривая дает представление о количественном распределении пор определенного размера. Следует отметить, что структурные и дифференциальные кривые характеризуют не реальные полости матрицы мембраны, а их модельное представление в виде сфер, цилиндров и других геометрических форм. Методы получения функций распределения пор основаны на обработке изотерм сорбции в области капиллярной конденсации газа или на данных ртутной порометрии [1, 2].

Для расчета проницаемости пористых мембран удобнее пользоваться обобщенными показателями структуры — пористостью Π , поверхностью S_v и средним размером пор (обычно диаметром $\langle d_p \rangle$); при этом модельную пористую среду предполагают однородной и изотропной. Под объемной пористостью понимают долю объема пор, т. е. суммарный объем всех пор в единичном объеме тела; ее вычисляют по известной функции распределения пор

$$\Pi_v = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f_v(r) dr.$$

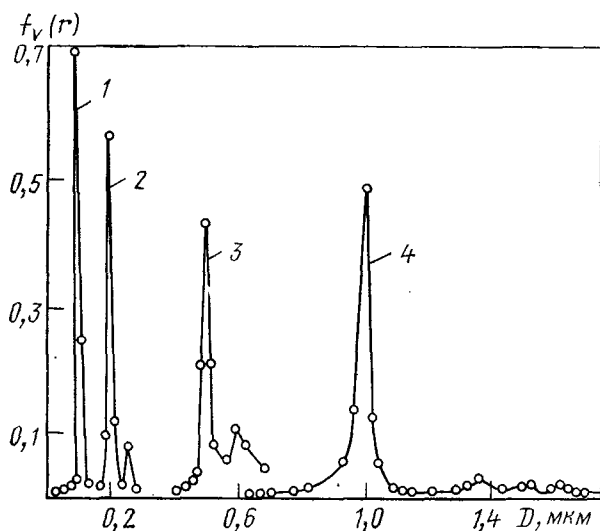


Рис. 2.2. Распределение пор в трековых мембранах [8] при средних значениях диаметров пор:

1 — $\langle d_n \rangle = 0,1$ мкм; 2 — 0,2; 3 — 0,54; 4 — 1,05 мкм

Для задач массопереноса используют понятие поверхностной пористости, или просвета Π_s — отношение суммарной площади сечения всех пор к поверхности пористого тела. Статистический анализ закономерностей усреднения характеристик переноса массы в пористых средах [9] позволил сделать вывод, что в первом приближении усреднения по площади и объему идентичны; на этом основании можно принять $\Pi = \Pi_s = \Pi_v$. Величина S_v представляет суммарную поверхность всех пор в единице объема пористого тела и определяется экспериментально по адсорбционной емкости монослоя [1]. Средний радиус пор определяют по известным значениям пористости и удельной поверхности; для капилляров круглого сечения $\langle r_{\Pi} \rangle = 2\Pi/S_v$.

Кроме Π , S_v и $\langle r_{\Pi} \rangle$, заметное влияние на процессы массопереноса оказывает доля других пор и степень извилистости каналов, которую можно рассматривать как отношение среднего пути $\langle l \rangle$ макрочастицы газа в пористом теле к линейному размеру в направлении потока l . Корпускулярные модельные структуры, составленные из сферических частиц одинакового размера, имеют при кубической укладке пористость $\Pi_v = 0,47$ и коэффициент извилистости $\langle l \rangle / l = \sqrt{2}$ [9]. Для мембран с губчатой структурой оценка величин $\langle l \rangle / l$ возможна на основе опытных данных по проницаемости, в частности, для пористого стекла «Викор» ($\Pi_v = 0,3$), $\langle d_n \rangle = 50$ Å коэффициент извилистости пути с учетом локальных сужений капилляров достигает 5,9 [10, 11]. Для мембран (типа ядерных фильтров) с порами в форме прямых каналов отношение $\langle l \rangle / l = 1$.

2.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Пористые мембраны представляют гетерогенные системы с весьма развитой поверхностью раздела твердое тело (матрица) — газ. Известно, что состояние газа или жидкости вблизи поверхности раздела фаз отличается от свойств той же среды в большом объеме. Особенности поведения веществ в этой области принято называть поверхностными явлениями. Термодинамически поверхностные явления трактуются как проявление особого вида взаимодействия системы, которое характеризуется уменьшением свободной энергии Гиббса при переходе вещества из объемной в поверхностную фазу. Убыль свободной энергии Гиббса пропорциональна площади поверхности и количественно определяется работой, которую необходимо затратить на образование поверхности или перемещения массы из объема в поверхностный слой в изотермическом процессе. Следовательно, речь идет о существовании потенциала поверхностных сил.

Молекулярные представления о природе поверхностных явлений основаны на механизме межмолекулярного взаимодействия между частицами твердого тела и газа, а также частиц газа между собою. Если исключить пока хемосорбционные процессы, то основной вклад в поверхностные явления вносят дисперсионные силы. Оказывают влияние на энергетику поверхностного взаимодействия также электростатические силы и водородная связь. В целом можно утверждать, что чем больше удельная поверхность пор S_V и чем ближе разделяемая газовая смесь по своим свойствам приближается к неидеальным системам, тем сильнее будет сказываться влияние поверхностных явлений на процессы в пористой мембране.

Поверхностные явления играют ключевую роль в мембранных процессах и существенны для всех типов мембран, кроме газодиффузионных. Абсолютные значения коэффициента проницаемости и селективности мембран, температурная и барическая зависимость этих характеристик, во многом определяются закономерностями сорбционного процесса на поверхности и в матрице мембраны. Обычно допускается, что скорость сорбции намного превышает скорость переноса массы и распределение вещества между сорбированной и объемной фазами равномерно. Поэтому ограничимся анализом условий сорбционного равновесия и разделительных характеристик равновесного сорбционного процесса.

2.2.1. Условия равновесия и селективность сорбционного процесса

Сорбционное равновесие определяется равенством температуры и химического потенциала компонентов в объемной (μ_i) и сорбированной фазах (μ_i^c):

$$T = T^c \quad \text{и} \quad \mu_i(T, P, y) = \mu_i^c(T, P, x) \quad (2.1)$$

Величины y и x характеризуют составы фаз в мольных долях.

Представим химические потенциалы в виде сумм

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_{oi}(P, T) + RT \ln \gamma_i y_i; \\ \mu_i^c &= \mu_{oi}^c(P, T) + RT \ln \gamma_i^c x_i,\end{aligned}\quad (2.2)$$

где γ_i и γ_i^c — коэффициенты активности компонента; $\mu_{oi}(P, T)$ и $\mu_{oi}^c(P, T)$ — химические потенциалы в стандартном состоянии (обычно чистое вещество при тех же значениях T и P). Из условий равновесия с использованием этих соотношений получим обобщенный закон распределения вещества между фазами

$$x_i \gamma_i^c / y_i \gamma_i = K_i(P, T), \quad (2.3)$$

в котором $K_i(P, T)$ имеет смысл константы равновесия при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$:

$$K_i(P, T) = \exp[-\psi_i^c(P, T)/(RT)]. \quad (2.4)$$

Величина

$$\psi_i^c(P, T) = \mu_{oi}^c(T, P) - \mu_{oi}(T, P) \quad (2.5)$$

характеризует изменение химического потенциала чистого компонента при переходе из объемной в сорбированную фазу. Как известно, химический потенциал имеет смысл работы, необходимый для изменения количества вещества в системе на единицу (моль). Разность химических потенциалов представляет работу перемещения моля компонента из объемной фазы в сорбированную при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Величина ψ_i^c оценивает сорбционный потенциал компонента в матрице мембраны. Чем больше ψ_i^c , тем меньше константа равновесия K_i в законе распределения, тем хуже сорбция этого компонента.

Закон распределения позволяет записать в общем виде уравнение связи между составами фаз и оценить коэффициент разделения смеси за счет избирательной сорбции. Из уравнения (2.3) имеем, что мольная доля компонента в сорбированной фазе прямо пропорциональна его активности в объемной фазе и коэффициенту распределения $K_i(P, T)$, который не зависит от состава смеси и определяется внешним давлением и температурой

$$x_i = K_i(P, T) (\gamma_i / \gamma_i^c) y_i. \quad (2.6)$$

Для оценки разделительной способности сорбционного процесса обычно принято использовать отношение мольных долей компонентов (целевого и балластного) в сорбированной и объемной фазах

$$\alpha_{ij}^c = x_i y_j / y_i x_j. \quad (2.7)$$

Используя закон распределения, получим соотношение для сорбционного коэффициента разделения i -го и j -го компонентов:

$$\alpha_{ij}^c = \frac{\gamma_j}{\gamma_i} \frac{\gamma_j^c}{\gamma_i^c} \frac{K_i(P, T)}{K_j(P, T)} = \gamma_{ij}(\gamma_{ij}^c)^{-1} K_{ij}(P, T), \quad (2.8)$$

г. е. эффект разделения прямо пропорционален сравнительным равновесным характеристикам разделяемых компонентов — отношениям коэффициентов активности γ_{ij} и констант равновесия K_{ij} компонентов. Обратим внимание, что коэффициент разделения смеси в сорбционном процессе снижается с ростом отношения коэффициентов активности в сорбированной фазе.

Для бинарных систем уравнение изотермы сорбции можно получить из соотношения (2.7)

$$x_1 = \alpha_{12}^c y_1 / [1 + (\alpha_{12}^c - 1) y_1]. \quad (2.9)$$

Если рассматривать объемную и сорбированную фазу как идеальные растворы, то $\gamma_{12} \rightarrow 1$, $\gamma_{12}^c \rightarrow 1$, и, следовательно,

$$\alpha_{12}^c = K_{12}(P, T) = \frac{K_1(P, T)}{K_2(P, T)} = \exp \left[- \frac{\Psi_1^c(P, T) - \Psi_2^c(P, T)}{RT} \right] \quad (2.10)$$

В этом случае составы фаз зависят только от относительной константы равновесия

$$x_1 = K_{12} y_1 / [1 + (K_{12} - 1) y_1]. \quad (2.11)$$

При малой доле целевого компонента в разделяемой газовой смеси ($y_1 \rightarrow 0$) можно принять

$$x_1 = K_{12} y_1 \quad (2.12)$$

Если $\psi_2^c(P, T) \gg \psi_1^c(P, T)$,

то $K_1 \gg K_2$, $K_{12} \gg 1$ и

$$x_1 = K_{12} y_1 / (1 + K_{12} y_1). \quad (2.13)$$

Подобные условия соответствуют преимущественной сорбции целевого компонента при невысоких температурах.

2.2.2. Влияние температуры и давления на сорбционный процесс

Исследуем воздействие внешних параметров P и T на сорбционное равновесие и коэффициент разделения. Константа сорбционного равновесия не зависит от состава, но является функцией температуры и давления. Влияние этих параметров определяется соответствующими частными производными:

$$\left(\frac{\partial \ln K_i(P, T)}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial \Psi_i^c(P, T)/RT}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_i^c(P, T)}{RT^2}; \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i(P, T)}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Psi_i^c(P, T)/RT}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V_i^c(P, T)}{RT}, \quad (2.15)$$

которые получены дифференцированием уравнения (2.4) с использованием известных соотношений термодинамики [12]:

$$\left(\frac{\partial \mu / T}{\partial 1/T} \right)_P = \tilde{h} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \tilde{v}.$$

Величины $\Delta H_i^c(P, T)$ и $\Delta V_i^c(P, T)$ представляют стандартные изменения энтальпии и объема чистого компонента при сорбции. Поскольку процессы сорбции обычно экзотермичны [$\Delta H_i^c(P, T) < 0$] и сопровождаются сильным уменьшением объема [$\Delta V_i^c(P, T) < 0$], можно утверждать, что с ростом температуры и снижением давления константа сорбционного равновесия значительно убывает. Коэффициент сорбционного разделения α_{ij}^c , как следует из уравнения (2.10), является сложной функцией T и P , зависящей от отношения констант равновесия K_{ij} и коэффициентов активности γ_{ij} . Коэффициенты активности γ_i и γ_i^c являются функцией температуры, давления и состава фаз, их температурная и барическая зависимость определяются частными производными [12]:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta \tilde{h}_i}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta \tilde{v}_i}{RT},$$

где $\Delta \tilde{h}_i$ и $\Delta \tilde{v}_i$ — отклонения парциальных значений энтальпии и объема в реальной смеси от соответствующих значений этих величин в идеальных системах. Очевидно, для отношения коэффициентов активности в каждой из фаз имеем:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{ij}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta \tilde{h}_i - \Delta \tilde{h}_j}{RT^2},$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{ij}}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta \tilde{v}_i - \Delta \tilde{v}_j}{RT}.$$

Если величины $\Delta \tilde{h}_i$ и $\Delta \tilde{v}_i$ для разделяемых компонентов имеют один знак, то очевидно, что отношение активностей более устойчиво при изменении давления и температуры, чем коэффициенты активности этих же компонентов. Отклонения парциальных значений энтальпии и объема легко связать с термическим уравнением состояния реальной газовой смеси и вычислить γ_{ij} [12, 13]. Если сорбированную фазу можно рассматривать как идеальную систему, тогда $\gamma_i^c \rightarrow 1$, $\gamma_j^c \rightarrow 1$ и $\gamma_{ij}^c \rightarrow 1$. Условие $\gamma_{ij}^c \rightarrow 1$ достаточно корректно в неидеальных системах, если отклонения энтальпии $\Delta \tilde{h}_i$, $\Delta \tilde{h}_j$ и объема $\Delta \tilde{v}_i$, $\Delta \tilde{v}_j$ одного знака и порядка. Если ограничиться условиями $\gamma_{ij} \rightarrow 1$ и $\gamma_{ij}^c \rightarrow 1$, то температурная и барическая зависимость коэффициента сорбционного разделения определяется, согласно (2.8), частными производными:

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha_{ij}^c}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{RT^2} [\Delta H_i^c(P, T) - \Delta H_j^c(P, T)], \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha_{ij}^c}{\partial P}\right)_T = -\frac{[\Delta V_i^c(P, T) - \Delta V_j^c(P, T)]}{RT}. \quad (2.17)$$

Из этих уравнений следует, что избирательность сорбционного

процесса при различных значениях T и P может улучшаться или ухудшаться в зависимости от соотношений величин $\Delta H^c(P, T)$ и $\Delta V^c(P, T)$, однако в целом коэффициент разделения α_{ij}^c более устойчив при изменениях T и P , чем константа сорбционного равновесия. Этот важный вывод следует из условия, что при сорбции газа обычно $\Delta H^c(P, T) < 0$, $\Delta V^c(P, T) < 0$. Опытные данные показывают, что повышение температуры и давления газовой смеси несколько снижают избирательность адсорбционного процесса [1].

Интегрируя дифференциальные соотношения (2.14) — (2.17), получим температурную и барическую зависимость константы равновесия и коэффициента разделения в экспоненциальной форме:

$$K_i(T, P \rightarrow 0) = \exp \left[- \frac{\Psi_i^c(T, P \rightarrow 0)}{RT} \right] = K_i(T_0, P \rightarrow 0) \times \exp \left[- \frac{\Delta H_i^c(\bar{T}, P \rightarrow 0)}{RT} \right]; \quad (2.18)$$

$$K_i(T, P) = \exp \left[- \frac{\Psi_i^c(T, P)}{RT} \right] = K_i(T, P \rightarrow 0) \times \exp \left[- \frac{\int_0^P \Delta V_i^c dP}{RT} \right]; \quad (2.19)$$

$$\alpha_{ij}^c(T, P \rightarrow 0) = \alpha_{ij}^c(T_0, P \rightarrow 0) \times \exp \left[- \frac{\Delta H_{ij}^c(\bar{T}, P \rightarrow 0) - \Delta H_{ij}^c(\bar{T}, P \rightarrow 0)}{RT} \right]; \quad (2.20)$$

$$\alpha_{ij}^c(T, P) = \gamma_{ij}(\gamma_{ij}^c)^{-1} \alpha_{ij}^c(T, P \rightarrow 0) \times \exp \left[- \frac{\int_0^P (\Delta V_i^c - \Delta V_j^c) dP}{RT} \right]. \quad (2.21)$$

Здесь $K_i(T, P \rightarrow 0)$, $\alpha_{ij}^c(T, P \rightarrow 0)$ — константа равновесия и коэффициент разделения при давлении, близком к нулю, при этом вполне корректно допущение, что $\gamma_{ij} \rightarrow 1$ и $\gamma_{ij}^c \rightarrow 1$. Величины $K_i(T_0, P \rightarrow 0)$ и $\alpha_{ij}^c(T_0, P \rightarrow 0)$ — постоянные, определяемые обычно экстраполяцией опытных данных к тому значению T_0 , когда экспоненциальные множители стремятся к единице, имеют смысл константы равновесия и коэффициенты разделения при T_0 и $P \rightarrow 0$.

Интегралы в уравнениях (2.19) и (2.21) могут быть упрощены при следующем допущении: сорбируемая фаза в первом

приближении может рассматриваться как конденсированное состояние компонента, мольный объем которого не зависит от давления и значительно меньше мольного объема в газовой фазе $V_i \gg V_i^c$. Тогда полагая $\Delta V_i = V_i^c - V_i = -V_i$ и $\gamma_{ij}^c \rightarrow 1$, получим:

$$K_i(T, P) = K_i(T, P \rightarrow 0) \exp \left[\int_0^P Z_i(T, P) \frac{dP}{P} \right]; \quad (2.22)$$

$$\alpha_{ij}^c(T, P) = \gamma_{ij} \alpha_{ij}^c(T, P \rightarrow 0) \exp \left[\int_0^P [Z_i(T, P) - Z_j(T, P)] \frac{dP}{P} \right], \quad (2.23)$$

где $Z_i(T, P)$ — сжимаемость газа, вычисляемая по термическому уравнению состояния [12, 13]. Подстановка выражений (2.22) и (2.23) в уравнения (2.9) (2.11—2.13) позволяет записать уравнения изотерм сорбции; в частности при $y_1 \rightarrow 0$ получим закон Генри для сорбции компонента из бинарной смеси:

$$x_1 = y_1 \alpha_{12}^c(T, P) = y_1 \gamma_{12} \alpha_{12}^c(T, P \rightarrow 0) \exp \left[\int_0^P [Z_1(T, P) - Z_2(T, P)] \frac{dP}{P} \right]. \quad (2.24)$$

Уравнения (2.18—2.24) служат основой для анализа сорбционных явлений в мембранах, оценки влияния этих процессов на проницаемость и селективность мембран.

2.2.3. Адсорбция газов в пористых средах

Для поверхностной сорбции (адсорбции) в порах переходного типа можно ограничиться выводами потенциальной теории, согласно которой адсорбированное вещество представляет конденсированную жидкую фазу, обладающую свойствами объемной жидкой фазы. Поверхность адсорбированной пленки соответствует одному значению адсорбционного потенциала Ψ^a , численно равного работе адсорбционных сил по перемещению единицы количества вещества из газовой объемной фазы с давлением P к поверхности адсорбированной пленки, давление над которой принимается равным давлению насыщенного пара P_v при температуре T . Таким образом, действие сил поля с потенциалом Ψ^a эквивалентно дополнительному давлению, приложенному к адсорбированной пленке $\Delta P = \bar{P}_v(T) - P$.

Используя представления потенциальной теории, можно принять, что химический потенциал сорбированной фазы чистого вещества при температуре T и давлении P равен химическому потенциалу объемной жидкой фазы при той же температуре и

давлении P_V . Поскольку условием равновесия пара и жидкости является равенство химических потенциалов, можно записать

$$\mu_{oi}^c(P, T) = \mu_{oi}(P_V, T) \quad (2.25)$$

Химический потенциал объемной газовой фазы чистого вещества выразим через летучесть $f(P, T)$:

$$\mu_{oi}(P_V, T) = \mu_{oi}(P_{ст}, T) + RT \ln f(P_V, T); \quad (2.26)$$

$$\mu_{oi}(P, T) = \mu_{oi}(P_{ст}, T) + RT \ln f(P, T).$$

Величина $\mu_{oi}(P_{ст}, T)$ соответствует химическому потенциалу чистого вещества в объемной газовой фазе при стандартном давлении $P_{ст}$.

Используя соотношения (2.25) и (2.26) и общее выражение для потенциала сорбции (2.4), получим для адсорбционного потенциала выражение

$$\psi_i^a = RT \ln [f_i(P_V, T)/f_i(P, T)],$$

где $f_i(P_V, T)$ и $f_i(P, T)$ — летучести чистого компонента. При низких давлениях, когда отклонения от идеальности невелики, $f_i(P, T) = P$, выражение для адсорбционного потенциала можно упростить:

$$\psi_i^a(P, T) = RT \ln [P_V(T)/P]. \quad (2.27)$$

Чем выше упругость паров вещества при температуре сорбционного процесса, тем больше адсорбционный потенциал Ψ_i^a и, согласно (2.4), тем меньше константа равновесия K_i в законе распределения вещества между фазами, что приводит к ухудшению сорбции компонента из смеси. Действительно, подставив выражения для Ψ^a в уравнение (2.4), для константы адсорбционного равновесия получим:

$$K_i(P, T) = f_i(P, T)/f_i(P_V, T). \quad (2.28)$$

Для систем, близких к идеальным, $K_i(P, T) = P/P_{Vi}(T)$.

Используя полученные соотношения для $K_i(P, T)$, можно определить коэффициент адсорбционного разделения смеси α^c ; в частности, из уравнения (2.8) при $\gamma_{12} \rightarrow 1$ и $\gamma_{12}^c \rightarrow 1$ следует:

$$\alpha_{ij}^c = K_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_{Vj}(T)}{P_{Vi}(T)}. \quad (2.29)$$

При расчете проницаемости пористых мембран с учетом поверхностной диффузии вместо объемной концентрации сорбированной фазы C_i обычно используют поверхностную концентрацию $C_i^s = C_i \delta^a$ (где δ^a — толщина адсорбционного слоя).

Уравнение изотермы адсорбции удобнее представить в безразмерной форме, используя относительные значения величин C_i , C_i^s или степень заполнения поверхности θ :

$$\theta_i = C_i/C_i^* = C_i^s/C_i^{s*} = K_i^0 P_i, \quad (2.30)$$

где в качестве масштаба использованы значения C_i^* и C_i^{s*} , со-

ответствующие плотному заполнению поверхности мономолекулярным слоем $\theta=1$.

Величину C_i^{s*} вычисляют по уравнению

$$C_i^{s*} = (N_A \omega_i^*)^{-1},$$

где ω_i^* — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного газа в плотном монослое. Величины ω^* табулированы для многих газов или могут быть оценены по плотности адсорбированного газа в жидкой фазе ρ^* [1]:

$$\omega^* = \left[1,831 \left(\frac{M}{\rho^* N_A} \right)^{2/3} - 10,34 \right].$$

Величина K_i^θ в уравнении (2.30) равна

$$K_i^\theta = \frac{K_i^*(T)}{C_i^{s*}} \frac{\gamma_i}{\gamma_i^c}, \quad (2.31)$$

где $K^*(T)$ — константа равновесия фаз, если состав газовой фазы задан парциальным давлением компонента (см. раздел 3.2).

Если коэффициент K_i^θ является функцией только температуры, то соотношение (2.30) представляет собой закон Генри, применимость которого ограничена областью малых концентраций адсорбируемого вещества в объемной газовой фазе: $\gamma_i^c \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$, $p_i \rightarrow 0$. В более широкой области изменения концентрации необходимо использовать уравнение Лэнгмюра

$$\theta_i = K_i^\theta p_i / (1 + \sum_i K_i^\theta p_i). \quad (2.32)$$

Это уравнение соответствует модели локализованной адсорбции без учета сил притяжения между молекулами адсорбируемого вещества, поэтому при расчете константы равновесия K_i^θ для каждого компонента можно использовать те же соотношения, что и при использовании уравнения Генри. Несложно заметить, что вычисляемое значение поверхностной концентрации будет зависеть от сорбции всех компонентов газовой смеси.

При заполнении монослоя и дальнейшем росте концентрации адсорбция становится нелокализованной, полимолекулярной ($\theta > 1$). Адсорбционное равновесие описывается уравнением Бранауера, Эммета, Теллера [1, 2], область использования которого определяется соотношением $0,05 < P/P_v(T) < 0,35$.

Согласно (2.30) поверхностную концентрацию можно вычислить, если известно уравнение изотермы адсорбции

$$C_i^s = C_i^{s*} \theta_i = (N_A \omega_i^*)^{-1} \theta_i. \quad (2.33)$$

Для вычисления состава адсорбированной фазы можно использовать известное соотношение Льюиса, процедура применения которого при адсорбции бинарных газовых смесей изложена в [1, 10].

Рассмотрим влияние температуры и давления на характеристики адсорбционного процесса. Все основные выводы, сделан-

ные в разд. 2.2.2 при обобщенном анализе константы сорбции и коэффициента сорбционного разделения, остаются в силе для адсорбции, при этом следует учесть, что приближение процессов переноса в порах мембраны к свободномолекулярному течению сопряжено с ограничением давления, обычно близкого к атмосферному, в этих случаях влиянием неидеальности газовой смеси можно пренебречь.

Согласно (2.18) температурная зависимость коэффициента K_i^θ определяется энтальпией сорбции

$$K_i^\theta(T) = K_i^\theta(T_C) \exp \left[- \frac{\Delta H_i^c(T, P_{CT})}{RT} \right], \quad (2.34)$$

где $K_i^\theta(T_0)$ — постоянная, определяемая обычно экстраполяцией данных по равновесию к условиям, когда аргумент экспоненты стремится к нулю. Комбинируя (2.30) и (2.34), получим температурную зависимость поверхностной концентрации

$$C_i^s(T) = C_i^s(T_0) \exp \left[- \frac{\Delta H^c(T, P_{CT})}{RT} \right] p_i, \quad (2.35)$$

$$\text{где } C_i^s(T_0) = C_i^{s*} K_i^\theta(T_0).$$

Поскольку для процессов адсорбции $\Delta H^c(T, P_{CT}) < 0$, поверхностная концентрация будет падать с ростом температуры.

Анализ сорбционного фактора разделения газовой смеси в пористой матрице, определяемого соотношениями (2.8) и (2.21), можно провести на основе уравнения (2.29) с использованием принципа соответственных состояний, согласно которому упругость пара есть универсальная функция безразмерной температуры $T_R = T/T_C$ и критического давления P_C : $P_{VI}(T) = P_C f(T_R)$. Тогда оказывается, что коэффициент адсорбционного разделения является функцией критических параметров компонентов газовой смеси:

$$\alpha_{ij}^c = \frac{P_{Cj}}{P_{Ci}} f \left(\frac{T_{Ci}}{T_{Cj}} \right). \quad (2.36)$$

Чем выше критическая температура и ниже критическое давление, тем выше сорбируемость газа. Обычно рост критической температуры коррелируется с молекулярной массой, критические давления для многих паров одного порядка (3—5 МПа), кроме веществ со специфическим межмолекулярным взаимодействием (H_2O , NH_3) или квантовых жидкостей (He).

Молекулярно-статистические методы позволяют связать адсорбционный потенциал и, следовательно, константу адсорбционного равновесия $K_i(T)$ с параметрами взаимодействия молекул газа с поверхностными элементами матрицы мембраны [2]. В тех случаях, когда взаимодействие вызвано только дисперсионными силами, адсорбционный потенциал определяется минимумом Φ_{im}^{\min} потенциальной кривой, описывающей потен-

циальную энергию адсорбции как функцию расстояния молекулы газа от поверхности:

$$\Phi_{im}(z) \rightarrow \Phi_{im}^{\min}.$$

Вид зависимости $\Phi_{im}(z)$ и величина Φ_{im}^{\min} могут быть определены, если известны параметры силового поля молекулы газа σ_{ii}^* и ϵ_{ii}^* [13] и поверхностного атома (молекулы) матрицы мембраны. В простейших случаях ($\theta \rightarrow 0$) уравнение изотермы адсорбции имеет вид [2]

$$C_i^s = \frac{p_i}{RT} \exp \left[\frac{-\Phi_{im}^{\min}}{k_B T} \right],$$

где экспоненциальный множитель имеет смысл константы равновесия K_i , величина Φ_{im}^{\min} эквивалентна адсорбционному потенциалу Ψ_{im}^a , k_B — постоянная Больцмана.

Коэффициент адсорбционного разделения двух газов на матрице одной мембраны будет определяться отношением

$$\alpha_{ij}^c = \frac{C_i^s p_j}{C_j^s p_i} = \exp \left[- \frac{\Phi_{im}^{\min} - \Phi_{jm}^{\min}}{k_B T} \right]. \quad (2.37)$$

Если взаимодействия молекул сорта i и j с матрицей неспецифичны и описываются потенциалом типа Леннарда — Джонса, то можно полагать, что коэффициент разделения в первом приближении будет определяться энергетическими параметрами парного потенциала взаимодействия данных молекул ϵ_{ii}^* и ϵ_{jj}^* :

$$\alpha_{ij}^c \approx \exp [(\epsilon_{ii}^* - \epsilon_{jj}^*) / (k_B T)]. \quad (2.38)$$

Значения ϵ_{ii}^* табулированы [13]. Из соотношения (2.38) следует, что

$$\text{при } |\epsilon_{ii}^*| > |\epsilon_{jj}^*| \quad \alpha_{ij}^c > 1; \quad \text{при } \epsilon_{ii}^* \rightarrow \epsilon_{jj}^* \quad \alpha_{ij}^c \rightarrow 1.$$

Можно показать, что из уравнения (2.38) с использованием соотношений подобия для параметра ϵ_{ii}^* [13] следует корреляция

$$\alpha_{ij}^c \approx \exp [(0,7915 + 0,1693\omega_i) T_{ci} T^{-1} - (0,7915 + 0,1693\omega_j) T_{cj} T^{-1}], \quad (2.39)$$

дающая качественно те же выводы, что соотношение (2.36). В уравнении (2.39) использованы значения фактора ацентричности молекулы ω и критической температуры T_c .

Необходимо обратить внимание, что появление дипольного момента у молекул, возможность образования водородной связи или сильное взаимодействие молекул газа в адсорбированном слое при больших концентрациях изменяет адсорбционный потенциал и как следствие, коэффициент разделения [2].

2.2.4. Капиллярная конденсация паров

Заметное влияние на массоперенос в пористых телах оказывает явление капиллярной конденсации. В результате адсорбции на стенках пор образуется пленка конденсированной фазы с искривленной поверхностью. Анализ условий равновесия показывает, что гидростатические давления фаз, разделенных искривленной поверхностью, различны. Эта разность, называемая обычно капиллярным давлением, равна произведению межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ на кривизну поверхности:

$$P^k = \sigma_{жг}(r_1^{-1} + r_2^{-1}). \quad (2.40)$$

Реальная структура пористой матрицы мембран моделируется системой элементарных капилляров различной геометрической формы, в которых образуются мениски в виде сферы или цилиндра. Для сферы главные радиусы кривизны одинаковы $r_1 = r_2 = r$, для цилиндра один из главных радиусов стремится к бесконечности $r_2 \rightarrow \infty$ и поэтому капиллярные давления в порах сферической и цилиндрической форм равны соответственно $2\sigma_{жг}/r$ и $\sigma_{жг}/r$. Капиллярный потенциал определяется соотношением [9]

$$\Psi^k = \frac{\sigma_{жг}}{(\rho_{ж} - \rho_{г})} (r_1^{-1} + r_2^{-1}), \quad (2.41)$$

где $\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ — плотности жидкой и паровой фаз. Капиллярный потенциал равен разности химических потенциалов фаз по обе стороны искривленной поверхности раздела при прочих равных параметрах и имеет смысл работы изменения межфазной поверхности. Если $\Psi^k = 0$, то в порах матрицы мембраны давление пара соответствует состоянию насыщения. В общем случае имеем:

$$P_{kV}(T) = P_V(T) \exp[-\Psi^k/RT].$$

Над вогнутыми менисками давление насыщенного пара заметно меньше, чем над плоской поверхностью раздела фаз, следовательно, процесс капиллярной конденсации начинается при $P/P_V < 1$. Мениск первоначально возникает в точках с максимальной кривизной, обычно в местах сужения капилляров, и при росте относительного давления P/P_V перемещается, заполняя жидкостью более широкие поры.

Таким образом, подобно адсорбционному потенциалу, капиллярный потенциал характеризует дополнительное энергетическое взаимодействие в пористом теле. Однако если величина Ψ^a соответствует силам межмолекулярного взаимодействия структурных элементов матрицы мембран и компонентов газовой смеси, то капиллярный потенциал Ψ^k отражает влияние межмолекулярного взаимодействия между жидкостью и паром при искривленной поверхности раздела. Роль матрицы мембран сводится к формированию участков поверхности определенной кривизны за счет поровой структуры.

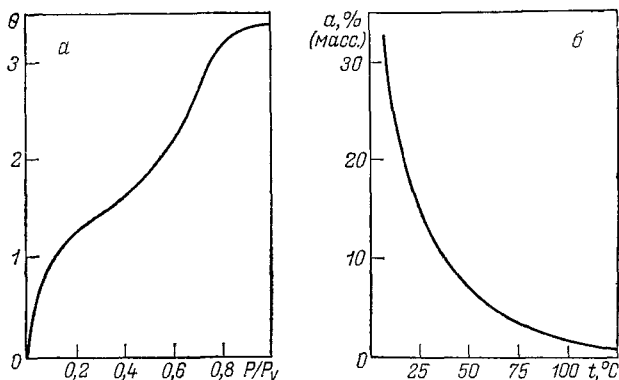


Рис. 2.3. Изотермы (а) и изобары (б) сорбции в пористых мембранах

Подытоживая сказанное о поверхностных явлениях в пористых средах, можно утверждать, что в результате равновесного взаимодействия матрицы пористой мембраны и газовой смеси компоненты последней могут находиться в трех различных состояниях: объемной газовой фазы, свойства которой определяются ее составом и внешними параметрами (температура, давление и внешнее силовое поле); адсорбированной фазы, состав которой определяется уравнением изотермы адсорбции при известном составе объемной газовой фазы (адсорбированную пленку можно рассматривать как жидкость в силовом поле, характеризуемом адсорбционным потенциалом); конденсированной объемной фазы, находящейся под действием силового поля, определяемого капиллярным потенциалом.

Соотношения между количествами и составами этих фаз зависят от структуры и свойств матрицы пористой мембраны, состава газовой смеси и внешних параметров системы, прежде всего температуры и давления.

На рис. 2.3 показан наиболее типичный для пористых мембран вид изотерм и изобар во всем диапазоне изменения относительного давления. При малых значениях P/P_v (обычно менее 0,05) идет процесс мономолекулярной адсорбции по уравнению Лэнгмюра, далее до $P/P_v \leq 0,35$ зона полимолекулярной адсорбции по уравнению БЭТ и наконец процесс капиллярной конденсации. Изобара адсорбции иллюстрирует влияние температуры.

2.3. ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ МЕМБРАН

Плотность потока вещества через мембрану определяется феноменологическим соотношением

$$J_i = \Lambda_i \Delta p_i / \delta_m, \quad (2.42)$$

в котором коэффициент проницаемости Λ_i является интегральной кинетической характеристикой довольно сложного процесса массопереноса.

Транспорт компонента разделяемой газовой смеси через пористую основу мембраны осуществляется одновременно несколькими механизмами переноса, в зависимости от структуры матрицы, свойств веществ и термодинамических параметров процесса. В общем случае движение компонентов смеси может вызываться конвективно-фильтрационным переносом, различного вида скольжениями вдоль поверхности пор, объемной диффузией, баро- и термодиффузией, кнудсеновской диффузией (эффузией), поверхностной диффузией, пленочным течением вследствие градиента расклинивающего давления, капиллярным переносом конденсированной фазы в анизотропных структурах. Вещество в порах скелета мембраны, как показано ранее, может находиться в виде объемной газовой фазы, капиллярной жидкости и адсорбированной пленки. Для каждого из этих состояний возможно несколько механизмов переноса, взаимосвязанных между собой. Не все виды переноса равнозначны по своему вкладу в результирующий поток вещества, поэтому при вычислении коэффициента проницаемости необходимо определить условия, при которых те или иные формы движения вещества являются доминирующими [3, 9, 10, 14—16].

В газодиффузионных мембранах влияние матрицы на перенос массы определяется только характеристиками поровой структуры и, прежде всего функцией распределения пор. Свойства исходного материала не сказываются на кинетике процесса, хотя могут ограничивать область использования. Если спектр размеров пор достаточно широк, то в мембране при заданных параметрах газовой смеси может одновременно реализоваться несколько режимов течения для каждого компонента. Если же учесть, что фильтрационный перенос и концентрационная диффузия не способствуют разделению смеси, то очевидно, что более целесообразны мембраны с монокапиллярной структурой типа пористого стекла «Викор», в которых можно создать свободномолекулярный режим течения. Обсудим закономерности массопереноса при этом режиме.

Молекулярно-кинетическая теория разряженных газов даст следующее выражение для коэффициентов самодиффузии:

$$D_{11} = \langle v \rangle \langle \lambda \rangle / 3, \quad (2.43)$$

где $\langle v \rangle$ — средняя скорость теплового движения молекул; $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега между столкновениями.

Очевидно, размеры системы, в которой находится газ, ограничивают длину свободного пробега: $\langle \lambda \rangle \leq l$. Тогда перенос массы определяется столкновениями частиц с границей системы и не зависит от потоков других компонентов. Этот режим принято называть свободномолекулярным течением, диффузией

Таблица 2.1. Значения $\langle \lambda \rangle$ и K_n для некоторых газов
 ($T=293$ К, $P=0,101$ МПа, $d_n=0,5 \cdot 10^{-8}$ м)
 $\langle \lambda \rangle \cdot 10^{10}$

Расчетная величина	Газ					
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄
$\langle \lambda \rangle \cdot 10^{10}$	2838	1812	959	1043	639	791
K_n	53,8	36,2	19,2	20,9	12,8	15,8

Кнудсена или эффузией. При этом число Кнудсена должно удовлетворять неравенству $K_n = \langle \lambda \rangle / l \gg 1$.

В кинетической теории идеальных газов среднюю длину свободного пробега молекул определяют как отношение средней скорости молекул к частоте столкновений. Однако удобнее величину $\langle \lambda \rangle$ найти, используя выражение для динамической вязкости

$$\mu = \rho \langle v \rangle \langle \lambda \rangle / 3$$

и максвелловское распределение молекул по скоростям

$$\langle v \rangle = \sqrt{8RT / (\pi M)}. \quad (2.44)$$

Комбинируя последние соотношения и используя уравнение состояния идеального газа для определения плотности газа, получим

$$\langle \lambda \rangle = \frac{3\mu}{2P} \left[\frac{\pi RT}{2M} \right]^{0,5}. \quad (2.45)$$

Поскольку $\mu \sim T^{0,5}$, можно заключить, что длина свободного пробега и, соответственно, число Кнудсена будут заметно расти с повышением температуры. Коэффициент кнудсеновской диффузии находим, используя (2.43), (2.44) и условие $\lambda = l$:

$$D_i^k = \frac{l}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}. \quad (2.46)$$

В полидисперсных средах при оценке числа Кнудсена используют эффективный диаметр капилляра, определяемый соотношением $\langle d_n \rangle = 4P/S_v$.

В табл. 2.1 приведена в качестве примера значения длины свободного пробега молекулы $\langle \lambda \rangle$ для некоторых газов при $T_{ст}=293$ К и $P_{ст}=0,101$ МПа. Числа Кнудсена определены для пористого стекла «Викор» с диаметром пор $\langle d_n \rangle \approx 0,5 \cdot 10^{-8}$ м.

Плотность потока вещества, отнесенного на единицу площади пористой мембраны, при свободномолекулярном течении также может быть описана уравнением Фика

$$J_i^k = -\bar{D}_i^k \nabla C_i = -\bar{D}_i^k (RT)^{-1} \nabla p_i. \quad (2.47)$$

Величина \bar{D}_i^k , называемая коэффициентом стесненной кнудсеновской диффузии, должна учитывать особенности массопереноса в пористом теле, а именно пористость Π_s , меняющуюся геометрическую форму и извилистость каналов, наличие глухих пор:

$$\bar{D}_i^k = D_i^k \frac{\Pi_s}{\xi_i \xi_\phi} = D_i^k \frac{\Pi_s}{\xi^k} \quad (2.48)$$

Величины ξ_i и ξ_ϕ замедляют диффузионный процесс за счет извилистости и периодического сужения капилляров, их произведение имеет смысл коэффициента сопротивления кнудсеновской диффузии ξ^k . Для мембран корпускулярной структуры, созданной из сферических частиц, может быть использовано соотношение [14]:

$$\xi_i = (\langle l \rangle / \delta_m)^2 = [1 + 0,274(1 - \Pi_s)]^2$$

Величину ξ_ϕ и, следовательно, коэффициент сопротивления диффузии ξ^k надежнее всего находят экспериментально, в частности для стекла «Викор» пористостью $\Pi_s = 0,3$ при $d_\Pi \approx 0,5 \times 10^{-8}$ м $\xi^k_D = 5,9$ [10]; отсюда следует, что $(\langle l \rangle / \delta_m) \approx 1,2$, $\xi_\phi = 4,2$.

Экспериментальные значения ξ^k , соответствующие эффузионному переносу, приведены в [9]; там же изложен метод расчета коэффициента сопротивления диффузии в пористых системах, образованных из частиц правильной формы. Следует обратить внимание на то, что коэффициент извилистости ξ_i может меняться в широких пределах [9, 11].

На рис. 2.4 показан вид функции $\xi_i \sim \xi(\langle l_\Pi \rangle / 2 \langle d_\Pi \rangle)$ для кнудсеновской диффузии в пористых стеклах [11]. Из рисунка

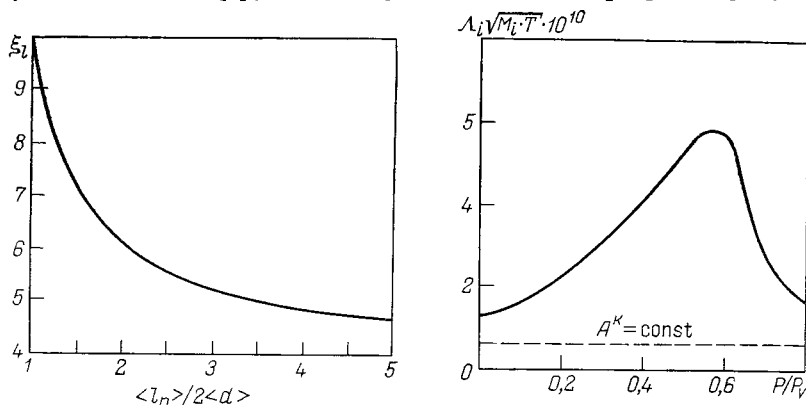


Рис. 2.4. Влияние извилистости пор на коэффициент стесненной диффузии в пористых стеклах [11]

Рис. 2.5. Зависимость комплекса $\Lambda_i \sqrt{M_i T} \cdot 10^{10}$ (где Λ — проницаемость) от приведенного давления P/P_v при проницании *n*-бутана через пористое стекло Викор [3]:

$t = 0^\circ \text{C}$; размерность комплекса $[\text{моль}^{1/2} \text{кг}^{1/2} \text{ К}^{1/2} \cdot \text{м}^{-1} \text{с}^{-1} \text{Па}^{-1}]$

видно, что влияние извилистости наиболее существенно в мембранах с порами малой длины.

Учитывая соотношения (2.46+2.48), представим коэффициент стесненной диффузии и плотность потока вещества в виде соответствующих уравнений:

$$\bar{D}_i^k = \frac{8}{3} \frac{\pi_s^2}{S_V \xi^k} \left(\frac{2RT}{\pi M_1} \right)^{0,5} \quad (2.49)$$

$$J^k = - \left[\frac{8}{3} \frac{\pi_s^2}{\xi^k S_V} \left(\frac{2}{\pi R T M_1} \right)^{0,5} \right] \nabla p_i \quad (2.50)$$

Подставив в последнее уравнение среднее значение градиента давления в мембране, окончательно получим

$$J_i^k = \frac{8}{3} \left[\frac{\pi_s^2}{S_V \xi^k} \sqrt{\frac{2}{\pi R T M_1}} \right] \frac{\nabla p_i}{\delta_m} \quad (2.51)$$

Используя выражения (2.42) и (2.51), найдем расчетное соотношение для проницаемости пористой мембраны при свободномолекулярном режиме течения в изотермических условиях:

$$\Lambda_i^k = \frac{8}{3} \left[\frac{\pi_s^2}{S_V \xi^k} \left(\frac{2}{\pi R T M_1} \right)^{0,5} \right] \quad (2.52)$$

Селективность разделения смеси в газодиффузионных мембранах будет определяться только диффузионным фактором:

$$\alpha_{ij}^k = \Lambda_i^k / \Lambda_j^k = (M_j / M_i)^{0,5}. \quad (2.53)$$

Таким образом, если в пористой мембране удастся организовать режим свободномолекулярного течения, проницаемость каждого компонента газовой смеси в изотермических условиях определяется структурными характеристиками мембраны, температурой и молекулярной массой газа и не зависит от давления. Разделительная способность является функцией только соотношения молекулярных масс и не зависит ни от свойств мембраны, ни от параметров процесса T и P . Из соотношения (2.52) следует, что для мембраны определенной структуры существует комплекс величин, сохраняющий постоянное значение при разделении любых смесей при любых значениях температуры и давления, если $K_p \gg 1$:

$$A^k = \Lambda_i^k (M_i T)^{0,5} = \frac{8}{3} \frac{\pi_s^2}{S_V \xi^k} \left(\frac{2}{\pi R} \right)^{0,5} = \text{const}. \quad (2.54)$$

В частности, для пористого стекла «Викор» ($\pi_s = 0,32$, $d_{\pi} = 5,8 \cdot 10^{-9}$ м, $\xi^k = 5,9$) получим, полагая размерность Λ моль/м с Па; $A^k = 0,58 \cdot 10^{-10}$. Правая часть соотношения (2.54) включает только характеристики поровой структуры мембраны и коэффициент эффузионного сопротивления, также зависящей от

геометрической формы и извилистости каналов, образующих поровую систему. Для прямого капилляра диаметром $d_{\Pi} = 4\Pi/S_v$, полагая $\xi^k=1$, $\Pi_s=1$, получим максимальное значение инвариантной величины:

$$A^k = \frac{2}{3} d_{\Pi} \left(\frac{2}{\pi R} \right) = 0,1844 d_{\Pi} \quad (2.55)$$

Сопоставляя соотношения (2.51), (2.52), (2.54), (2.55) и условие свободномолекулярного течения $\langle \lambda \rangle > \langle d_{\Pi} \rangle$, нетрудно заметить, что с ростом d_{Π} плотность эффузионного потока увеличивается до определенного предела ($Kn \geq 1$). В дальнейшем необходимо ограничить давление в напорном канале мембранного элемента.

2.4. ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОРИСТЫХ СОРБЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫХ МЕМБРАН

Экспериментально установлено, что закономерности эффузионного разделения соблюдаются достаточно строго лишь при $P \rightarrow 0$. Влияние давления на проницаемость паров через пористые мембраны показано на рис. 2.5, где использованы опытные данные по проницаемости бутана через пористое стекло «Викор» при 0°C [3]. Комплекс $\Lambda_i^k(M_i T)^{0,5}$ представлен как функция относительного давления $P/P_v(T)$, определяющего, согласно (2.27) и (2.28), адсорбционный потенциал. Интересно, что проницаемость заметно выше предсказанной теорией, даже в области, где заведомо обеспечен режим свободномолекулярного течения. При дальнейшем росте давления в порах мембраны проницаемость монотонно увеличивается, экспериментальная кривая имеет четко выраженный максимум и довольно крутую ниспадающую ветвь.

Для диоксида углерода при той же температуре 0°C наблюдается вторая сингулярная точка — минимум проницаемости в области, близкой к насыщению [3]. Следует отметить, что для CO_2 указанные параметры состояния довольно близки к критическим. Для низкомолекулярных соединений (H_2 , He , Ar , N_2 , O_2 , CH_4), критические температуры которых заметно ниже температуры разделения, проницаемость непрерывно возрастает с повышением давления в порах мембран [3]. Экспериментальный материал по проницаемости пористых мембран различной структуры достаточно ограничен, однако имеется обширная информация по массопроводности пористых тел при сушке и адсорбции [9, 14], при этом обнаруживаются подобные закономерности изменения кинетических коэффициентов.

При сопоставлении данных по проницаемости и сорбционно-му равновесию в пористых мембранах (рис. 2.3, 2.5) можно обнаружить, что общий вид функции $\Lambda_i^k(M_i T)^{0,5}$ и положение

сингулярных точек определяются прежде всего производной

$$\left(\frac{\partial P/P_V}{\partial \theta}\right)_T = \frac{1}{P_V} \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_T, \quad (2.56)$$

которая может быть получена из уравнения изотермы адсорбции (2.30) или (2.32).

В области малых относительных давлений P/P_V , согласно Лэнгмюру, идет заполнение монослоя $\theta < 1$, при этом производная, определяемая соотношением (2.56), возрастает. Максимум проницаемости в первом приближении соответствует условию заполнения монослоя $\theta \approx 1$. Далее, в области полимолекулярной адсорбции, производная $(\partial P/\partial \theta)_T$ убывает, что соответствует ниспадающей ветви проницаемости на рис. 2.5. В области высоких значений P/P_V , где происходит капиллярная конденсация, вновь наблюдается возрастание производной $(\partial P/\partial \theta)_T$ и связанный с этим подъем проницаемости, как это наблюдается для диоксида углерода.

Столь сложный характер изменения проницаемости нельзя объяснить лишь появлением потоков массы в объемной газовой фазе за счет концентрационной диффузии и фильтрационного переноса. Явная корреляция проницаемости и характеристик адсорбционного равновесия Ψ_i^a , K_i указывает на появление потока массы в сорбированной фазе.

2.4.1. Влияние поверхностной диффузии

Рассмотрим диффузионные процессы, осложненные появлением конденсированной фазы разделяемой смеси. В пористых сорбционно-диффузионных мембранах нельзя пренебречь энергией связи компонентов смеси с матрицей, характеризуемой энтальпией адсорбции ΔH^a и потенциалом Ψ^a . На поверхности пор мембран возникает адсорбированный слой, который, согласно потенциальной теории [1, 2] можно рассматривать как конденсированную фазу в поле сил, определяемых адсорбционным и капиллярным потенциалами. Допуская локальное равновесие между объемной и сорбированной фазами для каждого сечения капилляра, можно считать, что в сорбированной пленке вдоль оси z существует градиент концентрации, обусловленный неравномерностью состава в объемной газовой фазе. Миграцию компонентов смеси вследствие градиента концентрации в пленке принято называть поверхностной диффузией.

Плотность поверхностного потока компонента, отнесенная к сечению капилляра, определяется уравнением Фика

$$J_1^s = -D_{12}^s S_V \delta^a \frac{dC_1}{dz} \quad (2.57)$$

$$J_1^s = -D_{12}^s S_V \frac{dC_1^s}{dz}, \quad (2.58)$$

где D_{s12}^s — коэффициент поверхностной диффузии; S_V — отношение площади поверхности к объему капилляра, (для пористых тел S_V — площадь поверхности пор в единице объема тела); δ^a — толщина адсорбированного слоя; C_1^s — поверхностная концентрация, определяемая как $C_1^s = C_1 \delta^a$.

Далее, используя уравнение (2.30), представим плотность поверхностного потока как функцию градиента парциального давления:

$$J_1^s = - \bar{D}_{12}^s S_V C_1^s \left(\frac{\partial \theta}{\partial p_1} \right)_T \frac{dp_1}{dz}, \quad (2.59)$$

где C_1^{s*} — поверхностная концентрация, соответствующая плотному монослою $\theta=1$; θ — степень заполнения поверхности. Производная $(\partial \theta / \partial p_1)_T$ характеризует концентрационную зависимость изотермы адсорбции. Если соблюдается закон Генри, эта величина постоянна и равна константе равновесия. Анализ соотношения (2.59) показывает, что поверхностный поток зависит не только от коэффициентов диффузии в сорбированной фазе, но и от локальных условий сорбционного равновесия.

Плотность поверхностного потока, отнесенная к внешней поверхности мембраны, определяется соотношением, аналогичным (2.47):

$$J_i^s = - \frac{D_i^s S_V}{\xi_i} \left(\frac{dC_i^s}{dz} \right) = - \bar{D}_i^s (RT)^{-1} \frac{dp_i}{dz}, \quad (2.60)$$

где \bar{D}_i^s — коэффициент стесненной поверхностной диффузии, рассчитываемый по уравнению

$$\bar{D}_i^s = D_i^s \frac{S_V C_i^{s*} RT}{\xi_i} \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial p_i} \right)_T, \quad (2.61)$$

что следует из сопоставления соотношений (2.59) и (2.61).

Суммарный поток компонента в пористой матрице за счет эффузии и поверхностной диффузии равен

$$J_i = J_i^k + J_i^s = - \frac{\bar{D}_i^k + \bar{D}_i^s}{RT} \frac{dp_i}{dz}. \quad (2.62)$$

Используя среднее значение градиента давления и подставляя значения \bar{D}_i^k и \bar{D}_i^s из уравнений (2.49) и (2.61), получим расчетное соотношение для проницаемости пористых сорбционно-диффузионных мембран

$$\Lambda_i = \frac{8}{3} \left[\frac{\pi^2}{S_V \xi_i^k} \left(\frac{2}{\pi RT M_i} \right)^{0.5} + D_i^s \left[\frac{S_V C_i^{s*}}{\xi_i} \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial p_i} \right)_T \right] \right]. \quad (2.63)$$

Представив левую часть этого уравнения в виде уже знакомого комплекса $\Lambda_i (M_i T)^{0.5}$, получим

$$\Lambda_i (M_i T)^{0.5} = A^k + D_i^s (M_i T)^{0.5} \left[\frac{S_V C_i^{s*}}{\xi_i} \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial p_i} \right)_T \right]. \quad (2.64)$$

Правая часть этого уравнения содержит константу A^k , составленную из структурных характеристик пористой мембраны и комплекса величин, определяющих поверхностную миграцию частиц.

При расчете проницаемости пористых мембран с хорошо изученной структурой основную трудность представляет оценка подвижности молекул в адсорбированном слое, которая в общем случае также зависит от температуры процесса, степени заполнения адсорбционного слоя и сорбции других компонентов. На основе обобщения опытных данных по проницаемости пористого стекла «Викор» предложена следующая корреляция [3]:

$$\Lambda_i (M_i T)^{0.5} = A^k + B T \exp (\Delta / T). \quad (2.65)$$

Вторые члены правой части уравнения (2.64) и (2.65) тождественны, величина Δ пропорциональна разности энтальпии адсорбции и энергии активации поверхностной диффузии и в первом приближении хорошо аппроксимируется линейной функцией комплекса критических параметров чистого вещества:

$$\Delta \approx 90 + 0,19 (\sqrt{T_c} V_c)$$

Исходя из качественных представлений об энергетике взаимодействия частицы газа с силовым полем на поверхности поры, получено [17] расчетное соотношение

$$\Lambda_i \sqrt{M_i T} = \frac{D_i^k \sqrt{M_i}}{R T} \left[\left(1 + \frac{\beta \epsilon_i^*}{k_B T} \right)^{-1} + \alpha \left\{ \exp \left(\frac{\epsilon_i^*}{k_B T} \right) - 1 \right\} \right], \quad (2.66)$$

где k — константа Больцмана; \bar{D}_i^k — коэффициент стесненной кнудсеновской диффузии, определяемый уравнением (2.48); ϵ_i^* — эффективный энергетический параметр, характеризующий взаимодействие частицы газа в адсорбированном слое; α и β — константы, учитывающие взаимное влияние свободномолекулярного и поверхностного течений в порах мембраны.

Величина α в первом приближении определяется отношением квадратов длин свободного пробега молекул в сорбированном слое и объемной газовой фазе и по существу представляет собой коэффициент стесненной поверхностной диффузии в безразмерной форме, когда единицей измерения служит величина \bar{D}_i^k . Константа β корректирует длину свободного пробега молекулы в газовой фазе при наличии потенциала адсорбционных сил

$$\langle \lambda \rangle = \langle \lambda_0 \rangle \left(1 + \frac{\beta \epsilon_i^*}{k_B T} \right)^{-1},$$

где $\langle \lambda_0 \rangle$ — длина свободного пробега молекулы при $T \rightarrow \infty$, т.е. в условиях, исключающих адсорбцию.

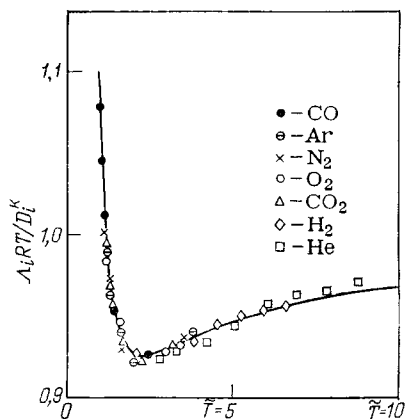
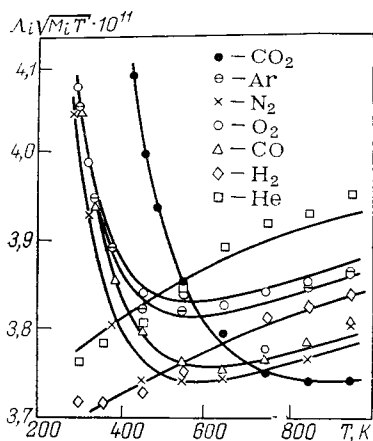


Рис. 2.6. Зависимость проницаемости различных газов через пористое стекло Викор от температуры [17]:
кривые — результаты расчета; точки — экспериментальные данные; размерность комплекса — как на рис. 2.5

Рис. 2.7. Обобщенная зависимость проницаемости различных газов через пористое стекло Викор [18]:
кривая — расчет по уравнению (2.67)

На рис. 2.6 представлены результаты экспериментальных исследований проницаемости чистых газов через пористое стекло «Викор» [17], а в табл. 2.2 приведены некоторые параметры, входящие в уравнение (2.66). Видно, что температурная зависимость комплекса $\Lambda_i \sqrt{M_i T}$ для газов, исключая водород и гелий, имеет четко выраженный минимум, который определяется противоположным воздействием температуры на газовую диффузию и поверхностное течение. Ниспадающая ветвь кривой соответствует области, где доминирует перенос в поверхностном слое. При высоких температурах преобладает влияние газовой диффузии и наблюдается рост величины $\Lambda_i \sqrt{M_i T}$. Для гелия и водорода исследованная область температур находится выше минимального значения температуры, эффект поверхностного течения здесь невелик. Применение методов подобия позволило преобразовать уравнение (2.66) к безразмерному виду [18]:

$$\Lambda_i RT / \bar{D}_i^K = (1 + \beta/\tilde{T})^{-1} + \alpha[\exp \tilde{T}^{-1} - 1], \quad (2.67)$$

где $\tilde{T} = k_B T / \epsilon^*$ — безразмерная температура.

Обработка экспериментальных данных [17], представленных на рис. 2.6, позволила получить обобщенную кривую (рис. 2.7), удовлетворительно описанную уравнением (2.67) при $\alpha = 0,246$, $\beta = 0,606$. Минимум обобщенной функции при T_{\min} позволяет вычислить эффективный энергетический параметр ϵ^* , если известно значение температуры T_{\min} , соответствующее минимальному значению комплекса $\Lambda_i \sqrt{M_i T}$ (см. рис. 2.6). Найдено [18],

Таблица 2.2. Параметры сорбционно-диффузионного переноса в пористом стекле «Викор» [17] для различных газов

Параметры	He	H ₂	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
M, г/моль	4,0	2,0	28,0	28,0	32,0	39,9	44,0
ε/k _Б , К	10,2	37,0	91,5	110	88,0	124	190
ε*/k _Б , К	108	142	253	266	247	249	390
$10^{11} \bar{D}_i^k R^{-1} \sqrt{\frac{M_i}{T}}$, моль ^{1/2} кг ^{1/2} к ^{1/2}	4,07	4,01	4,04	4,06	4,14	4,12	4,04
с · м · Па							

что T_{\min} можно связать с энергетическим параметром ε_{ii} парного потенциала межмолекулярного взаимодействия или критической температурой:

$$T_{\min} = \tilde{T}_{\min} \varepsilon^* / k_B \approx 5,22 \varepsilon_{ii} / k_B \approx 4,02 T_c. \quad (2.68)$$

Таким образом, расчет проницаемости пористых сорбционно-диффузионных мембран по уравнениям (2.66) или (2.67) сводится к расчету коэффициента стесненной кнудсеновской диффузии по уравнению (2.48) и эффективного энергетического параметра ε^* по условиям (2.68).

Для оценки коэффициента самодиффузии молекул в сорбированной фазе также могут быть использованы опытные значения коэффициента внутреннего массопереноса при адсорбции в области малых значений P/P_V , где исключается влияние капиллярного переноса и объемной диффузии [1, 14, 19].

2.4.2. Влияние концентрационной диффузии и фильтрационного переноса

В каналах пористой мембраны при $K_p < 1$ возникают потоки компонента вследствие концентрационной диффузии, а также массовые потоки в результате фильтрационного переноса и скольжения.

Поток, возникающий в объемной газовой фазе под действием градиента концентрации, определяется в случае разделения бинарной смеси по уравнениям, аналогичным (2.47) и (2.60):

$$J_1 = -D_{12} \frac{p_s}{RT \xi^A} \nabla p_i, \quad (2.69)$$

где D_{12} — коэффициент взаимной диффузии в газовой фазе; ξ^A — коэффициент сопротивления диффузии. В переходной зоне ($0,1 < K_p < 1$) вместо D_{12} используют эффективный коэффициент диффузии, вычисляемый по соотношению [6]

$$D_1^e = [D_{12}^{-1} + (D_1^k)^{-1}]^{-1}.$$

Поскольку в пористых мембранах обычно существует градиент общего давления, при $K_p \ll 1$ возникает фильтрационный по-

ток газовой фазы, определяемый при ламинарном течении по уравнению Козени — Кармана

$$J_i^\Phi = \frac{a \Pi_s^3 \rho_i}{\xi^\Phi S_V^2 \mu M_i} \frac{\Delta P}{l}, \quad (2.70)$$

где a — геометрическая постоянная Кармана, равная для круглого, квадратного и треугольного сечений соответственно 0,5; 0,5619; 0,5974; ξ^Φ — коэффициент сопротивления фильтрационному переносу, учитывающий извилистость и периодическое изменение сечения каналов в пористой мембране; определяется аналогично ξ^d [9].

Капиллярный перенос, столь существенный в процессах сушки, в мембранах не оказывает заметного влияния, поскольку в изотермических условиях при изотропной поровой структуре градиент капиллярного потенциала Ψ^k , определяемый уравнением (2.41), равен нулю, однако капиллярная конденсация сужает сечение пор, снижает свободное сечение для газового потока, что приводит к падению проницаемости мембран. При больших значениях относительного давления P/P_v возникает фильтрационный перенос жидкой фазы под действием общего градиента давления, вычисляемый также по уравнению Козени — Кармана. Поскольку $\rho_{ж} \gg \rho_g$, проницаемость пористых мембран резко возрастает, как это отмечено для диоксида углерода и других веществ при проведении процесса вблизи линии насыщения [3].

Процессы разделения в мембранах как правило изотермичны, поэтому термодиффузионный поток и массовый поток за счет теплового скольжения исключаются. Давление в напорном канале мембранного элемента ограничено условием $Kn > 1$, поэтому градиенты давления обычно невелики, следовательно, бародиффузионный поток и гидродинамическое скольжение [9] также несущественны.

Основные виды переноса, учитываемые при расчете проницаемости пористых мембран (концентрационная и кнудсеновская диффузии в газовой фазе, поверхностное течение в адсорбированной пленке и фильтрационный перенос в газовой фазе) обычно считают в первом приближении независимыми и вычисляют по среднему значению градиента давления и при среднем значении давления и состава газовой смеси. Это вносит ошибку, однако интегрирование дифференциального уравнения конвективной диффузии в гетерофазной системе, при учете всех механизмов переноса практически невозможно. Таким образом, проницаемость пористой мембраны вычисляется по уравнению:

$$\Lambda_i = \frac{D_i^g \Pi_s}{RT \xi^d} + D_i^s \frac{S_V C_i^{s*}}{\xi_l} \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial P_i} \right)_T + \frac{a \Pi_s^3 \rho_i}{S_V^2 \xi^\Phi \mu M_i}, \quad (2.71)$$

в котором первый член учитывает диффузионный поток в газовой фазе, второй — поверхностное течение в адсорбированной

пленке и третий — фильтрационный перенос в газовой фазе. Следует однако помнить, что концентрационная диффузия и фильтрационный перенос, увеличивая проницаемость, не способствуют процессу разделения, снижая фактор разделения α_{ij} . Влияние этих механизмов переноса можно уменьшить, если обеспечить условие свободно-молекулярного течения $Kn > 1$ определенным выбором режима разделения, а именно ограничивая давление и повышая температуру.

Повышение общей пористости всегда сказывается благотворно, увеличивая проницаемость. Функция распределения пор $f_V(r)$ оказывает определяющее влияние на массоперенос — предпочтительнее однородные изотропные структуры с функцией распределения пор, приближающейся по виду к дельта-функции, причем чем выше температура процесса, тем дальше смещается желаемый максимум $f_V(r)$ в область больших радиусов пор, тем выше проницаемость и плотность потока при том же давлении.

2.4.3. Анализ селективности процесса

Эксплуатация пористых мембран при повышенных температурах снижает поверхностный поток и может благотворно сказаться на процессах разделения, если фактор разделения максимален при свободномолекулярном режиме течения [см. уравнение (2.53)]. Влияние поверхностного потока на процесс разделения определяется избирательностью сорбционного процесса, и, как показано выше, в основном противоположно эффекту разделения за счет эффузии. При сорбции газа поверхностная концентрация C^s компонентов с большей молекулярной массой заметно больше, что влечет уменьшение α_{ij}^K и даже изменение результата процесса: состав проникшего потока обогащается газами с большей молекулярной массой. По-существу, практически почти всегда имеют дело с сорбционно-диффузионными мембранами, поскольку даже для гелия ($T_c \ll T$) доля поверхностного потока, по данным [3], достигает 13—25%. Газодиффузионный механизм переноса в пористых мембранах является определяющим для легких газов при низких давлениях $P/P_v \ll 1$ и высоких температурах $T \gg T_c$. Разделение смесей паров углеводородов и других веществ с большой молекулярной массой всегда сопряжено с поверхностными явлениями, вклад которых в общий перенос массы соизмерим с диффузионным [3, 16].

Селективность процесса разделения бинарной смеси в пористых сорбционно-диффузионных мембранах, определяемую в первом приближении идеальным фактором разделения, можно исследовать на основе уравнения проницаемости (2.63) с привлечением соотношений (2.38), (2.53), (2.66) и (2.68), связывающих феноменологические характеристики D_i^K , D_i^s и α_{ij}^c с молекулярными параметрами газов (M_i , σ_{ii}^* , ϵ_{ii}^*). Очевидно, увеличение молекулярных размеров и параметров парного

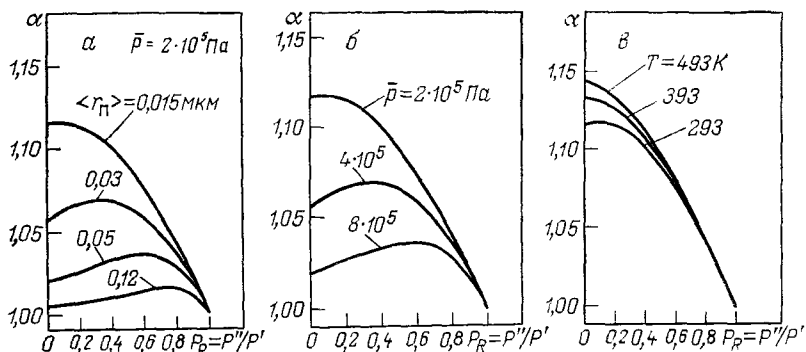


Рис. 2.8. Фактор разделения газов в пористых мембранах при различных значениях эффективного радиуса (а), среднего давления $[\bar{P} = (P' + P'')/2]$ газа в мембранах (б) и температуры процесса (в) [20]

межмолекулярного потенциала ϵ_{ii}^* и σ_{ii}^* одного из компонентов при отсутствии специфических видов взаимодействия этого газа с матрицей мембраны приводит к возникновению двух факторов, оказывающих противоположное влияние на селективность: газодиффузионное разделение падает, сорбционное разделение за счет поверхностной диффузии растет.

Влияние концентрационной диффузии и фильтрационного переноса на селективность процесса разделения газовых смесей в пористых мембранах исследовалось в работе [20]. На рис. 2.8 приведены результаты расчетов фактора разделения α_{ij} , как функции отношения давлений в дренажном и напорном каналах, для смесей N_2 и CO_2 при различных значениях эффективного радиуса пор, среднего давления газа в мембране и температуры процесса. Видно, что селективность процесса максимальна при малых размерах пор и низком среднем давлении в мембранах, т. е. в условиях, исключающих концентрационную диффузию и фильтрационный перенос и соответствующих свободномолекулярному течению газа в порах мембраны:

$$\lim \alpha_{12} \rightarrow \sqrt{M_2/M_1} \text{ при } \bar{P} \rightarrow 0, P_R = P''/P' \rightarrow 0, Kn \gg 1.$$

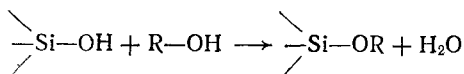
В мембранах с более крупными порами с ростом среднего давления селективность процесса значительно ниже предельной, причем наблюдается максимум селективности, смещающийся с ростом $\langle r_{п} \rangle$ и \bar{P} в сторону больших значений P_R . Эти явления вполне объяснимы влиянием концентрационной диффузии, фильтрационного переноса, а также поверхностной диффузии [см. уравнения (2.69) — (2.71)]. Смещение максимума α_{ij} при фиксированном значении среднего давления в мембране определяется снижением давления в напорном канале и, следовательно, изменением механизма переноса в прилегающей области пористой мембраны.

Таблица 2.3. Коэффициенты проницаемости и фактор разделения для мембраны «Nuclepore» с эффективным диаметром пор $\langle d \rangle = 0,03$ мкм [17]

Газ	$\Lambda_i \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см} \cdot \text{Hg}}$	$\frac{\partial \Lambda_i}{\partial P} \cdot 10^{10}$	$\alpha_{iN_2}^K = \sqrt{\frac{M_{N_2}}{M_i}}$	$\alpha_{iN_2} = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_{N_2}}$
H ₂	1,153	1,503	3,742	3,706
N ₂	0,311	0,559	1	1
O ₂	0,306	0,539	0,935	0,984
CO ₂	0,642	0,623	0,797	0,778

Повышение температуры процесса приводит к росту селективности как за счет снижения поверхностных течений, связанных с сорбцией, так и вследствие роста средней длины свободного пробега молекул. В пористых мембранах с полидисперсной структурой это означает, что в большей части пор реализуется свободномолекулярное течение.

В табл. 2.3 в качестве примера приведены значения коэффициента проницаемости и фактора разделения для пористой мембраны («Nuclepore») с эффективным диаметром пор $\langle d_p \rangle = 0,03$ мкм [20]. Селективностью процесса разделения в пористых мембранах можно управлять не только изменением поровой структуры и режимных параметров процесса P и T . В работе [21] исследована проницаемость селективность пористых стекол с модифицированной поверхностью пор. Изменение состояния поверхности проводили этерификацией силанольных групп спиртами (метанолом, этанолом и 1-пропанолом):



Модификация поверхности приводила к различному изменению константы Генри и коэффициента поверхностной диффузии для полярных и неполярных газов, в результате существенно изменялась проницаемость и фактор разделения. На рис. 2.9 показан характер изменения коэффициента проницаемости диоксида углерода, пропана, дифторхлорметана CHClF₂ (R-22) и 1,2-дихлортetraфторэтана C₂Cl₂F₄ (R-114) при полной модификации поверхности пористого стекла спиртами ($n = 1-3$). Исходное состояние поверхности пористой мембраны ($n=0$) принято считать гидрофильным. Селективность процесса извлечения CO₂ и C₃H₈ из смеси с фреонами существенно улучшается в мембранах с модифицированной поверхностью.

2.5. КОЭФФИЦИЕНТ УСКОРЕНИЯ И СТЕПЕНЬ СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА

В гл. 1 уже обращалось внимание на сопряженный характер процессов переноса массы в пористых сорбционно-диффузион-

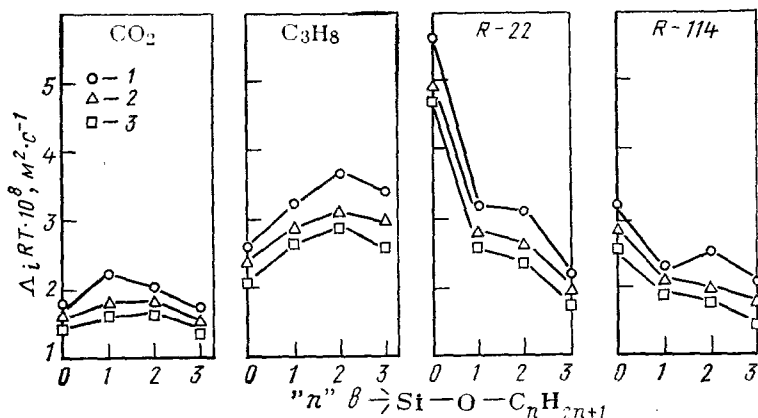


Рис. 2.9. Проницаемость газов через пористое стекло с модифицированной поверхностью пор [21]:

1 — 308 К; 2 — 318 К; 3 — 328 К

ных мембранах, где имеет место векторное сопряжение процессов кнудсеновской и поверхностной диффузии, а также векторно-скалярное сопряжение процессов сорбции и диффузии. Будем считать скорость процессов адсорбции мгновенной и потому состояния газовой и сорбированной фаз локально-равновесными в любом сечении мембраны. Сопряжение 2-х векторных процессов диффузии через сорбцию приводит, как было показано выше, к изменению проницаемости пористых мембран.

Ранее было получено уравнение (1.18) для коэффициента ускорения массопереноса, при этом предполагалось, что результирующий поток при сопряжении I_i^* и независимый поток I_i сравниваются при одинаковой движущей силе X , равной разности химических потенциалов газа в напорном и дренажном каналах. Если использовать допущение о локальном равновесии фаз и выразить движущую силу поверхностной диффузии через состояние газовой фазы, то очевидно $X^s = X^k$. Тогда коэффициент ускорения окажется функцией степени сопряжения κ и феноменологической стехиометрии Z (см. уравнения (1.11)):

$$\Phi_i = I_i/I_i^k = (1 - \kappa^2) + \kappa[(1 - \kappa^2)Z]^{-1}. \quad (2.72)$$

С другой стороны, используя модельные представления о переносе массы, были получены выражения для потоков I_i и I_i^k в виде соотношений (2.47), (2.51), (2.62). В таком случае коэффициент ускорения равен

$$\Phi_i = \Delta_i/\Delta_i^k = 1 + \bar{D}_i^s/\bar{D}_i^k. \quad (2.73)$$

Используя уравнения (2.48) и (2.61), получим:

$$\Phi_i = 1 + \frac{D_i^s}{D_i^k} \frac{S_V}{\Pi_s} \frac{\xi^k}{\xi^s} C_i^s \cdot RT \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \quad (2.74)$$

или, полагая эффективный радиус пор $\langle r_n \rangle = 2\Pi_s/S_v$,

$$\Phi_i = 1 + 2 \frac{D_i^s}{D_i^k} (\langle r_n \rangle)^{-1} \frac{\xi^k}{\xi^s} C_i^s \cdot RT \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T. \quad (2.75)$$

Таким образом, коэффициент ускорения Φ_i определяется кинетическим фактором D_i^s/D_i^k , структурными характеристиками мембранной матрицы S_v/Π_s и связанным с этим отношением коэффициентов сопротивления переносу в газовой и адсорбированной фазах ξ^k/ξ^s , а также термодинамическим фактором

$$C_i^s \cdot RT \left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_T, \quad \text{характеризующим процесс сорбции и концентра-$$

цию сорбированной фазы. Корреляции между проницаемостью и изотермой сорбции были отмечены ранее, при анализе рис. 2.3 и 2.5.

Коэффициент ускорения массопереноса за счет поверхностной диффузии можно получить, используя обобщенное уравнение (2.66):

$$\Phi_i = \left(1 + \frac{\beta \varepsilon_i^*}{k_B T} \right)^{-1} + \alpha \left\{ \exp \left(\frac{\varepsilon_i^*}{k_B T} \right) - 1 \right\}. \quad (2.76)$$

Уравнения (2.74) и (2.75) удобны для анализа изменения проницаемости мембран различной структуры при различных давлениях газа в порах, соотношение (2.75) позволяет оценить влияние температуры и рода газа на относительную скорость массопереноса, определяемую величиной Φ_i . Уравнение (2.62) и, следовательно, соотношения (2.73)—(2.74) получены в предположении взаимной независимости потоков массы вследствие кнудсеновской и поверхностной диффузии, поэтому степень сопряжения $\kappa=0$. Соотношение поверхностного и газового потоков при $X^s=X^k$ определяется как

$$J_i^s/J_i^k = Z^2 = L_{ss}/L_{kk} = \bar{D}_i^s/\bar{D}_i^k.$$

Таким образом, вторые члены уравнений (2.73)—(2.75) представляют собой отношения коэффициентов проводимости собственно процессов поверхностной и кнудсеновской диффузии L_{ss} и L_{kk} , в этом случае коэффициент ускорения массопереноса в мембране есть функция только феноменологической стехиометрии $\Phi=1+Z^2$ (см. гл. I).

В уравнении (2.76) константы α и β учитывают взаимное влияние процессов кнудсеновской и поверхностной диффузии [17]; следовательно, это модель сопряженного процесса массопереноса. Степень сопряжения двух векторных процессов можно вычислить, приравнивая левые части уравнений (2.72) и

(2.76). Селективность процесса разделения, согласно (1.20) и (2.53), будет определяться как

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^k \frac{\Phi_i}{\Phi_j} = (M_j/M_i)^{0,5} \frac{\Phi_i}{\Phi_j},$$

где Φ_i и Φ_j — коэффициенты ускорения для разделяемых компонентов, вычисляемые по уравнениям (2.75) или (2.76).

Основные закономерности изменения селективности, показанные на рис. 2.8, определяются изменением отношения коэффициентов ускорения при варьировании режимных параметров процесса. Модификация поверхности пор [21] также приводит к направленному изменению коэффициентов ускорения Φ_i , повышая их для целевого компонента и снижая для балласта (см. рис. 2.9).

Реальный массоперенос в пористой мембране с полидисперсной структурой оказывается более сложным процессом, в котором сопряжены процессы переноса массы с различными механизмами, причем потоки разделяемых компонентов также взаимозависимы. Расчет процесса разделения в этих условиях весьма затруднен.

ГЛАВА 3

МАССОПЕРЕНОС В НЕПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ

3.1. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НЕПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ

Закономерности процессов проникания газов в непористых мембранах определяются прежде всего сплошностью матрицы мембраны (хотя бы в пределах тонкого поверхностного слоя). При бездефектном изготовлении такой мембраны полностью исключается фазовый перенос компонентов разделяемой газовой смеси; единственно возможным видом массопереноса становится диффузия растворенного вещества в довольно плотной среде вещества мембраны. Сплошная матрица может иметь жесткую кристаллическую или аморфную структуру, характерную для металлов и стекол, но чаще представляет собой эластичный полимерный каркас, который можно рассматривать как однородное аморфное или композиционно-неоднородное образование.

Формально переход от пористых мембран к непористым соответствует приближению эквивалентного размера пор к величинам молекулярного порядка, характеризующим вакансии —

микрополости в кристаллических и аморфных системах. Однако эти вакансии распределены в объеме мембран не жестко и однозначно, как в пористом теле. Под влиянием теплового движения элементов, образующих матрицу, происходит непрерывное перераспределение свободного объема. Очевидно, в подобных системах миграция проникающего вещества возможна в результате направленного движения молекул, ионов, а также молекулярных комплексов.

Скорость массопереноса, характеризуемая коэффициентами диффузии газов в конденсированных средах, невелика и обычно на несколько порядков меньше, чем в объемной газовой фазе или при свободномолекулярном течении. Поэтому для получения мембран удовлетворительной проницаемости стремятся уменьшить толщину плотного слоя, который принято называть селективным или диффузионным. Наиболее перспективны асимметричные и двухслойные мембраны, протяженность селективного слоя которых порядка 10^{-7} м. Механическая прочность и другие технологические свойства мембраны обеспечены пористым слоем подложки толщиной 30—500 мкм, диффузионное сопротивление которого незначительно.

В непористых мембранах из-за отсутствия пор в плотном слое резко сокращается количество вещества, адсорбированного поверхностью, решающую роль играет растворимость газов в матрице мембраны. Процесс идет по механизму абсорбции, который условно включает стадии поверхностной сорбции и последующего растворения газа; при этом возможна диссоциация молекулы газа или образование нового химического соединения. Таким образом, проникающее вещество и матрица мембраны образуют растворы, которые могут быть однофазными (в высокоэластичных полимерах) или гетерофазными (в полимерах композиционно-неоднородной структуры). Во втором случае необходимо различать дисперсную фазу и дисперсионную среду. В полимерах роль дисперсной фазы играют структурные образования, характеризующиеся периодичностью расположения макромолекул и большой плотностью упаковки. Обычно принимают, что проникающее вещество растворяется и мигрирует только в дисперсионной среде, обычно аморфной фазе, обладающей значительной долей свободного объема и большей подвижностью элементов полимерной матрицы. Мембраны, изготовленные из композиционных материалов с наполнителями или армирующими элементами, представляют собой многофазные системы.

Особенности структуры непористых мембран и прежде всего существование микрогетерофазной матрицы, оказывают существенное влияние на сорбционное равновесие и кинетику. Чем выше объемная доля дисперсной (непроницаемой) фазы, тем ниже коэффициенты диффузии и проницаемость мембраны, тем заметнее отклонение изотермы сорбции от линейного закона Генри. Кристаллиты и другие элементы, составляющие непро-

нищаемую дисперсную фазу, играют роль дополнительных сорбционных центров, фиксирующих часть растворенных газов. Используя формальную аналогию с гетерофазной структурой пористой мембраны, можно сравнить проникаемую аморфную фазу полимера с объемной газовой фазой в пористой мембране, а часть растворенных газов, фиксированных на поверхности дисперсной фазы — с пленкой адсорбата. При значительной растворимости газов и паров в полимере возможен пластифицирующий эффект вследствие экранизации и ослабления межмолекулярного взаимодействия между сегментами макромолекул; при этом заметно меняются плотность и надмолекулярная структура полимерной матрицы и ее проницаемость.

Таким образом, структурно-морфологические свойства мембраны, существенные для процесса разделения, в наиболее общей форме характеризуются долей непроницаемой дисперсной фазы и относительным свободным объемом в аморфной фазе. Предельные случаи соответствуют кристаллической структуре и высокоэластичному состоянию полимеров при температуре выше температуры стеклования.

3.2. РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФфуЗИЯ ГАЗОВ

3.2.1. Коэффициент растворимости и селективность сорбционного процесса

При анализе массопереноса в непористых мембранах целесообразно использовать закон распределения вещества между фазами, выражая состав через мольную концентрацию сорбированной фазы C_i и парциальное давление компонента p_i . Метод получения равновесных соотношений аналогичен изложенному в разд. 2.2 при выводе уравнения (2.3), при этом выражения для химических потенциалов следует записать в виде

$$\mu_i^c = \mu_{0i}^c(P_{ст}, T) + RT \ln RT + RT \ln \gamma_i^c C_i, \quad (3.1)$$

$$\mu_i = \mu_{0i}(P_{ст}, T) + RT \ln f_i = \mu_{0i}(P_{ст}, T) + RT \ln \gamma_i p_i, \quad (3.2)$$

где $\mu_{0i}(P_{ст}, T)$ и $\mu_{0i}^c(P_{ст}, T)$ — значения химического потенциала чистого вещества в объемной газовой и сорбированной фазах при температуре T и стандартном давлении $P_{ст}$, обычно принимаемом равным единице измерения давления; p_i и f_i — парциальное давление и летучесть этого вещества в газовой фазе; γ_i^c и γ_i — коэффициенты активности компонента в сорбированной и объемной газовой фазах. Уравнение изотермы сорбции и выражения для константы сорбционного равновесия и сорбционного потенциала определяются соотношениями

$$C_i = K_i^*(T) \cdot \gamma_i / \gamma_i^c \cdot p_i = \sigma_i(T, P, C_1, \dots, C_n) \cdot p_i, \quad (3.3)$$

$$K_i^*(T) = \exp[-\Psi_i^c(T, P_{ст})/RT] (RT)^{-1}, \quad (3.4)$$

$$\Psi_i^c(P_{ст}, T) = \mu_{0i}^c(P_{ст}, T) - \mu_{0i}(P_{ст}, T). \quad (3.5)$$

Значения K_i^* и Ψ_i^c не зависят от давления, поскольку всегда соответствуют стандартному значению $P_{ст}$. Величину σ_i приня-

то называть коэффициентом растворимости, который определяется уравнением

$$\sigma_i(T, P, C_1, \dots, C_n) = K_i^*(T) \gamma_i / \gamma_i^c. \quad (3.6)$$

Поскольку коэффициенты активности в общем случае зависят от температуры, давления и полного состава фаз, коэффициент растворимости также является функцией всех этих параметров.

Избирательность процесса вследствие различной растворимости компонентов можно оценить уравнением, аналогичным (2.7):

$$\alpha_{ij}^c = C_{ij} p_{ij} / (C_{ij} p_i) = K_{ij}^*(T) \gamma_{ij} (\gamma_{ij}^c)^{-1}, \quad (3.7)$$

где $\gamma_{ij} = \gamma_i / \gamma_j$ и $\gamma_{ij}^c = \gamma_i^c / \gamma_j^c$ — отношения коэффициентов активности компонентов в газовой и сорбированной фазах.

Температурную и барическую зависимости коэффициента растворимости можно проанализировать, используя дифференциальные соотношения раздела 2.2.2 для чистого газа

$$\sigma_i(T, P_{ст}) = \sigma_i(T_0, P_{ст}) \exp [-\Delta H_i^c(T, P_{ст}) / (RT)]; \quad (3.8)$$

$$\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P_{ст}) \gamma_i(T, P) \exp \left[- \int_{P_{ст}}^P \Delta v_i dP / (RT) \right].$$

При этом в качестве стандартного принято достаточно малое давление $P_{ст} = 1$ Па, что примерно соответствует состоянию идеального газа для объемной фазы ($\gamma_i(T, P_{ст}) \rightarrow 1$) и бесконечно разбавленного раствора для сорбированной фазы в матрице мембраны ($\gamma_i^c(T, P_{ст}) \rightarrow 1$). В таком случае

$$\int_{P_{ст}}^P \Delta \bar{v}_i dP \approx \bar{V}_{im}^\infty P,$$

где \bar{V}_{im}^∞ — парциальный мольный объем растворенного газа в матрице мембраны. В результате для анализа влияния давления на растворимость газа получено соотношение

$$\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P_{ст}) \gamma_i(T, P) \exp [-\bar{V}_{im}^\infty P / (RT)]. \quad (3.9)$$

Методы расчета коэффициента активности компонента в газовой фазе достаточно известны [1, 2]. Парциальный мольный объем растворенного газа при бесконечном разбавлении в матрице мембраны в первом приближении принят независимым от давления; порядок величины \bar{V}_{im}^∞ соответствует мольному объему жидкой фазы растворенного газа (30—50 см³/моль). Анализ показывает [2], что при умеренных давлениях (до 5 МПа) экспоненциальным множителем в уравнении (3.9) можно пренебречь.

Энтальпию растворения $\Delta H_i^c(\bar{T}, P_{ст})$ определяют по усредненному значению температуры при стандартном давлении $P_{ст}$ суммированием энтальпии поверхностной сорбции и энтальпии смешения при образовании раствора в матрице мембраны:

$$\Delta H_i^c(\bar{T}, P_{ст}) = \Delta H_i^s(\bar{T}, P_{ст}) + \Delta H_i^{см}(\bar{T}, P_{ст}). \quad (3.10)$$

Величина $\sigma_i(T_0, P_{ст})$ в уравнениях (3.8) есть постоянная, имеющая смысл коэффициента растворимости при условиях, когда экспонента стремится к единице; ее находят экстраполяцией опытных данных по растворимости.

Если растворимость газа невелика ($C_i \rightarrow 0$) и корректно рассматривать объемную и сорбированную фазы как идеальные системы ($\gamma_i \rightarrow 1$ и $\gamma_i^c \rightarrow 1$), то уравнение изотермы сорбции (3.3) преобразуется к виду

$$C_i = \sigma_i(T, P_{ст}) p_i, \quad (3.11)$$

а коэффициент растворимости является функцией только температуры.

Для анализа температурной зависимости растворимости различных газов в мембране установим связь между энтальпией растворения ΔH_i^c (3.8) и параметрами межмолекулярного взаимодействия газа элементов и матрицы мембраны.

Энтальпия растворения включает энтальпию адсорбции ΔH_i^a и энтальпию смещения $\Delta H_i^{см}$. Величину ΔH_i^a обычно оценивают энтальпией конденсации чистого газа; при использовании квазикристаллических моделей жидкости получено [1, 3] соотношение

$$\Delta H_i^a \approx \Delta H_i^{кд} \approx N_A \Phi_i \approx -N_A Z_{ii} \epsilon_{ii}^*, \quad (3.12)$$

где N_A — число Авогадро; Φ_i — энергия взаимодействия частицы в жидкости; Z_{ii} — координационное число, т. е. число ближайших соседей, с которыми взаимодействует частица вещества в чистой конденсированной среде. Парный потенциал межмолекулярного взаимодействия обычно характеризуют двумя молекулярными параметрами: ϵ_{ii}^* и σ_{ii}^* ; в частности, для потенциала Леннарда — Джонса

$$\Phi_{ii} = 4\epsilon_{ii}^* [(\sigma_{ii}^*/r)^{12} - (\sigma_{ii}^*/r)^6]. \quad (3.13)$$

Величины ϵ_{ii}^* и σ_{ii}^* табулированы для многих газов [2] или могут быть вычислены методом подобия по известным значениям критических параметров P_{ci} и T_{ci} и фактору ацентричности силового поля молекулы ω_i :

$$\sigma_{ii}^* (P_{ci}/T_{ci})^{1/3} = 2,3551 - 0,0874\omega_i; \quad (3.14)$$

$$(\epsilon_{ii}^*/k_B T_{ci}) = 0,7915 + 0,1693\omega_i, \quad (3.15)$$

где k_B — константа Больцмана.

Очевидно, величина $\Delta H_i^{кд}$ всегда отрицательна и незначительна для легких газов с низкой критической температурой. С ростом молекулярной массы и параметров σ_{ii} и ϵ_{ii}^* абсолютное значение $\Delta H_i^{кд}$ быстро возрастает.

Парциальную мольную энтальпию смещения также можно представить как функцию энергии взаимодействия молекул растворенного газа и элементов матрицы мембраны Φ_{im} :

$$\Delta H_i^{см} \sim x_m N_A \Phi_{im}, \quad (3.16)$$

где

$$\Phi_{im} = 0,5Z_{im}(\epsilon^*_{ii} + \epsilon^*_{mm} - 2\epsilon^*_{im}). \quad (3.17)$$

В уравнениях (3.16) и (3.17) x_m — мольная доля вещества матрицы мембраны; Z_{im} , ϵ^*_{im} и ϵ^*_{mm} — координационное число и параметры парного взаимодействия молекул газа и структурных элементов матрицы. Если взаимодействие в мембране, которая рассматривается как раствор, определяется только дисперсионными силами, величину Φ_{im} можно оценить [11] неравенством

$$\Phi_{im} \geq 0,5Z_{im}[(\epsilon^*_{ii})^{0,5} - (\epsilon^*_{mm})^{0,5}]^2. \quad (3.18)$$

При этом очевидно, что $\Phi_{im} > 0$ и $\Delta H_i^{см} > 0$.

Энтальпия растворения газа, с учетом уравнений (3.10), (3.12), (3.16) и (3.17) может быть выражена как функция параметров межмолекулярного взаимодействия

$$\Delta H_i^c = N_A[-Z_{ii}\epsilon^*_{ii} + x_m(0,5Z_{im})(\epsilon^*_{ii} + \epsilon^*_{mm} - 2\epsilon^*_{im})]. \quad (3.19)$$

Используя неравенство (3.18), получим, что энтальпия растворения в первом приближении определяется параметрами парного взаимодействия молекул газа и структурных элементов матрицы мембраны

$$\Delta H_i^c \approx N_A[-Z_{ii}\epsilon^*_{ii} + x_m(0,5Z_{im})[(\epsilon^*_{ii})^{0,5} - (\epsilon^*_{mm})^{0,5}]^2]. \quad (3.20)$$

Если энергетический эффект смещения незначителен ($\Phi_{im} \rightarrow 0$), то энтальпия растворения определяется процессом поверхностной сорбции и примерно равна

$$\Delta H_i^c \approx -N_A Z_{ii} \epsilon^*_{ii}. \quad (3.21)$$

Температурная зависимость коэффициента растворимости, определяемая, согласно (3.8), энтальпией растворения, усиливается с ростом молекулярной массы, размеров молекулы газа и энергетического параметра взаимодействия ϵ^*_{ii} .

Если в мембране возникает интенсивное взаимодействие между газом и матрицей под действием электростатических ориентационных сил (диполь-дипольное взаимодействие), причем $\epsilon_{im} \gg \epsilon^*_{ii}$ и $\epsilon_{im} \gg \epsilon_{mm}$, то энтальпия смещения $\Delta H_i^{см}$ отрицательна, что следует непосредственно из уравнений (3.16) и (3.17). В таких системах, согласно (3.19), резко возрастает энтальпия растворения и усиливается температурная зависимость коэффициента растворимости.

Полученные выше термодинамические уравнения сорбции и некоторые соотношения квазикристаллической модели раствора использованы далее при расчете и анализе проницаемости и селективности мембран.

3.2.2. Коэффициент диффузии растворенных газов в однородной мембране

Рассмотрим диффузионные процессы в гомогенных мембранных системах, представляющих собой растворы диффундирующих газов в неподвижном веществе мембранной матрицы.

Диффузионный поток каждого компонента определяется соотношением

$$J_i = C_i(v_i - u), \quad (3.22)$$

где $(v_i - u)$ — относительная линейная скорость частиц данного вида. В качестве скорости перемещения плоскости отсчета, называемой обычно характеристической скоростью u , принимают среднюю мольную скорость по условию

$$u = C^{-1} \sum_i C_i v_i, \quad (3.23)$$

где C_i и C — мольная концентрация растворенного газа и мольная плотность раствора.

Иногда удобнее использовать в качестве u скорость центра масс, среднюю объемную скорость или скорость частиц одного вида. Основные соотношения для пересчета линейных скоростей и диффузионных потоков в различных системах отсчета приведены в литературе [4, 5].

Диффузионный поток растворенного газа находят по уравнению (3.22), в котором скорость перемещения плоскости отсчета, определяемая по условию (3.23), в силу неподвижности вещества матрицы мембраны равна

$$u = C_i v_i / C. \quad (3.24)$$

Комбинируя уравнения (3.22), (3.24) и уравнение Фика

$$J_i^D = -D_{im}(dC_i/dz),$$

получают выражение для полного потока растворенного вещества относительно неподвижной системы отсчета, связанной с матрицей мембраны:

$$J_i = v_i C_i = J_i^D (1 - C_i / C).$$

Если растворимость газа невелика ($C_i \ll C$), то выравнивающим потоком $u C_i$ можно пренебречь и считать $J_i = J_i^D$.

Коэффициент диффузии растворенного газа в матрице мембраны определяют по уравнению

$$D_{im} = D_{im}^0 [1 + C_i (\partial \gamma_{im} / \partial C_i)], \quad (3.25)$$

где D_{im}^0 — парциальный коэффициент самодиффузии.

Если раствор можно рассматривать как идеальную систему, то $\gamma_{im} \rightarrow 1$ и $D_{im} \rightarrow D_{im}^0$.

Парциальный коэффициент самодиффузии D_{im}^0 характеризует тепловую подвижность частиц диффундирующего вещества в растворе. Величина D_{im}^0 является также функцией состава, хотя эта зависимость менее выражена, чем $D_{im}(C_i)$. Кроме того, коэффициенты D_{im}^0 и D_{im} зависят от молекулярных характеристик газа, природы и структуры матрицы мембраны, термодинамических параметров процесса T и P .

Имеются многочисленные эмпирические корреляции и модельные теории самодиффузии газов и других низкомолекулярных веществ в конденсированной фазе; выделим три модель-

ных подхода к этой проблеме: гидродинамический, активационный и концепцию свободного объема.

Согласно гидродинамической теории этот процесс можно рассматривать как миграцию сферической частицы радиусом r в среде вязкостью μ . Коэффициент диффузии определяется соотношением

$$D_{im}^0 = k_B T b_{im}, \quad (3.26)$$

где b_{im} — тепловая подвижность частицы в среде, связанная с радиусом частицы и вязкостью уравнением Стокса — Эйнштейна: $b_{im} = (6\pi\mu r)^{-1}$.

Активационная теория самодиффузии в плотных кристаллических и аморфных средах исходит из положения, что в кристаллической решетке вследствие теплового движения происходит непрерывное перераспределение дефектов структуры (вакансий). Движение вакансий эквивалентно миграции частиц. Перенос массы возможен при одновременном соблюдении двух условий: возникновении вакансии и достижении достаточно большой энергии колебаний частицы около положения равновесия. Если энергия колебаний велика или размеры частицы незначительны (водород, азот, углерод) возможна их миграция в междоузлиях решетки, что имеет место в металлических мембранах. В твердых растворах замещения движение частиц может происходить не только за счет вакансий, но и в результате обмена с соседними частицами. В матрицах аморфной структуры роль вакансий играют микрополости или «дырки».

Коэффициент самодиффузии пропорционален смещению $\langle \lambda \rangle$ и средней скорости частиц $\langle v \rangle$:

$$D_i^0 \approx \langle v \rangle \langle \lambda \rangle / 6. \quad (3.27)$$

Определяя среднюю скорость по длительности периода «соседней» жизни частицы в положении равновесия

$$\langle v \rangle \approx \langle \lambda \rangle / \langle \tau \rangle,$$

получим:

$$D_i^0 \approx \frac{1}{6} \langle \lambda \rangle^2 \langle \tau \rangle^{-1}. \quad (3.28)$$

Частота перескока $\langle \tau \rangle^{-1}$ пропорциональна произведению вероятностей двух одновременных событий: появления вакансии ($A_1 \exp[-\varepsilon_1/k_B T]$) и достижения частицей энергии, достаточной для перехода в новое положение равновесия ($\sim A_2 \exp[-\varepsilon_2/k_B T]$).

С учетом сказанного коэффициент самодиффузии можно представить в виде

$$D_i^0 = \frac{1}{6} \langle \lambda \rangle^2 A_1 A_2 \exp \left[-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{k_B T} \right], \quad (3.29)$$

где ε_1 и ε_2 — энергии активации процессов появления вакансии

и перехода частицы; A_1 и A_2 — коэффициенты в соответствующих выражениях для вероятности этих событий.

Практическая ценность последнего уравнения для расчета и анализа диффузии в матрицах мембран заключается в обосновании вида температурной зависимости коэффициентов самодиффузии

$$D^{0}_{im}(T) = D^{0}_{im}(T_0) \exp [-E^{a}_{im}/(RT)], \quad (3.30)$$

где $D^{0}_{im}(T_0)$ — постоянная для данной диффузионной среды (матрицы мембраны); E^{a}_{im} — энергия активации диффузии растворенного газа. Величина $D^{0}_{im}(T_0)$ имеет смысл коэффициента самодиффузии при условиях, когда экспонента в уравнении (3.30) стремится к единице, обычно $D^{0}_{im}(T_0)$ определяют экстраполяцией опытных данных по диффузии.

Энергия активации диффузии E^{a}_{im} является функцией свойств диффузанта и среды, положительно и обычно возрастает с увеличением размеров молекулы и параметров межмолекулярного потенциала ϵ_{ii}^* и σ_{ii}^* . Соотношения для расчета D^{0}_{im} и E^{a}_{im} через молекулярные характеристики диффузанта и свойства полимерной матрицы приведены во многих теоретических работах [6].

Для обоснования закономерностей диффузии в полимерных мембранах большое распространение получила концепция свободного объема, согласно которой процесс миграции не является активационным. Смещение частицы в определенном направлении полностью определяется вероятностью возникновения микрополости с объемом, превышающим некоторое критическое значение.

Рассматривая вероятности этого события как экспоненциальную функцию отношения критического (V_i^*) и свободного (V_f) объемов в полимере, можно подвижность частиц представить в виде

$$b_{im} = A \exp [-v_i^*/f],$$

где $v_i^* = V_i^*/V_m$ и $f = V_f/V_m$ — относительные значения критического и свободного объемов (V_m — удельный объем диффузионной среды). Тогда коэффициент самодиффузии, согласно (3.26), равен

$$D^{0}_{im} = k_B T A \exp [-v^*/f]. \quad (3.31)$$

В этом уравнении аргумент экспоненты несет всю информацию о природе диффузанта и матрицы мембраны, влиянии температуры, давления и состава раствора на скорость миграции частиц.

Для расчета и анализа удобнее исключить постоянную A , используя опорное состояние диффузионной среды, в качестве которого в полимерных мембранах чаще всего используют состояние полимерной матрицы при температуре стеклования [6, 7]:

$$D^{st}_{im} = k_B T A \exp [-v_i^*/f^{st}]. \quad (3.32)$$

Тогда выражение, связывающее коэффициент самодиффузии с долей свободного объема f при различных значениях температуры, давления и состава раствора примет вид:

$$\ln(D_{im}^0/D_{im}^{st}) = v_i^* [(f^{st})^{-1} - f^{-1}]. \quad (3.33)$$

Для оценки селективности процесса уравнение (3.31) целесообразно преобразовать к виду [6]:

$$\ln D_{im}^0 = \ln(k_B T A) - b_V \tilde{V}_i, \quad (3.34)$$

где \tilde{V}_i — мольный объем диффундирующих молекул газа (предполагается, что $V_i^* \sim b \tilde{V}_i$); b_V — постоянная, зависящая от доли свободного объема f и удельного объема диффузионной среды V_m :

$$b_V = b(f V_m)^{-1}. \quad (3.35)$$

Эмпирические корреляции для коэффициентов самодиффузии часто представляют в виде степенной функции

$$D_{im}^0 \sim \tilde{V}_i^{-n}. \quad (3.36)$$

Некоторые данные о значениях b_V и n для различных диффузионных сред приведены в литературе [6]. Мольный объем диффундирующих молекул газа равен

$$\tilde{V}_i \approx \frac{2}{3} \pi (\sigma_{ij}^*)^3 N_A, \quad (3.37)$$

где N_A — число Авогадро; σ_{ij}^* — силовой параметр парного потенциала Леннарда — Джонса [см. уравнение (3.13)].

Диффузионный фактор разделения в конденсированных средах можно оценить в форме соотношения коэффициентов диффузии растворенных газов (см. уравнение (3.25)):

$$\alpha_{ij}^R = \frac{D_{im}}{D_{jm}} \approx \frac{D_{im}^0}{D_{jm}^0} \frac{\left[1 + C_i \frac{\partial \gamma_{im}}{\partial C_i}\right]}{\left[1 + C_j \frac{\partial \gamma_{jm}}{\partial C_j}\right]}.$$

Ограничив анализ идеальными системами и на этом основании исключив термодинамическую составляющую диффузии, можно получить простое соотношение, качественно связывающее диффузионный фактор разделения с молекулярными характеристиками проникающих газов:

$$\alpha_{ij}^R = D_{im}/D_{jm} \approx (\tilde{V}_i/\tilde{V}_j)^{-n} \approx (\sigma_{ii}^*/\sigma_{jj}^*)^{-3n}. \quad (3.39)$$

Уравнение (3.39) получено с помощью соотношений (3.36) и (3.37), при этом предполагалось, что взаимодействие газа с матрицей мембраны неспецифично и описывается в первом приближении функцией типа парного потенциала Леннарда — Джонса (3.13). Если в мембране возможно специфическое взаимодействие одного из протекающих газов с элементами мат-

рицы (например, для полярных газов или при возникновении химической реакции) указанное соотношение для α_{ij}^A резко нарушается.

Можно, используя метод термодинамического подобия (уравнение 3.14), найти корреляцию диффузионного фактора разделения с критическими параметрами и фактором ацентричности силового поля молекул газа:

$$\alpha_{ij}^A = \left[\frac{(2,3551 - 0,0874 \omega_i)}{(2,3551 - 0,0874 \omega_j)} \right]^{-3n} (T_{Ci}/T_{Cj})^{-n} (P_{Ci}/P_{Cj})^n. \quad (3.40)$$

Нетрудно заметить, что наилучшими диффузионными характеристиками обладают газы с компактной неполярной молекулой и низкими значениями критической температуры. Подобный подход носит качественный характер и может быть использован лишь для предварительной оценки селективности мембранного процесса.

3.2.3. Сорбция и диффузия газов в неоднородных мембранах

Микрогетерофазная структура мембранной матрицы существенно изменяет закономерности сорбции и диффузии газов. Рассмотрим эти процессы в двухфазной модельной системе, состоящей из непроницаемой для газов дисперсной фазы и дисперсионной (обычно аморфной) среды, в которой происходит миграция растворенных газов.

Расчетные соотношения для коэффициентов диффузии получены на основе представлений об аналогии этих процессов в пористых и непористых двухфазных мембранах [6]. Дисперсная фаза в виде кристаллитов и других плотных структурных образований играет ту же роль, что непроницаемый скелет пористой мембраны — на межфазной поверхности возможна сорбция растворенного газа из дисперсионной среды; форма и распределение плотных включений в матрице оказывают влияние на скорость переноса массы.

Эффективный коэффициент диффузии растворенных газов в двухфазной матрице можно записать в виде соотношения, аналогичного уравнению (2.48):

$$\overline{D_{im}} = D_{im} (\xi_l \xi_\phi)^{-1}, \quad (3.41)$$

где D_{im} — коэффициент диффузии в дисперсионной среде; ξ_l — фактор усложнения диффузионного пути; ξ_ϕ — параметр ориентации, оценивающий снижение подвижности элементов проницаемой части матрицы в силовом поле кристаллитов и других плотных включений.

Величины ξ_l и ξ_ϕ являются функцией объемной доли дисперсной фазы $\varphi_{кр}$ [6]:

$$\xi_l \approx (1 - \varphi_{кр})^{-n}, \quad (3.42)$$

$$\xi_\phi = (1 - \varphi_{кр})^n \exp [Bf^{-1}\varphi_{кр}/(1 - \varphi_{кр})]. \quad (3.43)$$

В уравнении (3.43) f — объемная доля свободного объема аморфной фазы (дисперсионной среды); B — коэффициент, определяемый опытным путем.

Используя уравнения (3.42) и (3.43), соотношение (3.41) для эффективного коэффициента диффузии можно представить в виде:

$$\bar{D}_{im} = D_{im} \exp[-Bf^{-1}\varphi_{кр}/(1 - \varphi_{кр})]. \quad (3.44)$$

Если доля непроницаемой дисперсной фазы невелика, уравнения (3.43) и (3.44) можно упростить:

$$\xi_{\Phi} \approx 1 + \varphi_{кр}Bf^{-1}, \quad (3.45)$$

$$\bar{D}_{im} = D_{im}[1 - Bf^{-1}\varphi_{кр}]. \quad (3.46)$$

Из соотношений (3.45) и (3.46) следует, что по мере роста $\varphi_{кр}$ все большая часть растворенного вещества фиксируется дисперсной фазой и не участвует в массопереносе. Чем выше доля свободного объема в аморфной фазе, тем больше растворимость и диффузия газа в матрице. Для некоторых полимерных материалов значения $\varphi_{кр}$ и f приведены в литературе [6]; там же проанализированы особенности диффузии в других полимерных системах, в том числе при высоких значениях $\varphi_{кр}$. Ограничившись линейной областью изотермы сорбции, можно оценить коэффициент растворимости газа в двухфазной матрице мембраны по уравнению:

$$\sigma_i(\varphi_{кр}) = \sigma_i(\varphi_{кр} = 0)[1 - \varphi_{кр}], \quad (3.47)$$

где $\sigma_i(\varphi_{кр}=0)$ — коэффициент растворимости для аморфной части матрицы.

Для двухфазных мембранных матриц используют модель «двойной» сорбции, в которой объединены изотермы Генри и Ленгмюра:

$$C = \sigma^* P + C^* K^L P / (1 + K^L P), \quad (3.48)$$

где C — концентрация растворенного вещества в полимерной матрице; C^* — концентрация растворенного вещества, фиксированного на поверхности дисперсной фазы в условиях насыщения [аналог условия $\theta=1$ при адсорбции по Ленгмюру — см. уравнение (2.32)]; σ^* — коэффициент растворимости по закону Генри; K^L — константа адсорбционного равновесия по Ленгмюру. Первый и второй члены уравнения (3.48) характеризуют концентрацию соответственно подвижной и фиксированной части растворенного вещества.

В табл. 3.1 приведены параметры сорбции в уравнении (3.48) для полярного газа SO_2 в некоторых полимерах, а также коэффициенты проницаемости, диффузии и эффективной растворимости $\bar{\sigma} = C/P$ при температуре 25 °C.

Полимеры находятся в аморфно-кристаллическом состоянии, поскольку температура процесса ниже температур стеклования, однако разность $t^{st} - t$ в ряду полимеров значительно возрастает.

Таблица 3.1. Параметры сорбции, коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости SO_2 в полимерах [17]

Полимер	$t^{st},$ °C	$\sigma^G \cdot 10^9,$ МОЛЬ см ³ ·Па	$C^* \cdot 10^3,$ МОЛЬ см ³	$K^L,$ кПа ⁻¹	$\bar{\sigma} \cdot 10^8,$ МОЛЬ см ³ ·Па	$D \cdot 10^{10},$ см ² с	$A \cdot 10^{10},$ МОЛЬ см·с·Па
Полнамид-11	46	8,4	0,26	0,129	4,2	4	0,168
Поликарбонат	150	17,7	0,45	0,183	10,0	10	1,0
Поливинилтри- метилсилан	170	2,0	0,45	0,01	0,65	200	1,3
Полиимид	300	14,5	0,95	0,20	20,8	0,2	0,0416

тает, характеризуя степень удаления от высокоэластичного состояния.

Экспериментально установлено [17], что изотермы сорбции SO_2 в указанных полимерах нелинейны и удовлетворительно описаны формулой изотермы двойной сорбции. Сродство сорбата и полимера в процессах абсорбции и адсорбции характеризуется параметрами σ^G и K^L . Величины σ^G и K^L не имеют устойчивой корреляции с изменением разности $t^{st}-t$, однако большему сродству в процессе абсорбции соответствует большее сродство при адсорбции на поверхности дисперсной фазы в полимере. Чем ниже σ^G и K^L , тем выше подвижность молекул SO_2 в полимере, хотя концентрация растворенного газа при этом падает. Наименьшие значения σ^G , K^L и $\bar{\sigma}$ отмечены для поливинилтриметилсилана (ПВТМС). Высокие значения коэффициента проницаемости в этом полимере обеспечены за счет большей скорости диффузии SO_2 .

Параметр C^* , характеризующий концентрацию адсорбированного газа на поверхности дисперсной фазы в условиях насыщения, имеет четкую корреляцию с температурой процесса и степенью удаления полимера от высокоэластичного состояния. Чем выше температура процесса (для одного полимера), тем меньше параметр C^* . Аналогичная закономерность наблюдается в ряду полимеров при уменьшении разности $t^{st}-t$, т. е. по мере приближения стеклообразного полимера к точке фазового превращения в высокоэластичное состояние.

Концентрация C^* для мембраны из ПВТМС вполне сопоставима со значениями этого параметра для других полимеров, однако малое сродство (K^L) в процессе адсорбции SO_2 резко уменьшает долю растворенного газа, фиксированного на поверхности дисперсной фазы. Этим также можно объяснить высокую подвижность молекул SO_2 и, следовательно, большую проницаемость мембраны из ПВТМС по этому газу.

Таким образом, для двухфазных мембранных матриц с нелинейной изотермой сорбции желательны большие значения параметра σ^G , определяющего концентрацию подвижной части растворенного газа, и более низкие значения C^* и K^L , позволяющие оценить фиксированную часть растворенного газа. При

более строгом подходе необходимо учитывать все особенности массопереноса в двухфазной матрице мембраны, в том числе возможность сопряженного механизма переноса массы; если энергия связи растворенного газа и элементов матрицы велика, возможны пластификация и другие структурно-морфологические изменения в мембране.

3.3. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

3.3.1. Коэффициент проницаемости

Проницаемость непористых полимерных мембран зависит от растворимости и диффузии компонентов разделяемой газовой смеси в матрице мембраны. Найдем соотношения, связывающие коэффициент проницаемости и фактор разделения с константой растворимости и коэффициентом диффузии.

Для стационарного процесса в плоской мембране плотность потока проникающего компонента определится соотношением:

$$J_i = -D_{im}(dC_i/dz) = \Lambda_i(p_i' - p_i'')/\delta_m,$$

где δ_m — толщина селективного слоя мембран.

Отсюда, используя теорему о среднем значении функции, получим выражение для коэффициента проницаемости:

$$\Lambda_i = \frac{\int_{C''_i}^{C'_i} D_{im}(C) dC_i}{p'_i - p''_i} = \langle D_{im} \rangle \frac{C'_i - C''_i}{p'_i - p''_i}. \quad (3.49)$$

В уравнении (3.49) $\langle D_{im} \rangle$ — осредненное по концентрации значение коэффициента диффузии растворенного газа; C'_i и C''_i , p'_i и p''_i — концентрации и парциальные давления проникающего газа на границах селективного слоя мембраны.

Если пренебречь концентрационной зависимостью $D_{im}(C)$ и ограничиться линейной областью растворимости, уравнение (3.49) примет лаконичный вид:

$$\Lambda_i = D_{im} \sigma_i. \quad (3.50)$$

Селективность процесса в этих условиях определяется идеальным фактором разделения:

$$\alpha_{ij}^0 = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_j} = \frac{D_{im}}{D_{jm}} \frac{\sigma_i}{\sigma_j} = \alpha_{ij}^R \alpha_{ij}^C. \quad (3.51)$$

Таким образом, разделение смеси тем эффективнее, чем больше коэффициент сорбционного разделения α_{ij}^C и выше скорость диффузии i -го компонента в мембране.

В общем случае коэффициент проницаемости как интегральную кинетическую характеристику массопереноса в мембране находят по осредненным значениям $\langle D_{im} \rangle$ и $\langle \sigma_i \rangle$:

$$\Lambda_i = \langle D_{im} \rangle \langle \sigma_i \rangle, \quad (3.52)$$

где

$$\langle D_{lm} \rangle = (C_i' - C_i'')^{-1} \int_{C_i''}^{C_i'} D_{lm}(C) dC_i; \quad (3.53)$$

$$\langle \sigma_i \rangle = (C_i' - C_i'') / (p_i' - p_i'').$$

При вычислении интеграла в первом уравнении (3.53) можно использовать соотношение (3.25), если известна активность компонента как функция его концентрации в мембранной матрице. Значения концентрации C_i' и C_i'' на границах селективного слоя находят по соответствующим равновесным соотношениям, например (3.3).

Используя уравнения (3.46) и (3.47), можно получить выражения для коэффициента проницаемости двухфазной мембраны с малой долей дисперсной фазы [6]:

$$\Lambda_i(\varphi_{кр}) = \Lambda_i(\varphi_{кр} = 0) [1 - (1 + Bf^{-1})\varphi_{кр}], \quad (3.54)$$

где

$$\Lambda_i(\varphi_{кр} = 0) = D_{lm}(\varphi_{кр} = 0) \sigma_i(\varphi_{кр} = 0) -$$

коэффициент проницаемости аморфной фазы матрицы мембраны.

Затруднения возникают при расчете Λ двухслойных, особенно — асимметричных мембран. На рис. 3.1 показано распределение концентраций в двухслойной мембране, состоящей из селективного слоя толщиной δ_m , проницаемостью Λ_m и пористого слоя изотропной структуры с известными значениями δ_n и Λ_n . Для стационарных условий с учетом аддитивности сопротивлений массопереносу получили [8] соотношение для коэффициента проницаемости двухслойной мембраны:

$$\Lambda = \Lambda_m \Lambda_n (\delta_m + \delta_n) / (\Lambda_m \delta_n + \Lambda_n \delta_m).$$

Значения Λ_m находят по уравнениям (3.52) или (3.54), для расчета Λ_n необходимо информация о структурных характеристиках пористого слоя, при этом могут быть использованы, в зависимости от механизма массопереноса, соответствующие уравнения главы 2.

Определение интегрального коэффициента проницаемости асимметричных мембран заметно усложняется. Это обусловлено анизотропностью структуры пористой подложки и неопределенностью границы диффузионного слоя (фактически имеется не граница, а область перехода от сплошной матрицы мембраны к пористой). Расчет скорости массопереноса пористых сред анизотропной структуры основан на использовании дифференциальных функций распределения пор, зависящих от координаты [9]. Экспериментальная оценка этих функций трудоемка и ненадежна, поэтому опытные значения Λ асимметричных мембран часто относят к условной толщине селективного слоя, полагая сопротивление массопереносу пористой основы пренеб-

режимом малым. Это искажает результаты массопередачи, особенно в тех случаях, когда в дренажном канале мембранного элемента поддерживают повышенное давление. Следует также обратить внимание на процесс десорбции, протекающий в довольно разнообразных условиях контакта с пористой подложкой.

3.3.2. Влияние температуры на коэффициент проницаемости

Исследуем температурную зависимость коэффициента проницаемости при достаточно низких давлениях, когда растворимость газов в матрице невелика, выполняется закон Генри, коэффициент диффузии не зависит от концентрации и взаимным влиянием компонентов разделяемой смеси можно пренебречь.

Ранее было показано, что температурная зависимость растворимости и коэффициента диффузии может быть представлена соотношениями типа:

$$D_{im}(T, P_{ст}) = D_{im}(T_0, P_{ст}) \exp[-E_i^D/(RT)], \quad (3.55)$$

$$\sigma_i(T, P_{ст}) = \sigma_i(T_0, P_{ст}) \exp[-\Delta H_i^C/(RT)]. \quad (3.56)$$

Зависимость коэффициента проницаемости от температуры может быть также записана в виде экспоненциального соотношения:

$$\Lambda_i(T, P_{ст}) = \Lambda_i(T_0, P_{ст}) \exp[-(E_i^D + \Delta H_i^C)/(RT)]. \quad (3.57)$$

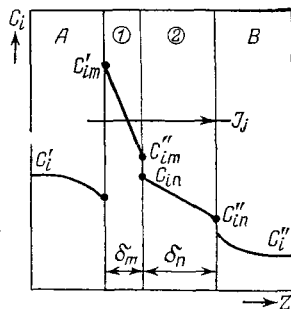
В уравнениях (3.55)–(3.57) величины $D_{im}(T_0, P_{ст})$, $\sigma_i(T_0, P_{ст})$ и $\Lambda_i(T_0, P_{ст})$ — постоянные, определяемые по опытным данным и имеющие смысл коэффициентов соответственно диффузии, растворимости и проницаемости при условиях, когда экспоненциальные множители стремятся к единице.

Общий характер температурной зависимости коэффициента проницаемости определяется суммой энергии активации E_i^D и энтальпии сорбции ΔH_i^C , условно называемой энергией активации проникания:

$$E_i^A = E_i^D + \Delta H_i^C = E_i^D + \Delta H_i^a + \Delta H_i^{см}. \quad (3.58)$$

Рис. 3.1. Распределение концентраций проникающего компонента в двухслойной мембране:

A и B — напорный и дренажный каналы мембранного элемента; 1 и 2 — диффузионный и пористый слой мембраны; C_i' и C_i'' — концентрации компонента газовой смеси в напорном и дренажном каналах; C_{im}' и C_{im}'' — концентрации проникающего газа в матрице мембраны; C_{in}' и C_{in}'' — концентрации компонента в каналах подложки



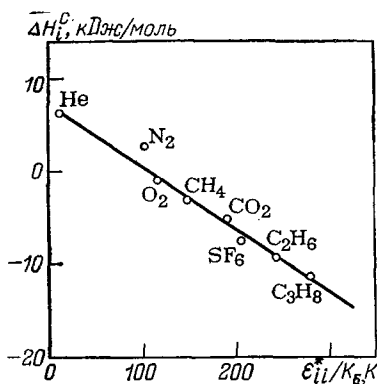


Рис. 3.2. Энтальпия растворения газа в аморфном полиэтилене [10]:
 ϵ_{ii}^* — параметр парного межмолекулярного потенциала; K_B — константа Больцмана

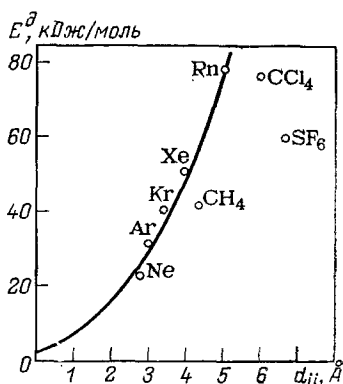


Рис. 3.3. Энергия активации диффузии газов в полиэтилене [6]:
 d_{ii} — эффективное значение диаметра молекулы

Энергия активации диффузии всегда положительна ($E_i^a > 0$), энтальпия растворения в общем случае может иметь различный знак ($\Delta H_i^c \geq 0$) в зависимости от соотношения ее слагаемых ΔH_i^a и ΔH_i^{cm} . Энтальпия адсорбции всегда отрицательна ($\Delta H_i^a < 0$) и в первом приближении равна энтальпии конденсации чистого газа. При растворении газов и паров в полимерах энтальпия смешения $\Delta H_i^{cm} \geq 0$, а ее абсолютное значение невелико.

На рис. 3.2 и 3.3 показаны корреляции величин ΔH_i^c и E_i^a с молекулярными характеристиками газов (см. также разд. 3.2).

Исследуем влияние энергии активации проникновения на температурную зависимость Λ , при этом примем, что стандартное давление $P_{ст}$ достаточно мало, следовательно, растворимость определяется законом Генри (3.11), а газовая фаза представляет собой идеальную смесь.

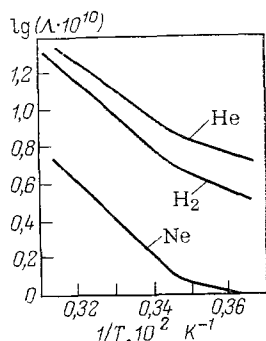
Для газов с малой молекулярной массой и низкой критической температурой энтальпия растворения определяется тепловым эффектом смешения, при этом $\Delta H_i^{cm} > 0$, $\Delta H_i^c > 0$ и $E_i^a > 0$.

Температурная зависимость коэффициента проницаемости аналогична изменению функции $D_{im}(T)$, т. е. растет с повышением температуры. Это подтверждают многочисленные опытные данные по проницаемости гелия, водорода, азота, кислорода в полимерах [6, 8, 10]. В качестве примера на рис. 3.4 приведены данные по проницаемости гелия, водорода и неона в поливинил-ацетате.

Линейная зависимость $\ln \Lambda_i$ от $(1/T)$, соответствующая постоянству энергии активации диффузии, нарушается в области структурных превращений в мембранной матрице. Установлено, что переход аморфной фазы в упорядоченную сопровождается

Рис. 3.4. Проницаемость He, H₂ и Ne через поливинилацетат [10]:

размерность коэффициента проницаемости Δ — [см³(газа) см/(см²·с·см рт. ст.)]



скачкообразным падением коэффициента диффузии и уменьшением энергии активации диффузии.

Если матричная основа мембран ниже температуры фазового перехода представляет двухфазную систему, то коэффициент диффузии, растворимость и проницаемость, согласно уравнениям (3.46), (3.47) и (3.54), оказываются функцией объемной доли упорядоченной фазы $\phi_{кр}$. Температурные зависимости D_{im} , σ_i и Δ_i в подобных системах не испытывают скачкообразных изменений, однако в области фазовых превращений обычно фиксируется иной ход температурных кривых $\Delta_i(T)$ [6, 8].

Процесс стеклования полимеров не всегда сопровождается резким изменением энергии активации диффузии, в частности не обнаружено изменения E^d аргона в полиэтилметакрилате и поливинилхлориде, в то время как для полиметилакрилата и поливинилацетата наблюдалось уменьшение величины E^d аргона примерно на одну треть [12].

Особенности диффузии и проницаемости газов в мембранах аморфной структуры при температурах выше и ниже температуры стеклования $T_{ст}$ обсуждаются в работах [6, 8, 11, 14]. Мембранную матрицу при $T < T_{ст}$ рассматривают как неравновесную систему, для которой существенна конфигурационная часть свободного объема, зависящая от степени неравновесности системы, ее предыстории и во многом определяющая интегральные кинетические характеристики подобных материалов [14].

Проницаемость большой группы кремнесодержащих полимеров для ряда газов исследована в работе [16]. Опыты выполнены при 10, 35 и 55 °C и охватывают диапазон давлений от 0,1 до 0,9 МПа. Все полимеры при температуре опыта находились в высокоэластичном состоянии, т. е. выше

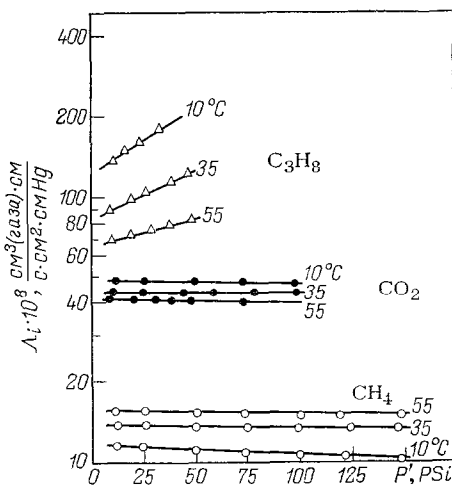


Рис. 3.5. Проницаемость CH₄, CO₂ и C₃H₈ в полидиметилсилоксане [(CH₃)₂SiO]_x [16]:

P' — давление в напорном канале (1 psi = 6,8948 · 10³ Па)

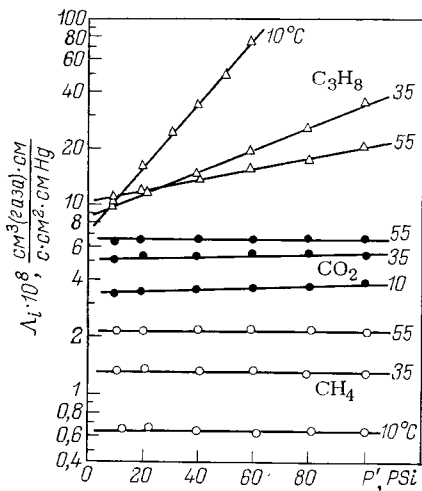


Рис. 3.6. Проницаемость CH_4 , CO_2 и C_3H_8 в полидиметилсилметиле $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x$ [16]:
 P' — давление в напорном канале (1 psi = $= 6,8948 \cdot 10^3 \text{ Па}$)

температуры стеклования. На рис. 3.5, 3.6, 3.7 показано изменение коэффициентов проницаемости пропана, диоксида углерода и метана через мембраны из полидиметилсилоксана $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$, полидиметилсилметилена $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SiCH}_2]_x$ и политрифторпропилметилсилоксана $[(\text{CF}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$.

В табл. 3.2 и 3.3 приведены данные для анализа температурной зависимости коэффициентов проницаемости и диффузии газов в полимерах для предельного случая низких давлений ($P \rightarrow 0$). Для метана проницаемость растет с повышением температуры во всем исследованном диапазоне давлений; для пропана в основном наблюдается обратная зависимость: по мере снижения давления температурная зависимость проницаемости ослабляется и даже меняет направление.

Проницаемость диоксида углерода в полидиметилсилоксане и полидиметилсилметиле с ростом температуры меняется противоположным образом. Для некоторых полимеров, например политрифторпропилметилсилоксана, наблюдается картина, аналогичная показанной на рис. 3.7 для пропана.

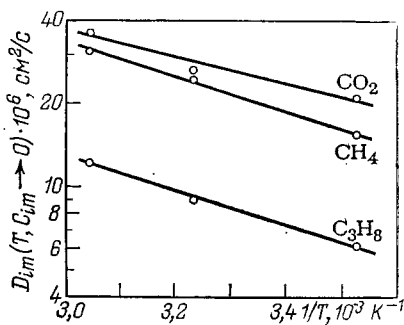
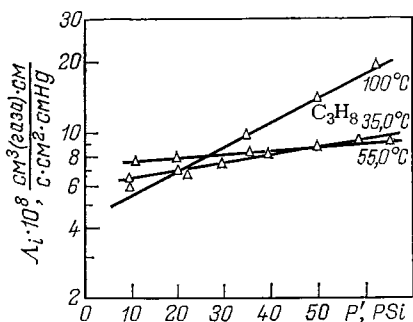


Рис. 3.7. Проницаемость C_3H_8 в политрифторпропилметилсилоксане $[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$ [16]:

P' — давление в напорном канале (1 psi = $6,8948 \cdot 10^3 \text{ Па}$)

Рис. 3.8. Коэффициент диффузии CO_2 , CH_4 и C_3H_8 в полидиметилсилоксане $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$ [16]

Таблица 3.2. Энергии активации E_i^A и диффузионные постоянные $D_{im}(T_0, C_{im} \rightarrow 0)$ для CO_2 , CH_4 и C_3H_8 в мембранах из кремнесодержащих полимеров [16]

Полимер мембраны	$D_{im} \cdot 10^8, \text{см}^2/\text{с}$			$E_i^A, \text{кДж/моль}$		
	CO_2	CH_4	C_3H_8	CO_2	CH_4	C_3H_8
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	1,06	2,64	0,90	9,30	12,1	11,8
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{H}_5\text{SiO})_x$	2,66	3,42	0,54	14,1	15,6	15,3
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{17}\text{SiO})_x$	11,73	22,02	6,62	18,7	21,0	20,3
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$	7,16	66,07	33,4	18,4	23,9	25,6
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{SiO})_x$	18,71	21,43	11,94	35,4	43,1	45,7

Таблица 3.3. Коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости для CO_2 , CH_4 и C_3H_8 в мембранах из кремнесодержащих полимеров при 35°C [16]

Полимер мембраны	$D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0) 10^8$			$\sigma_i(T, P \rightarrow 0) 10^2$			$\Lambda_i(T, P \rightarrow 0) 10^8$		
	CO_2	CH_4	C_3H_8	CO_2	CH_4	C_3H_8	CO_2	CH_4	C_3H_8
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	26,4	24,5	10,1	1,72	0,59	8,49	45,7	14,5	85,8
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_7\text{SiO})_x$	10,6	7,59	2,72	1,46	0,70	9,10	15,2	5,31	29,5
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{17}\text{SiO})_x$	8,19	6,54	2,60	1,12	0,48	7,81	9,17	3,14	20,29
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$	5,26	5,58	1,55	2,31	0,36	3,78	12,14	2,01	5,84
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{SiO})_x$	2,03	1,22	0,29	1,12	0,30	4,87	2,26	0,36	1,39
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-n-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	0,753	0,444	0,073	0,695	0,234	3,69	0,523	0,104	0,269

Примечание. Размерности коэффициентов: диффузии $[D_{im}]$ — $\text{см}^2/\text{с}$; растворимости $[\sigma_i]$ — $\text{см}^3(\text{газа})/(\text{см}^3(\text{полимера})\text{см рт. ст.})$; проницаемости $[\Lambda_i]$ — $\text{см}^3(\text{газа})\text{см}/(\text{с}\cdot\text{см}^2\cdot\text{см рт. ст.})$.

Согласно уравнениям (3.55) — (3.57), при малых давлениях коэффициент проницаемости определяется произведением коэффициентов диффузии $D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0)$ и растворимости $\sigma_{im}(T, P \rightarrow 0)$. Ранее было показано, что для легких газов с низкой критической температурой растворимость невелика и слабо зависит от температуры, если энергетическое взаимодействие молекулы газа и элементов матрицы неспецифично ($\Delta H^c \rightarrow 0$). В данном случае сказанное относится к метану ($T \gg T_c = 190,6 \text{ K}$), коэффициенты растворимости которого наименьшие для всех полимеров (см. табл. 3.3).

Основное влияние на температурную зависимость коэффициента проницаемости оказывает энергия активации диффузии E_i^A [см. табл. 3.2 и уравнение (3.55)]. Как показано ранее, величина E_i^A всегда положительна и обеспечивает рост коэффициента диффузии при повышении температуры. На рис. 3.8 представлена температурная зависимость $D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0)$ для пропана, метана и диоксида углерода в полидиметилсилоксане;

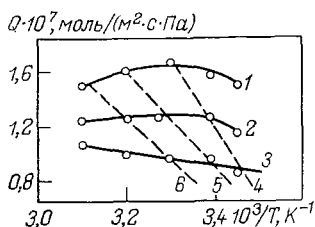


Рис. 3.9. Коэффициент проницаемости SO_2 в асимметричной мембране из поливинилтриметилсилана [17]:

1 — $P'=0,28$ МПа; 2 — $P'=0,22$ МПа; 3 — $P'=0,16$ МПа; 4 — $P'/P_v=0,3$; 5 — $P'/P_v=0,4$; 6 — $P'/P_v=0,55$

изменения этой величины для других полимеров аналогичны [16].

Для метана именно диффузионный фактор формирует однозначное изменение коэффициента проницаемости во всей группе полимеров.

Пропан характеризуется наибольшими значениями растворимости $\sigma_{im}(T, P \rightarrow 0)$ и наименьшей скоростью диффузии $D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0)$, поэтому можно ожидать, что решающее влияние на ход температурной зависимости $\Lambda_i(T, P \rightarrow 0)$ окажет именно сорбция. Поскольку энтальпия сорбции пропана отрицательна и по абсолютному значению намного больше, чем ΔH^c метана (см. рис. 3.2), растворимость будет быстро падать с ростом температуры, определяя снижение проницаемости до тех пор, пока рост коэффициента диффузии не компенсирует эффект сорбции (см. рис. 3.6 и 3.7).

Изменение характера температурной зависимости $\Lambda_i(T, P \rightarrow 0)$ происходит в тех полимерных мембранах, где коэффициенты диффузии C_3H_8 малы и лимитируют процесс проникания через мембрану (см. табл. 3.3).

Диоксид углерода занимает промежуточное (между пропаном и метаном) положение по растворимости, а его коэффициенты диффузии $D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0)$ и энергия активации примерно такие же, как для метана. Этим объясняется промежуточное значение коэффициента проницаемости и сдвиг зоны изменения температурной зависимости в область больших давлений, где влияние сорбции особенно значительно.

Анализ данных табл. 3.2 и 3.3 позволяет отметить, что введение различных заместителей в полимерные цепи заметно меняет и растворимость, и скорость диффузии, причем энергия активации диффузии, как правило, возрастает. Это сильно воздействует на температурную зависимость проницаемости и, как будет показано далее, на селективность процесса проникания.

Целесообразно обсудить температурную зависимость проницаемости полярных газов (например SO_2) в асимметричной мембране из ПВТМС по данным [17].

На рис. 3.9 показано изменение величины $Q = \Lambda/\delta_m$ от температуры при давлении газа $P=0,28$ МПа (1), $P=0,22$ МПа (2) и $P=0,16$ МПа (3). Видно, что рост проницаемости с повышением температуры наблюдается при давлениях $P < 0,15$ МПа;

при больших давлениях фиксируется максимум проницаемости, при дальнейшем повышении температуры величина Q падает.

По аналогии со сказанным выше, при анализе результатов работы [16] можно допустить, что при $P < 0,15$ МПа температурная зависимость проницаемости SO_2 определяется диффузионным фактором. Энергия активации проницания, определяемая соотношением (3.58), положительна и равна $E^A = 4,2$ кДж/моль [17] при $P < 0,15$ МПа. Это определяет увеличение проницаемости с ростом температуры.

При больших давлениях энергия активации проницания меняет знак за счет энтальпии сорбции, которая является функцией концентрации растворенного газа [17]. Следует заметить, что система полярного газа SO_2 и неполярного полимера ПВТМС характеризуется сравнительно слабым энергетическим взаимодействием и, как следствие, малыми значениями параметров сорбции σ^T и K^L в уравнении (3.48) (см. табл. 3.1). При большем сродстве газа и матрицы мембраны, например за счет введения заместителей в полимерную цепь или модификации поверхности полимера, возможно усиление роли сорбции и еще более резкое изменение температурной зависимости проницаемости.

Если исследовать зависимость величины Q при равных значениях активности газа ($P/P_V = \text{const}$), то ход кривых $Q = f(1/T)$ при $P/P_V = \text{const}$ сохраняет единообразие — с ростом температуры увеличиваются нормированные значения проницаемости. На рис. 3.9 эти кривые показаны пунктирной линией. Заметим, что критическая температура диоксида серы ($t_C = 158^\circ\text{C}$) значительно выше температуры процесса и приведенное значение температуры ($T_R = T/T_C < 1$) соответствует области, где коэффициент летучести газовой фазы SO_2 отличен от 1 (см. рис. 3.12). С ростом давления этот эффект будет возрастать.

В разд. 3.2 было указано на существование корреляции сорбционных и диффузионных характеристик процесса с молекулярными константами газов. Проведенное на этой основе обобщение экспериментальных данных по коэффициентам диффузии и растворимости газов в полимерах позволило рекомендовать корреляционные соотношения [12]:

$$\lg D_{im} = K_1 - K_2(d_{ii}^2); \quad \lg \sigma_{im} = K_3 + K_4(\epsilon_{ii}^*/k_B), \quad (3.59)$$

где $K_1 - K_4$ — константы, приведенные в табл. 3.4 для гомополимеров и сополимеров; d_{ii} , ϵ_{ii}^*/k_B — соответственно характеристические молекулярные диаметры и силовые постоянные индивидуальных газов, приведенные в табл. 3.5. При этом использованы эффективные значения d_{ii} и ϵ_{ii}^*/k_B , учитывающие ориентацию многоатомных молекул газа в матрице полимерной мембраны в ходе диффузионного скачка [6, 12]. Расчетное соотношение для коэффициента проницаемости полимерных мембран имеет вид:

$$\lg \Lambda_i = K_1 - K_2(d_{ii}^2) + K_3 + K_4(\epsilon_{ii}^*/k_B). \quad (3.60)$$

Таблица 3.4. Характеристические молекулярные диаметры d_{ii} и силовые постоянные (ϵ_{ii}^*/k_B) газов [12]

Газы	$d_{ii}, \text{Å}$		$\frac{\epsilon_{ii}^*}{k_B}, \text{K}$	Газы	$d_{ii}, \text{Å}$		$\frac{\epsilon_{ii}^*}{k_B}, \text{K}$
	$T < T_c$	$T > T_c$			$T < T_c$	$T > T_c$	
He	1,78	1,78	9,5	C ₂ H ₆	3,69	3,46	250
Ne	2,30	2,30	27,1	C ₃ H ₈	4,09	3,67	305
Ar	2,97	2,97	122,3	C ₄ H ₁₀	4,40	3,69	364
Kr	3,22	3,22	176,7	C ₂ H ₄	3,57	3,38	225
Xe	3,52	3,52	232,9	C ₃ H ₆	3,86	3,52	294
Rn	3,77	3,77	290	C ₄ H ₈ -1	4,18	3,69	356
H ₂	2,14	2,14	62,2	C ₂ H ₂	3,38	3,29	223
O ₂	2,89	2,89	112,7	C ₃ H ₄ (м)	3,62	3,39	321
N ₂	3,04	3,04	83,0	C ₄ H ₆ (э)	3,81	3,50	360
CO ₂	3,02	3,02	213,4	C ₃ H ₄ (а)	3,64	3,36	335
CO	3,04	3,04	102,3	C ₄ H ₆ (б)	3,85	3,45	327
CH ₄	3,18	3,18	154,7				

Примечание. м — метилацетилен, э — этилацетилен, а — аллен, б — бутадиен.

Уравнения (3.59) и (3.60) могут быть использованы для оценки величин D_{im} , σ_{im} и Λ_i в полимерных мембранах, отклонение расчетных величин от экспериментальных не превышает 20% [12]. Некоторые данные о значении энергии активации диффузии E_i^d и теплоте сорбции ΔH_i^c газов в полимерах приведены в работах [6, 8, 10, 13].

Анализ температурной зависимости коэффициентов растворимости, диффузии и проницаемости газов в полимерных непористых мембранах позволяет сделать следующие выводы:

укрупнение молекулы газа, усложнение ее молекулярного строения, появление специфического взаимодействия газа с матрицей усиливает энергию связи в мембране и, как следствие, приводит к росту коэффициента растворимости σ_i и усилению его температурной зависимости [см. уравнения (3.8), (3.12) — (3.21)];

коэффициент диффузии газа в полимерных мембранах D_{im} при аналогичном изменении молекулярных характеристик быстро падает, причем температурная зависимость $D_{im}(T)$ усиливается — это следует из соотношений (3.26), (3.30) и (3.33) — (3.37);

проницаемость мембраны в соответствии с уравнениями (3.50) и (3.57) определяется одновременным и чаще всего противоположным изменением $\sigma_i(T, P_{ст})$ и $D_{im}(T, P_{ст})$; возможно существование экстремума функции $\Lambda(T)$;

фазовые превращения в матрице мембраны, сопровождающиеся возникновением упорядоченных структур с меньшей долей свободного объема и ограниченной подвижностью элементов матрицы, приводят к падению проницаемости и изменению вида функции $\Lambda(T)$ [см. уравнения (3.33), (3.41) — (3.47) и (3.54)]. Параметры парного потенциала молекулярного взаимодействия σ_{ii}^* и ϵ_{ii}^* при неспецифическом характере межмо-

Таблица 3.5. Константы уравнений (3.59) по данным [12]

Полимеры	K_1	K_2	K_3	$K_4 \cdot 10^2$
<i>Гомополимеры</i>				
ПДМС	-3,85	0,100	-3,23	0,77
Полибутадиен гидриро- ванный	-4,15	0,211	-4,00	0,85
ПЭ ($\rho=0,914$ г/см ³)	-4,42	0,225	-4,27	0,92
ПЭ ($\rho=0,968$ г/см ³)	-4,71	0,250	-4,48	0,79
Полиметилвиниловый эфир	-3,83	0,324	-4,09	0,80
ПВТМС	-3,22	0,347	-3,37	0,93
Полифениленоксид	-3,96	0,373	-2,95	0,94
Поликарбонат	-4,24	0,423	-3,67	1,31
Полиамид-11	-4,16	0,427	-4,40	1,02
ПВХ	-4,09	0,470	-4,14	0,91
Полиэтилметакрилат	-3,29	0,471	-3,91	0,98
ПВА ($T > T_{ст}$)	-3,40	0,451	-3,94	0,77
ПВА ($T < T_{ст}$)	-3,15	0,578	-4,12	1,01
ПЭТФ	-3,73	0,556	-4,05	0,98
Полиметилвинилкетон	-3,49	0,603	-4,13	0,74
ПАН	-3,09	0,941	-4,18	1,47
<i>Статистические сополимеры</i>				
Бутадиен : стирол, 80 : 20	-4,00	0,253	-4,16	0,85
Этилен : пропилен, 50 : 50	-4,16	0,199	-3,86	0,74
Бутадиен : акрилонитрил, 80 : 20	-4,04	0,248	-4,13	1,06
<i>Блочные сополимеры</i>				
Бутадиен : стирол (типа АВА), 73 : 27	-4,47	0,142	-4,03	1,10
Арилат : ПДМС (типа АБ) 46 : 54	-4,19	0,121	-3,55	0,75
ПВТМС : ПДМС (типа АБ), 80 : 20	-3,62	0,282	-3,06	0,76

Примечание. Константы K_1 — K_4 соответствуют размерностям величин, приведенным в табл. 3.3.

лекулярных сил могут использоваться в качестве основных молекулярных характеристик газа при анализе $\sigma_i(T)$, $D_{im}(T)$ и $\Lambda(T)$.

3.3.3. Влияние давления на коэффициент проницаемости

Повышение давления в напорном канале мембранного аппарата приводит к увеличению движущей силы процесса. Важно выяснить, как при этом меняются растворимость, коэффициент диффузии и проницаемость компонентов газовой смеси.

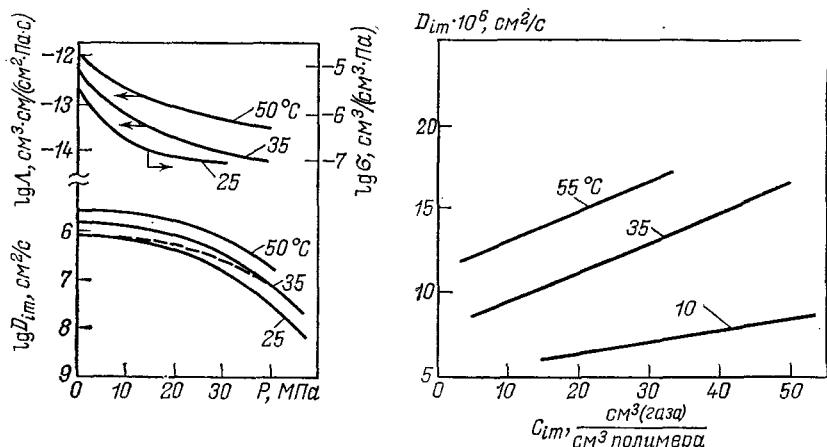


Рис. 3.10. Влияние внешнего давления на коэффициенты растворимости σ_i , диффузии D_{im} и проницаемости Λ азота в мембране из цис-полиизопрена при 25 °С [6]

Рис. 3.11. Зависимость коэффициента диффузии C_3H_8 в полидиметилсилоксане $[(CH_3)_2SiO]_x$ от концентрации растворенного газа [16]

В общем случае воздействие внешнего давления на процессы проникания газов в полимерных мембранах сводится к деформации структуры матрицы в результате ее сжатия и существенному изменению закономерностей процессов сорбции и диффузии.

На рис. 3.10 представлены экспериментальные зависимости коэффициентов растворимости σ_i , диффузии D_{im} и проницаемости Λ_i азота в эластичной полимерной матрице из цис-полиизопрена в условиях, когда давление воздействует только на матрицу и растворенное в ней вещество [6]. Для сравнения пунктирной линией показана зависимость $D_{im}(P)$ в этой же полимерной матрице, находящейся под давлением сжатого газа. Видно, что рост давления приводит к снижению D_{im} , σ_i и Λ_i . Гораздо слабее меняется коэффициент диффузии в системе, находящейся под давлением газа. Чем выше растворимость газа, тем существенней это различие, что обычно связывают с пластификацией матрицы растворенным газом.

Ранее уже отмечалось, что растворимость и диффузия газов во многом определяются долей свободного объема и подвижностью структурных элементов матрицы мембраны. На основе «безактивационной» модели диффузии и теории свободного объема получены общие соотношения для анализа влияния давления на коэффициенты диффузии в растворах полимеров [см. уравнения (3.25), (3.31), (3.44), (3.46)].

Изменение подвижности растворенного вещества относительно некоторого опорного состояния системы, характеризу-

мого известными значениями коэффициента диффузии D_{im}^{st} и доли свободного объема f^{st} , выражается соотношением:

$$\ln(D_{im}/D_{im}^{st}) = B[(f^{st})^{-1} - f^{-1}]. \quad (3.61)$$

Полагая свободный объем функцией температуры, давления и состава, запишем дифференциальное соотношение:

$$df = (\partial f/\partial \varphi)_{P,T} d\varphi_i + (\partial f/\partial T)_{\varphi,P} dT + (\partial f/\partial P)_{\varphi,T} dP, \quad (3.62)$$

где φ_i — объемная доля растворенного вещества. Интегрируя последнее уравнение от опорного состояния до заданного при постоянных средних значениях частных производных

$$(\partial f/\partial \varphi_i)_{P,T} = \beta; \quad (\partial f/\partial P)_{T,\varphi=0} = \kappa;$$

$$(\partial f/\partial P)_{T,\varphi=1} = \kappa_i; \quad (\partial f/\partial T)_{\varphi,P} = \alpha,$$

можно получить уравнения для свободного объема [6, 15]:

$$f = f^{st} + \beta \varphi_i + \alpha(T - T^{st}) - (\kappa_i - \kappa)(P - P^{st}) \quad (3.63)$$

и коэффициентов самодиффузии растворенного вещества при фиксированных значениях одного из параметров: φ_i , P и T :

$$\ln \frac{D_{im}(\varphi_i, T, P)}{D_{im}(T, P, \varphi_i = 0)} = \frac{B}{f(T, P, \varphi_i = 0)} \frac{\beta \varphi_i}{f(T, P, \varphi_i = 0) + \beta \varphi_i};$$

$$\ln \frac{D_{im}(\varphi_i, T, P)}{D_{im}(\varphi_i, T^{st}, P)} = \frac{B}{f(T^{st}, P, \varphi_i)} \frac{\alpha(T - T^{st})}{f(T, P, \varphi_i = 0) + \alpha(T - T^{st})}; \quad (3.64)$$

$$\ln \frac{D_{im}(\varphi_i, T, P)}{D_{im}(\varphi_i, T, P = 0)} = - \frac{B}{f(T, \varphi_i, P = 0)} \frac{(\kappa_i - \kappa)P}{f(T, \varphi_i, P = 0) - (\kappa_i - \kappa)P}.$$

Выбор опорного состояния достаточно условен, при анализе влияния температуры на проницаемость эластичного полимера в качестве T^{st} обычно применяется температура стеклования, при оценке влияния состава и давления $\varphi_i^{st}=0$; $P^{st}=0$.

Зависимость коэффициента диффузии от давления при постоянном составе и температуре определяется, как это следует из (3.64), долей свободного объема f и коэффициентом сжимаемости κ полимерной матрицы мембраны. Наибольший эффект давления следует ожидать в мембранах с высокоэластичным каркасом. В каучуках, как показывают экспериментальные данные [6], коэффициент изотермической сжимаемости полимера порядка $6 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹, а доля свободного объема с ростом давления от 8 до 40 МПа уменьшается с 0,07 до 0,045. Этим, собственно, объясняется резкое снижение σ_i , D_{im} и Λ_i (см. рис. 3.10).

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии при постоянных значениях T и P , как показывают опытные данные [6, 15, 16], для ряда систем имеет максимум в области высоких значений концентрации растворенного вещества. При сравнительно малых значениях φ_i обычно наблюдается рост коэффициента диффузии (рис. 3.11), связанный с изменением

механизма сорбции (модель «двойной» сорбции) и пластификации полимера в соответствии с уравнениями (3.25), (3.48) и (3.64).

Совместное воздействие концентрации и давления приводит к более сложному и неоднозначному изменению коэффициентов диффузии и проницаемости. В одних случаях наблюдается ослабление барической зависимости D_{im} и Λ_i , в других — отмечен рост проницаемости при повышении давления [16].

Учитывая большую роль сорбции в процессе проникновения газов, рассмотрим подробнее влияние давления на коэффициент растворимости.

Выше было показано, что зависимость коэффициента растворимости от давления определяется коэффициентом активности компонента в газовой фазе γ_i и парциальным мольным объемом растворенного газа в полимере \bar{V}_{im}^∞ :

$$\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P_{ст}) \gamma_i \exp[-\bar{V}_{im}^\infty P/(RT)]. \quad (3.65)$$

Для чистого газа коэффициент летучести γ может быть вычислен по известному уравнению состояния газа или методом подобия [2]. При умеренных давлениях, когда в уравнении состояния газа можно ограничиться вторым вириальным коэффициентом $B(T)$

$$\gamma = \exp[B(T)P/(RT)] \approx 1 + B(T)P/(RT) \approx Z(T, P), \quad (3.66)$$

т. е. величина γ примерно равна коэффициенту сжимаемости газа $Z(T, P)$. На рис. 3.12 дан обобщенный вид функции $\gamma(T_R, P_R)$, где $T_R = T/T_c$ и $P_R = P/P_c$. При температурах ниже так называемой температуры Бойля ($T_B \approx 2,5T_c$) второй вириальный коэффициент отрицателен, а коэффициенты сжимаемости и летучести имеют минимум в области, близкой к насыщению, причем $\gamma < 1$. Далее с ростом давления значения γ вновь увеличиваются и при достаточно высоких значениях P имеем $\gamma > 1$. При $T > T_B$ второй вириальный коэффициент положителен [$B(T) > 0$], следовательно, $\gamma > 1$ для любых давлений.

Парциальный мольный объем растворенного газа в полимере (\bar{V}_{im}^∞) в первом приближении принимается не зависящим от давления и примерно равен мольному объему жидкой фазы [2].

С учетом соотношений (3.65) и (3.66) получим для коэффициента растворимости чистого газа:

$$\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P_{ст}) \exp[(B_i(T) - \bar{V}_{im}^\infty) \bar{P}/(RT)]. \quad (3.67)$$

При небольших отклонениях состояния газовой фазы от идеального ($\gamma_i \rightarrow 1$) коэффициент растворимости убывает с ростом давления:

$$\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P_{ст}) \exp[-V_{im}^\infty \bar{P}/(RT)]. \quad (3.68)$$

Этот эффект обычно незначителен, если не происходит деформации структуры матрицы мембраны.

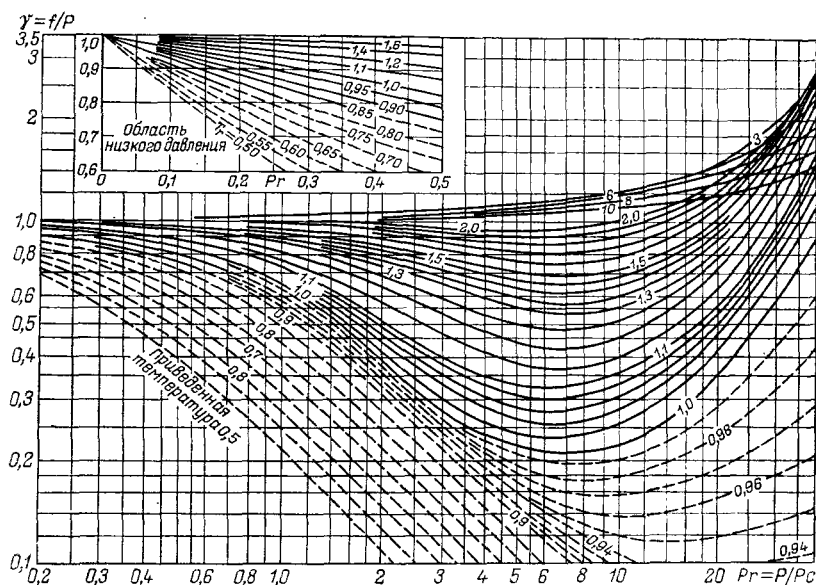


Рис. 3.12. Коэффициент летучести газов при различных значениях приведенных температур и давлений [23]

Совершенно иная ситуация возникает при проницании паров, особенно в области, близкой к критической точке, где коэффициент летучести с ростом давления вначале быстро убывает, приближаясь к значениям 0,2—0,25, а затем начинает возрастать (см. рис. 3.12). Барическая зависимость коэффициента растворимости в этой области параметров определяется в первую очередь видом функции $\gamma_i(T, P)$.

Проницаемость мембраны, как интегральная кинетическая характеристика, будет в соответствии с уравнением (3.52) зависеть от средних значений $\langle D_{im} \rangle$ и $\langle \sigma_i \rangle$ с учетом структурных изменений матрицы при всестороннем сжатии.

В реальных условиях мембрана всегда находится в среде сжатого газа, поэтому при анализе вида функции $\Lambda(T, P)$ необходимо учесть все основные факторы, влияющие на процесс проницания; при этом:

уменьшение свободного объема при сжатии матрицы мембраны приводит к снижению коэффициентов растворимости, диффузии и проницаемости;

повышение концентрации растворенного вещества обычно вызывает рост коэффициента диффузии и, как следствие, проницаемости мембраны;

влияние давления на коэффициент летучести газовой фазы в первом приближении аппроксимируется нелинейной зависимостью, которая при $T < T_B$ имеет минимум в области, близкой к насыщению.

Используя соотношения (3.50), (3.64) и (3.65), барическую зависимость коэффициента проницаемости можно представить в экспоненциальной форме:

$$\Lambda_i(T, P) = \Lambda_i(T, P_{\text{ст}}) \gamma_i(T, P) \exp \left[\frac{B}{f^*} \frac{\beta \varphi_i - (\kappa + \kappa_i \varphi_i - \kappa \varphi_i) P}{f^* + \beta \varphi_i - (\kappa + \kappa_i \varphi_i - \kappa \varphi_i) P} - \frac{\bar{V}_i^\infty P}{RT} \right]. \quad (3.69)$$

Проницаемость газа $\Lambda(T, P_{\text{ст}})$ при заданной температуре T и давлении $P_{\text{ст}}$, близком к нулевому, находят по соотношению (3.57); при этом, согласно закону Генри, концентрацию растворенного вещества в мембране также принимают близкой к нулю. Первое слагаемое в показателе экспоненты учитывает суммарный эффект давления на коэффициент диффузии за счет деформации матрицы мембраны и повышения концентрации растворенного вещества в соответствии с уравнениями (3.64). Второе слагаемое позволяет оценить изменение константы Генри с ростом давления.

При расчете и анализе коэффициента проницаемости необходимо располагать значениями величин свободного объема полимерной матрицы в стандартном состоянии $f^* = f(T, \varphi = 0, P = 0)$, информацией о термодинамических коэффициентах β , κ_i и κ , учитывающих изменение свободного объема в мембране при сжатии и растворении газа, а также знать парциальный мольный объем растворенного вещества при бесконечном разбавлении \bar{V}_{im}^∞ .

Частные производные κ_i и κ , характеризующие изменение свободного объема компонентов диффузионной среды под давлением, могут быть оценены по экспериментальным значениям коэффициентов сжимаемости полимера и диффундирующего вещества [6, 15]. Величина β , учитывающая изменение свободного объема в мембране с ростом доли растворенного вещества φ_i , может быть найдена либо из данных по диффузии в изобарно-изотермических условиях по уравнению (3.64), либо на базе соотношений, связывающих растворимость и свободный объем в полимерной матрице [6].

Парциальный мольный объем растворенного в полимере газа может быть оценен на основе теории фазового равновесия в растворах полимеров, в частности, по решеточной модели Флори и Хиггинса. Краткий обзор работ в этой области и некоторые расчетные соотношения приведены в [2]. Напомним, что величина \bar{V}_{im}^∞ имеет тот же порядок, что парциальный мольный объем жидкой фазы растворенных газов, т. е. 30—50 см³/моль, поэтому при давлениях в напорном канале до 5 МПа окажется, что $\bar{V}_{im}^\infty P/RT \ll 1$. Следовательно, влияние давления на константу Генри незначительно и может быть учтено в виде поправки [2].

Соотношение (3.69) совместно с уравнением (3.57) может быть использовано для анализа проницаемости при одновременном изменении температуры и давления. При этом следует учесть, что величины f , κ , \bar{V}_{im}^∞ , γ являются функцией температуры.

Подведем итог сказанному о влиянии давления на проницаемость полимерных мембран и сопоставим с результатами эксперимента. Можно утверждать, что коэффициент проницаемости не зависит от давления при следующих допущениях: в матрице мембраны исключены любые виды деформации структуры под воздействием внешнего давления; растворимость газов строго следует линейному закону, что соответствует независимости константы Генри и коэффициента летучести от давления; коэффициент диффузии не зависит от концентрации растворенного вещества в полимере.

Первое допущение, кроме очевидной области низких давлений, достаточно корректно для полимерных материалов большой плотности с значительной долей упорядоченной фазы и малой подвижностью структурных элементов матрицы, например, полиэтилена высокого давления. Второе и третье допущения выполняются при давлениях до 5—6 МПа для газов с малой молекулярной массой в области состояний, значительно удаленных от линии равновесия жидкость — пар ($T \gg T_c$), например, гелия, аргона, азота, кислорода, что подтверждается экспериментально [6, 8, 10, 15].

Известные опытные данные [6, 8, 10, 13, 15] по проницаемости метана в сополимере тетрафторэтилена и гексафторпропилена, диоксида углерода, бромистого метила, изобутилена и других паров органических веществ в полиэтилене свидетельствуют о росте проницаемости с давлением. Это объясняется косвенным влиянием давления, за счет сильной концентрационной зависимости коэффициента диффузии при высокой растворимости указанных веществ.

3.3.4. Анализ экспериментальных данных по проницаемости непористых мембран

Обсудим результаты экспериментальных работ, в которых исследовано воздействие давления на проницаемость полимерных мембран.

Опытные данные по проницаемости Ar , SF_6 , CF_4 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ через мембрану из полиэтилена обработаны [15] в форме соотношения

$$\ln \Lambda(T, P) = \ln \Lambda(T, P \rightarrow 0) + 0,5mP, \quad (3.70)$$

где постоянная m характеризует зависимость проницаемости от давления газа в напорном канале. В опытах давление изменялось от 0,1 до 1,5 МПа, температура от 5 °С до 50 °С, давле-

Таблица 3.6. Значения параметров $\Lambda(T, P \rightarrow 0)$ и $m(T)$ в уравнении (3.70) по данным [15]

Проникающий газ	$t, ^\circ\text{C}$	Параметры	
		$\Lambda(T, P \rightarrow 0)$	m
Ar	5	$1,22 \cdot 10^{-10}$	-0,17
	20	$3,01 \cdot 10^{-10}$	-0,07
	35	$6,77 \cdot 10^{-10}$	-0,07
SF ₆	20	$1,04 \cdot 10^{-11}$	0,23
	35	$4,19 \cdot 10^{-11}$	0,18
	50	$1,40 \cdot 10^{-10}$	0,11
CF ₄	20	$8,47 \cdot 10^{-12}$	0,29
	35	$3,23 \cdot 10^{-11}$	0,23
	50	$8,16 \cdot 10^{-11}$	0,23
C ₂ H ₂ F ₂	20	$4,81 \cdot 10^{-10}$	0,36
	35	$1,05 \cdot 10^{-9}$	0,27
	50	$2,36 \cdot 10^{-9}$	0,17

Примечание. Размерности величин: $[m]$ — МПа⁻¹; $[\Lambda]$ — см³(газа)см/с·см²·см рт. ст.

ние в дренажном канале поддерживалось постоянным, равным 0,1 МПа. Значения $\Lambda(T, P \rightarrow 0)$ и m приведены в табл. 3.6.

Для аргона наблюдается слабое снижение проницаемости с ростом давления, для SF₆, CF₄ и C₂H₂F₂ повышение давления сопровождается ростом скорости проникания газа через полиэтилен. Для всех исследованных газов отмечено ослабление барической зависимости проницаемости с ростом температуры.

Обсудим эти результаты, используя представление $\Lambda(T, P)$ в виде уравнения (3.52). Установлено [15], что коэффициент растворимости исследованных газов в полиэтилене является сильной функцией температуры, но практически не зависит от давления (до 1,5 МПа), т. е. можно полагать, что $\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P \rightarrow 0)$. Экспериментальные значения коэффициента растворимости приведены в табл. 3.7.

Для газов с более высокой критической температурой T_c отмечены большие значения $\sigma_i(T, P \rightarrow 0)$, что соответствует основным выводам, сделанным в разд. 3.2 на основе модельных представлений о механизме сорбции [см. соотношение (3.12) — (3.21) и (3.59)]. Исключение составляет SF₆, для которого растворимость в полиэтилене сравнительно мала, учитывая высокое значение параметра T_c .

Условие $\sigma(T, P) = \sigma(T, P \rightarrow 0)$ позволило [15] допустить, что барическая зависимость коэффициента проницаемости определяется исключительно диффузионным фактором, прежде всего ростом коэффициента диффузии с концентрацией растворенного газа в мембране. Измерения скорости абсорбции газов в полиэтилене [15] позволили установить линейную зависимость парциального коэффициента самодиффузии D_{im}^0 газа в полимере [см. уравнение (3.25)], аналогичную показанной на рис. 3.11 для диффузии пропана в полимере $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$.

Таблица 3.7. Коэффициенты растворимости Ar , SF_6 , CF_4 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ в полиэтилене [15]

Проникающий газ	T_c , К	$\sigma_i(T, P \rightarrow 0)$ при температуре, °С			
		5	20	35	50
Ar	150,8	0,47	0,48	0,50	—
CF_4	227,6	—	1,12	1,00	0,98
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	302,9	—	3,33	2,90	2,61
SF_6	318,7	—	1,12	1,00	0,93

Примечание. Размерность коэффициента растворимости: $\{\sigma_i\} - \text{см}^3(\text{газа})/(\text{см}^3(\text{полимера}) \cdot \text{МПа})$.

Для аргона, плохо растворимого в полиэтилене, коэффициент диффузии практически постоянен, поэтому слабое уменьшение $\Lambda(T, P)$ с ростом P вызвано небольшой деформацией матрицы под воздействием давления и связанным с этим уменьшением свободного объема в полимере. Более растворимые газы CF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ и SF_6 отличаются устойчивым ростом скорости диффузии с повышением концентрации в полимере и этот эффект определяет барическую зависимость скорости проникания $\Lambda(T, P)$.

Используя представления теории свободного объема (см. разд. 3.2) для описания диффузии газов в полимере, авторы [15] обобщили экспериментальные данные в форме соотношений для коэффициента диффузии

$$D(T, C_{im} \rightarrow 0) = RTA^d \exp(-B^d/(\varphi_a f^*)) \quad (3.71)$$

и постоянной m в уравнении (3.70)

$$m = [B^d/(\varphi_a (f^*)^2)] [-2\kappa + \beta\sigma(T, P \rightarrow 0)], \quad (3.72)$$

(где A^d и B^d — характеристические параметры [см. уравнение (3.31)]; $f^* = f(T, P \rightarrow 0, \varphi_i \rightarrow 0)$ — доля свободного объема в полимере; φ_i и φ_a — объемные доли растворенного газа и аморфной фазы полимера (для исследованных мембран из полиэтилена $\varphi_a = 0,552$); $\kappa = (\partial f / \partial P)_{st}$ и $\beta = (\partial f / \partial \varphi_i)_T$ — частные производные, характеризующие изменения доли свободного объема под воздействием внешнего давления и концентрации растворенного газа [см. также уравнения (3.62) — (3.64)].

В табл. 3.8 приведены значения A^d , B^d , β — для исследованных газов, там же даны значения f^* и κ для полиэтилена при различных температурах. Соотношения (3.71) и (3.72) позволяют рассчитать температурную и барическую зависимость коэффициента проницаемости при известной функции растворимости $\sigma(T, P \rightarrow 0)$.

Расчетное уравнение (3.70) следует из (3.69) при ряде допущений, а именно: $\gamma_i(T, P) \rightarrow 1$, $V_{im} \propto P/RT \ll 1$, $\kappa_i \rightarrow 0$ — в этом случае выполняется закон Генри $\sigma_i(T, P) = \sigma_i(T, P \rightarrow 0)$, а коэф-

Таблица 3.8. Параметры уравнений (3.71) и (3.72) по данным диффузионных измерений скорости абсорбции в полиэтилене [15]

Проникающий газ	Параметры	Температура t , °C			
		5,0	20,0	35,0	50,0
Ar	$A^2 \cdot 10^{11}$	2,6	2,5	2,5	—
	B^2	0,37	0,37	0,37	—
	β	0,32	0,21	0,45	—
SF ₆	$A^2 \cdot 10^{11}$	—	3,7	4,5	3,6
	B^2	—	0,59	0,58	0,56
	β	—	0,37	0,30	0,20
CF ₄	$A^2 \cdot 10^{11}$	2,6	2,6	2,7	2,9
	B^2	—	0,58	0,58	0,58
	β	—	0,32	0,35	0,31
C ₂ H ₂ F ₂	$A^2 \cdot 10^{11}$	—	6,4	6,5	6,3
	B^2	—	0,49	0,49	0,49
	β	—	0,19	0,21	0,40
	f_a^*	0,0811	0,0905	0,1003	0,1106
	$\kappa \cdot 10^4$	0,386	0,455	0,531	0,597

Примечание. Размерности параметров: $[\kappa]$ — ат⁻¹; $[A^2]$ — м²·моль/(с·Дж).

коэффициент диффузии газа в полимере изменяется по закону экспоненты

$$D_{im}(T, C_{im}) = D(T, C_{im} \rightarrow 0) \exp \left[\frac{B}{f_a^*} \frac{\beta \varphi_i - \kappa(1 - \varphi_i)P}{f^* + \beta \varphi_i - \kappa(1 - \varphi_i)P} \right]. \quad (3.73)$$

Приняв, что массоперенос происходит только в аморфной фазе полимера ($f_a^* = \varphi_a f^*$), а объемная доля растворенного газа φ_i является линейной функцией среднего давления в мембране $\bar{P} = 1/2[P' + P'']$, получим соответственно для коэффициентов диффузии и проницаемости расчетные соотношения вида:

$$\begin{aligned} D_{im}(T, C_{im}) &= D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0) \exp [m\bar{P}], \\ \Lambda_i(T, P) &= \Lambda_i(T, P \rightarrow 0) \exp [m\bar{P}]. \end{aligned} \quad (3.74)$$

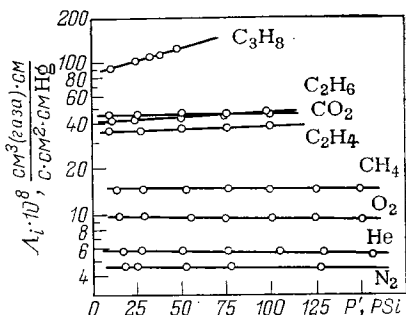
С ростом давления и повышением растворимости газов ошибки вычисления $\Lambda_i(T, P)$, связанные с принятыми выше допущениями, могут возрастать, особенно для паров вблизи линии насыщения, где $\gamma_i \neq 1$.

Воздействие давления на проницаемость газов через кремне-содержащие полимерные мембраны исследовалось в работе [16]. Диапазон давлений, охваченных в опытах, невелик (до 0,9 МПа), однако группа исследованных газов (O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈), включает вещества, резко отличные по молекулярным характеристикам. Полимеры, использованные для создания мембран, находятся в высокоэластичном состоянии ($T > T_{ст}$).

На рис. 3.5—3.7 и 3.13 показана в полулогарифмических координатах зависимость коэффициента проницаемости от дав-

Рис. 3.13. Проницаемость N_2 , He, O_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и CO_2 в полидиметилсилоксане $[(CH_3)_2SiO]_x$ при $t = 35^\circ C$ [16]:

P' — давление газа в напорном канале ($1 \text{ psi} = 6,8948 \cdot 10^3 \text{ Па}$)



ления в напорном канале. Давление в дренажной полости было постоянным и равным 0,1 МПа. Общая закономерность, отмеченная для полиэтиленовых мембран [15], сохраняется: для легких газов эффект давления незначителен, с ростом молекулярных характеристик σ_{ii}^* и ϵ_{ii}^* , определяющих энергетику межмолекулярного взаимодействия (см. разд. 3.2), влияние давления становится заметным.

Опытные данные обобщены в форме соотношения (3.70), причем коэффициент растворимости уже не является постоянным, как в полиэтиленовых мембранах. Установлено, что в пределах исследованного интервала давлений можно использовать линейную функцию давления $\sigma(T, P) = \sigma(T, P \rightarrow 0) + mP$, а коэффициент диффузии сохраняет линейную форму связи с концентрацией растворенных газов (см. рис. 3.11). Таким образом, в кремнесодержащих полимерных мембранах барическая зависимость проницаемости газов определяется и сорбционным, и диффузионным факторами. Линейный закон изменения $\lg \Lambda(T, P)$ от давления ограничен областью невысоких давлений опыта, где коэффициент активности компонента в газовой фазе γ_i остается примерно постоянным.

Проницаемость полярного газа SO_2 через асимметричную мембрану из поливинилтриметилсилана, исследованная [17] до $P = 0,3 \text{ МПа}$, также обобщается соотношением (3.74), причем значение m в показателе экспоненты оказалось сильной функцией температуры (см. рис. 3.9). Обнаружено с ростом давления некоторое пластифицирующее воздействие SO_2 на мембрану из поливинилтриметилсилана, хотя сродство этого полярного газа и неполярного полимера невелико, что уже обсуждалось ранее при анализе данных табл. 3.1 по сорбционному равновесию.

В работах [6, 14] обсуждаются также аномалии проницаемости полимеров при дифференциальном режиме, когда движущая сила процесса намного меньше давления в напорном канале $\Delta P/P \ll 1$. Обнаруженный [18] эффект резкого увеличения проницаемости в дифференциальном режиме объясняют образованием в матрице вторичных структур и появлением в связи с этим новых механизмов переноса массы. Надмолекулярные объединения частиц растворенного газа — кластеры — при определенной их концентрации в матрице образуют зону повышенной проницаемости. При дифференциальном режиме эта зо-

на может охватывать большую часть селективного слоя мембраны и создать наблюдаемые аномалии проницаемости.

Общие положения такого подхода в принципе не противостоят известным принципам (см. главу 1) о возникновении ячеек самоорганизации в нелинейных неравновесных мембранных системах, поскольку возникающая в матрице неоднородная структура явно удалена от состояния равновесия, если иметь в виду характерные времена релаксации для структурных элементов полимерной матрицы. В известном смысле процессы переноса в таких системах приближаются к кооперативным явлениям, осложненными химическим взаимодействием проникающего вещества с другими компонентами в мембране. Следует заметить, что данные [18], послужившие основой такого рода обобщений, нуждаются в тщательной экспериментальной проверке.

В целом имеющаяся информация о влиянии давления на проницаемость материалов, пригодных для создания мембранных матриц, недостаточна для получения достаточно надежных расчетных соотношений. Это в первую очередь относится к полимерным материалам на кремнийорганической основе.

3.4. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ПРОНИЦАНИЯ

Обсудим проблему селективности процесса в полимерных мембранах. Столь большое число факторов, влияющих на проницаемость чистых газов, очевидно, скажется на селективности процесса. При разделении газовых смесей в общем случае необходимо учитывать взаимное влияние диффузионных потоков компонентов в мембране, при этом основные сорбционные и диффузионные характеристики процесса оказываются сложной функцией состава газовой смеси. Небольшая примесь сильно-сорбируемого компонента, который отличается специфическим взаимодействием с веществом матрицы мембраны или одним из прочих компонентов смеси, может радикально изменить проницаемость всех компонентов, поэтому принцип аддитивности при определении общего потока через мембрану и оценку селективности процесса на этой основе следует проводить с большой осторожностью. Тем не менее воспользуемся указанным принципом для выявления некоторых закономерностей разделения.

Реальный фактор разделения бинарной смеси, согласно (3.51) и (3.69) можно представить в виде соотношения

$$\alpha_{ij}(T, P, x_1, \dots, x_n) = \alpha_{ij}^0(T, P_{ст}) \frac{\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_n)}{\gamma_j(T, P, x_1, \dots, x_n)} \Omega_{ij}(P, T, C_1, \dots, C_n), \quad (3.75)$$

где $\alpha_{ij}^0(T, P_{ст})$ — идеальный фактор разделения газовой смеси при условиях, когда влиянием давления и концентрации раст-

воренного вещества можно пренебречь; $\gamma_i(T, \bar{P}, x_1, \dots, x_n)$ — коэффициенты активности компонентов в реальной газовой смеси; $\Omega_{ij}(P, T, C_1, \dots, C_n)$ — функция давления, учитывающая концентрационную зависимость коэффициентов диффузии в многокомпонентной диффузионной среде мембраны, пластификацию матрицы мембраны и деформацию ее структуры под воздействием внешнего давления, взаимное влияние диффузионных потоков на процессы переноса и сорбционные равновесия; значение γ_i рассчитаны при среднем давлении в мембране $\bar{P} = (P' + P'')/2$.

Исследуем селективность процесса разделения смеси. Сначала выясним влияние состава и температуры на идеальный фактор разделения $\alpha_{ij}^0(T, P_{ст})$ при $P_{ст} \rightarrow 0$; затем определим влияние неидеальности газовой фазы, т. е. отношения коэффициентов активности $\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_n)/\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_n)$; далее, оценим влияние функции давления $\Omega_{ij}(P, T, C_1, \dots, C_n)$; наконец, рассмотрим взаимосвязь между селективностью, проницаемостью и химической природой полимерной матрицы мембраны.

3.4.1. Влияние температуры и состава газовой смеси на селективность проникания

Температурная зависимость идеального фактора разделения, согласно (3.51) и (3.57), определится соотношением

$$\alpha_{ij}^0(T, P_{ст}) = \alpha_{ij}^0(T_0, P_{ст}) \exp \left[- \frac{(\Delta H_i^G - \Delta H_j^G) + (E_i^A - E_j^A)}{(RT)} \right], \quad (3.76)$$

где $\alpha_{ij}^0(T_0, P_{ст})$ — постоянная для данной системы, имеющая смысл фактора разделения при некотором, обычно экстраполированном значении температуры T_0 , когда экспонента стремится к единице:

$$\alpha_{ij}^0(T_0, P_{ст}) = \frac{D_{im}(T_0, P_{ст})}{D_{jm}(T_0, P_{ст})} \alpha_{ij}^c(T_0, P_{ст}). \quad (3.77)$$

Обсудим влияние состава смеси, используя соотношение (3.77) и корреляции диффузионного и сорбционного факторов разделения от молекулярных констант σ_{ii}^* и ϵ_{ii}^* . Для диффузионного фактора D_{im}/D_{jm} получены соотношения (3.38—3.40), при $P_{ст} \rightarrow 0$ можно исключить концентрационную зависимость коэффициентов диффузии и ограничиться уравнением (3.39). Найдем подобные корреляции для коэффициента сорбционного разделения, используя соотношения (3.12—3.21).

Если рассматривать растворимость как двухстадийный процесс поверхностной сорбции и смешения конденсированных фаз компонента газовой смеси и вещества мембраны, то константу сорбционного равновесия в уравнении (3.6) можно представить

в виде произведения констант адсорбции и процесса смешения конденсированной фазы с матрицей

$$K^*(T_0) = K^a(T_0)K^{cm}(T_0).$$

Согласно (3.7) фактор сорбционного разделения при $P_{ст} \rightarrow 0$ равен отношению констант равновесия:

$$\alpha_{ij}^c(T_0, P_{ст}) = \frac{K_i^a(T_0)}{K_j^a(T_0)} \frac{K_i^{cm}(T_0)}{K_j^{cm}(T_0)}. \quad (3.78)$$

Отношение констант адсорбционного равновесия определим по уравнению (2.38).

Оценим величину $K_i^{cm}(T_0)/K_j^{cm}(T_0)$, используя допущение, что молекулярное взаимодействие в матрице ограничено дисперсионными силами и раствор газа в матрице мембраны относится к классу регулярных растворов, для которых избыточный потенциал Гиббса примерно равен энтальпии смешения [1]. На этом основании запишем, учитывая (3.4) и (3.5):

$$K_i^{cm}(T_0) \approx \exp[-\Delta H_i^{cm}/(RT_0)].$$

Далее, используя корреляции (3.16) и (3.20) или $x_m \rightarrow 1$, получим:

$$K_i^{cm} \approx \exp\left\{-\frac{Z_{im}}{2K_B T_0} \left[(\epsilon_{ij}^*)^{0,5} - (\epsilon_{jj}^*)^{0,5} \right]^2 \right\}. \quad (3.79)$$

Подстановка выражений (2.38) и (3.79) в уравнение (3.78) с учетом допущений

$$(\epsilon_{im}^*)^{0,5} (\epsilon_{mm}^*)^{0,5} \approx (\epsilon_{jm}^*)^{0,5} (\epsilon_{mm}^*)^{0,5}; \quad Z_{ii} = Z_{im}; \quad Z_{jj} = Z_{jm}$$

позволяет получить искомую корреляцию коэффициента сорбционного разделения и молекулярных констант разделяемых газов:

$$\alpha_{ij}^c(T_0, P_{ст}) \approx \exp[(\epsilon_{ii}^* Z_{ii} - \epsilon_{jj}^* Z_{jj})/(k_B T_0)].$$

Для анализа селективности экспоненту в последнем уравнении удобнее аппроксимировать степенной функцией

$$\alpha_{ij}^c(T_0, P_{ст}) \approx [Z_{ii} \epsilon_{ii}^* / (Z_{jj} \epsilon_{jj}^*)]^m. \quad (3.80)$$

Используя (3.39) и (3.80) получим корреляцию для идеального фактора разделения бинарной смеси:

$$\alpha_{ij}^0(T_0, P_{ст}) \approx (\sigma_{ii}^* \epsilon_{ii}^* / \sigma_{jj}^* \epsilon_{jj}^*)^{-3n} [Z_{ii} \epsilon_{ii}^* / (Z_{jj} \epsilon_{jj}^*)]^m. \quad (3.81)$$

Таким образом, идеальный фактор разделения оказывается функцией параметров парного потенциала молекулярного взаимодействия σ_{ii}^* и ϵ_{ii}^* [см. уравнения (3.12)–(3.15)] и координационных чисел Z_{ii} и Z_{jj} в конденсированной фазе чистых компонентов. Постоянные b и n , характеризующие свойства матрицы мембраны, могут быть рассчитаны по известным значениям коэффициентов диффузии и растворимости близких го-

мологов в данной мембране [6] [(см. уравнения (3.6), (3.7), (3.36), (3.39))].

Для веществ молекулярного строения, близкого к сферической симметрии, $Z_{ii} \approx Z_{jj}$ и с учетом (3.14) и (3.15) при $\omega=0$ получим качественную корреляцию идеального фактора разделения с критическими параметрами разделяемых газов:

$$\alpha_{ij}^0(T, P_{ct}) \approx (T_{ci}/T_{cj})^{m-n} (P_{cj}/P_{ci})^n. \quad (3.82)$$

Критические параметры газов хорошо известны; кроме того, имеются корреляции T_c и P_c с молекулярной массой и структурными составляющими молекул [2], что открывает возможность для прогноза селективности мембран. Для веществ с заметной асимметрией молекулярного потенциала, например, гомологов метана и этилена, коэффициент α_{ij}^0 должен возрастать с увеличением фактора ацентричности, что следует из (3.81) после подстановки соотношений (3.14) и (3.15). В целом это соответствует опытным данным, однако установлено [6], что величина n , характеризующая падение коэффициента диффузии с ростом объема молекулы, в гомологических рядах не остается постоянной, заметно уменьшаясь с ростом ацентричности.

Для газов, молекулы которых обладают заметным дипольным моментом (NO_2), корреляции типа соотношений (3.81) и (3.82) также могут быть использованы для прогноза селективности; при этом следует учесть усиление сорбционной селективности и более интенсивное падение коэффициента диффузии за счет интенсивного взаимодействия этого компонента с матрицей.

Исследуем влияние температуры на идеальный фактор разделения. Температурная зависимость проницаемости чистых компонентов, как это следует из уравнения (3.76), зависит от энтальпии растворения ΔH_i^c и энергии активации диффузии E_i^d . Однако избирательность сорбционного процесса α_{ij}^c , как показано в разд. 2.2, при изменении температуры оказывается более консервативной характеристикой, чем проницаемость $\Lambda(T)$.

Вид функции $\alpha_{ij}^c(T)$ определяется разностью энтальпий растворения компонентов [см. уравнение (2.20)]:

$$\alpha_{ij}^c(T, P_{ct}) = \alpha_{ij}^c(T_0, P_{ct}) \exp [-(\Delta H_i^c - \Delta H_j^c)/(RT)]. \quad (3.83)$$

Аналогично для диффузионного фактора, используя (3.55), имеем:

$$\alpha_{ij}^d = \frac{D_{im}(T, P_{ct})}{D_{jm}(T, P_{ct})} = \frac{D_{im}(T_0, P_{ct})}{D_{jm}(T_0, P_{ct})} \exp \left[- \frac{E_i^d - E_j^d}{RT} \right]. \quad (3.84)$$

Корреляции энтальпии растворения ΔH_i^c и энергии активации диффузии E_i^d с молекулярными характеристиками разделяемых газов обсуждались в разд. 3.2 и 3.3 и даны на рис. 3.2 и 3.3.

Энергия активации диффузии является функцией площади сечения молекулы [6]:

$$E_i \sim A(\sigma_{ii}^*)^2. \quad (3.85)$$

После подстановки уравнений (3.85) в (3.84) и (3.21) в (3.83) получим температурную зависимость сорбционного и диффузионного факторов разделения и селективности мембраны в виде соотношений

$$\alpha_{ij}^c(T, P_{ст}) = \alpha_{ij}^c(T_0, P_{ст}) \exp [-(Z_{ii}\epsilon_{ii}^* - Z_{jj}\epsilon_{jj}^*)/(k_B T)],$$

$$\alpha_{ij}^d(T, P_{ст}) = \frac{D_{im}(T, P_{ст})}{D_{jm}(T, P_{ст})} = \frac{D_{im}(T_0, P_{ст})}{D_{jm}(T_0, P_{ст})} \exp \left[A \frac{(\sigma_{ii}^*)^2 - (\sigma_{jj}^*)^2}{k_B T} \right], \quad (3.86)$$

$$\alpha_{ij}^0(T, P_{ст}) = \alpha_{ij}^0(T_0, P_{ст}) \times$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{[Z_{ii}\epsilon_{ii}^* + A(\sigma_{ii}^*)^2] - [Z_{jj}\epsilon_{jj}^* + A(\sigma_{jj}^*)^2]}{k_B T} \right\}$$

Используя уравнения (3.14) и (3.15), можно получить корреляции для $\alpha_{ij}^0(T, P_{ст})$, подобные соотношению (3.82).

Из анализа идеального фактора разделения при $P_{ст} \rightarrow 0$ можно сделать следующие основные выводы:

селективность процесса проникания, не осложненного специфическими видами взаимодействия газов с матрицей, определяется соотношением параметров парного потенциала ϵ_{ii}^* , σ_{ii}^* и координационных чисел Z_{ii} чистых компонентов смеси в конденсированной фазе — чем больше энергия связи ($|\epsilon_{ii}^*| > |\epsilon_{jj}^*|$) и чем компактнее молекула ($\sigma_{ii}^* < \sigma_{jj}^*$), тем выше идеальный фактор разделения;

отклонение молекул i -го газа от сферической формы, появление дипольных моментов или образование водородной связи приводит к изменению координационных чисел и энергии связи и, как правило, способствует росту α_{ij}^0 ;

температурная зависимость α_{ij}^0 также является функцией величин σ_{ii}^* , ϵ_{ii}^* и Z_{ii} — чем сильнее различаются эти молекулярные характеристики, тем существеннее изменения функции $\alpha_{ij}^0(T, P_{ст})$;

методы подобия позволяют дать оценку селективности мембран на основе известных значений критических параметров P_c , T_c и фактора ацентричности силового поля молекулы ω .

3.4.2. Влияние давления на селективность проникания

Для анализа влияния давления газовой смеси на идеальный фактор разделения можно воспользоваться уравнениями (3.64), (3.65) и (3.69). Если допустить, что сжатие мембраны и вызванное этим уменьшение свободного объема матрицы действует идентично для всех компонентов смеси, то из уравнения (3.69) можно исключить коэффициенты κ и χ_i , учитывающие

сжимаемость матрицы мембраны и растворенного газа. В этом случае влияние давления на селективность будет определяться различием концентрационной зависимости коэффициента диффузии по уравнению (3.64), а также барической зависимостью константы Генри и коэффициентов активности компонентов газовой смеси по уравнениям (3.66) и (3.67). Тогда функция давления $\Omega_{ij}(P, T, C_1 \dots C_n)$ в уравнении (3.75) определится соотношением:

$$\Omega_{ij}(P, T, C_1, \dots, C_n) = \exp \left[\frac{B}{f(T, P, \varphi_i = 0)} \frac{\beta_i \varphi_i - \beta_j \varphi_j}{f(T, P, \varphi_i = 0) + \beta_i \varphi_i + \beta_j \varphi_j} - \frac{(\bar{V}_{im}^\infty - \bar{V}_{jm}^\infty)}{RT} P \right]. \quad (3.87)$$

Первый член в показателе экспоненты учитывает различие в концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии чистых компонентов в данном полимере, величины β_i и β_j характеризуют, согласно (3.64), изменение свободного объема диффузионной среды с ростом объемной доли φ_i растворенного компонента, $f(T, P, \varphi_i = 0)$ — доля свободного объема матрицы мембраны. Величины φ_i и φ_j определяются растворимостью компонентов и являются функцией давления.

Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии уже обсуждалась нами по данным [6]: в области малых φ_i наблюдается рост D_{im}^0 , тем более существенный, чем выше растворимость компонента и больше давление. Таким образом, селективность процесса α_{ij} будет возрастать за счет увеличения коэффициентов самодиффузии более растворимого i -го компонента. Следует оговориться, что подобный вывод ограничен допущением о независимости диффузионных потоков, т. е. речь идет лишь об идеальном факторе разделения. В реальных системах пластификация матрицы, как уже неоднократно отмечалось, приведет к изменению коэффициентов диффузии всех компонентов и это является одной из основных причин, вызывающих отклонение селективности от идеальных значений.

Второй член в показателе экспоненты учитывает различную барическую зависимость константы Генри, влияние этого члена на селективность меньше, чем на проницаемость, поскольку парциальные мольные объемы газов \bar{V}_{im}^∞ в полимерах при бесконечном разбавлении достаточно близки [2].

Коэффициент летучести компонента в газовой смеси определяется уравнением

$$\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_n) = f(T, P, x_1, \dots, x_n) / (Px_i),$$

т. е. является функцией температуры, давления и состава газовой смеси. Методы расчета γ_i достаточно хорошо разработаны, необходимые расчетные соотношения приведены в [2]. Следует заметить, что концентрационная зависимость γ_i также

является одним из важнейших факторов отклонения реальной проницаемости и селективности от их идеальных значений. Если ограничиться только влиянием давления и использовать для оценки γ_i уравнение (3.66), то можно записать:

$$\frac{\gamma_i(T, P)}{\gamma_i(T, P)} = \exp \left[\frac{B_i(T) - B_i(T)}{RT} P \right] \approx \frac{Z_i(T, P)}{Z_i(T, P)}.$$

Второй вириальный коэффициент так же является функцией параметров молекулярного потенциала [1, 2]:

$$B_i(T) = (V_m)_i k_B T / \epsilon^{*}_{ii} = 2/3 \pi N_A k_B (\sigma^{*}_{ii})^3 T / \epsilon^{*}_{ii},$$

поэтому анализ отношения коэффициентов летучести можно свести к сопоставлению молекулярных характеристик ϵ_{ii}^* и σ_{ii}^* :

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_j} \approx \exp \left[2 \pi \left(\frac{(\sigma^{*}_{ij})^3}{\epsilon^{*}_{ij}} - \frac{(\sigma^{*}_{jj})^3}{\epsilon^{*}_{jj}} \right) P \right]$$

или, используя уравнения (3.14) и (3.15), рассматривать γ_i/γ_j как функцию критических параметров.

Для систем, где $M_i > M_j$ и $T_{ci} > T_{cj}$ отношение $\gamma_i/\gamma_j < 1$ и снижается с ростом давления, если температура газа ниже температуры Бойля T_B , а давление меньше критических давлений чистых компонентов (см. рис. 3.12). В этих условиях отклонения свойств компонентов от состояния идеального газа, определяемое коэффициентами летучести, снижает селективность процесса при повышении давления.

Общий эффект изменения селективности проникания газов через полимерные мембраны определяется одновременным воздействием диффузионного и сорбционного факторов разделения, каждый из которых, как было показано выше, является сложной функцией температуры и давления. В качестве примера в табл. 3.9 приведены результаты экспериментальной работы [16],

Таблица 3.9. Отношение коэффициентов проницаемости α^0_{ij} , диффузии α^A_{ij} и растворимости α^c_{ij} диоксида углерода и метана в мембранах из полидиметилсилоксана $[(CH_3)_2SiO]_x$ и трифторпропилметилсилоксана $[(CF_3CH_2CH_2)CH_3SiO]_x$ по данным [16]

Полимер	α_{ij}	P=690 кПа			P=1380 кПа		
		10 °C	35 °C	55 °C	10 °C	35 °C	55 °C
$[(CH_3)_2SiO]_x$	$\alpha^0 = \Lambda_{CO_2} / \Lambda_{CH_4}$	4,36	3,19	2,61	4,58	3,22	2,59
	$\alpha^A = D_{CO_2} / D_{CH_4}$	1,29	1,09	1,14	1,24	1,10	1,13
	$\alpha^c = \sigma_{CO_2} / \sigma_{CH_4}$	3,38	2,94	2,29	3,71	2,94	2,29
	$\alpha^0 = \Lambda_{CO_2} / \lambda_{CH_4}$	12,6	6,92	5,19	20,5	7,91	6,59
$[(CF_3CH_2CH_2)CH_3SiO]_x$	$\alpha^A = D_{CO_2} / D_{CH_4}$	1,55	1,03	0,44	2,35	1,13	1,20
	$\alpha^c = \sigma_{CO_2} / \sigma_{CH_4}$	8,14	6,74	5,50	8,73	7,02	5,50

позволяющие проследить изменение идеального фактора разделения α^0 , коэффициентов диффузионного и сорбционного разделения диоксида углерода и метана в мембранах из полидиметилсилоксана $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_x$ и политрифторопропилметилсилоксана $\{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}\}_x$ (см. также табл. 3.3 и рис. 3.5 и 3.7). Видно, что в исследованной области температур и давлений процессом, определяющим изменение селективности проникания CO_2 и CH_4 в более проницаемой мембране $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_x$ оказалось сорбция CO_2 — газа с более высокой критической температурой. Напротив, для политрифторопропилметилсилоксана лимитирующим оказывается процесс диффузии газов в полимере. Величины $D_{im}(T, C_{im} \rightarrow 0)$ здесь на порядок ниже, а энергии активации E_i^A выше, чем в полидиметилсилоксане (см. табл. 3.2).

Для всех мембран, исследованных в [16], влияние давления на селективность процесса наиболее существенно при низких температурах, где отмечены большие значения коэффициента растворимости.

3.4.3. Влияние свойств матрицы мембраны на селективность проникания

Спектр гомополимеров, пригодных для получения мембран, весьма широк. Еще большие возможности дает пользование сополимеров и композиционных материалов. Влиянию химической природы и структуры полимерной матрицы на проницаемость газов и селективность процесса разделения уделено много внимания в целом ряде обзоров [6, 8, 10, 14]. Отмечается широкий диапазон изменения проницаемости (примерно на пять порядков) и гораздо более узкий интервал изменения селективности.

Между селективностью α_{ij} и проницаемостью различных полимерных материалов по заданной паре компонентов, как показывает обобщение опытных данных [6], существует довольно четкая корреляция:

$$\ln \alpha_{ij} = A + B \ln \Lambda_i, \quad (3.88)$$

где A и B в первом приближении зависят только от свойств разделяемых компонентов [см. также уравнения (3.81) и (3.86)]. Это наглядно иллюстрируется рис. 3.14. Полимеры с эластичной матрицей обладают высокой проницаемостью и низким фактором разделения. Мембраны с более жесткой стеклообразной структурой ($T < T_{\text{ст}}$), наоборот, отличает высокая селективность при низких значениях проницаемости.

Существуют пути направленного воздействия на химическую природу и структуру полимерной матрицы. Прежде всего это связано с использованием сополимеров, введением отдельных функциональных групп или заместителей в основную цепь полимера или в виде боковых ответвлений [6, 8, 12, 14, 16].

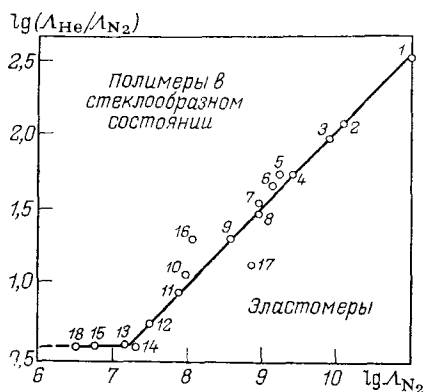


Рис. 3.14. Зависимость селективности процесса от проницаемости полимерных мембран по азоту [6]:

1 — поливинилиденхлорид; 2 — поливинилхлорид; 3 — полиамид; 4 — полипропилен; 5 — фторопласт-26; 6 — сополимер изопрена (74%) с акрилонитрилом (26%); 7 — поликарбонат; 8 — полиизобутилен; 9 — сополимер этилена с винилацетатом; 10 — сополимер этилена с винилацетатом; 11 — СКМС-30; 12 — СКС-30; 13 — полибутадиен; 14 — натуральный каучук; 15 — нитрил-силиконовый каучук; 16 — полистирол; 17 — сополимер этилена (90%) с пропиленом (10%); 18 — диметилсилоксановый каучук

В табл. 3.10 и 3.11 приведены значения коэффициента проницаемости He , O_2 , CO_2 и CH_4 для группы кремнесодержащих полимеров при давлении $P=690$ КПа и температуре 35°C , а также значения идеального фактора разделения некоторых пар газов на этих же полимерах [16]. Общая тенденция, определяемая соотношением вида (3.88), сохраняется: чем выше проницаемость, тем ниже селективность процесса на мембране. Уравнение (3.60) и данные таблицы 3.5 [12] также позволяют проследить влияние химической природы матрицы мембраны на проницаемость для различных газов.

Полимерные материалы на кремнийорганической основе, обладающие благодаря гибкости связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ большой подвижностью звеньев полимерной матрицы и, как следствие, большей вероятностью перераспределения свободного объема, характеризуются высокими значениями коэффициентов диффузии и проницаемости. Введение карбоцепных звеньев обычно

Таблица 3.10. Коэффициенты проницаемости

He , O_2 , CO_2 и CH_4 для группы кремнесодержащих полимеров при $P=690$ КПа и $t=35^\circ\text{C}$ по данным [16]

Полимер	Коэффициент проницаемости $\Delta \cdot 10^8$, $\text{см}^3(\text{газа})/\text{см}/(\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см рт. ст.})$			
	He	O_2	CO_2	CH_4
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	5,61	9,33	45,53	13,53
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}]_x$	2,29	3,12	15,06	4,74
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{H}_7\text{SiO}]_x$	2,54	3,83	23,03	5,70
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO}]_x$	1,33	1,90	9,32	3,13
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$	2,47	2,17	13,88	2,01
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiO}]_x$	0,34	0,32	2,39	0,36
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x$	0,98	1,01	5,49	1,30
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	2,72	3,94	18,83	5,97
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	1,94	2,65	13,06	3,95
$\{(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_x$	1,74	2,37	11,99	3,60
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	0,84	0,74	5,18	1,06
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	0,33	0,11	0,64	0,12

Таблица 3.11. Идеальные факторы разделения некоторых газов для группы кремнесодержащих полимеров при $P=172$ КПа и $t=35^\circ\text{C}$ по данным [16]

Полимер	Идеальный фактор разделения α_{ij}^0		
	O_2/N_2	CO_2/CH_4	CH_4/He
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x$	2,0	3,1	2,5
$(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO})_x$	2,3	2,9	2,4
$(\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{SiO})_x$	2,2	3,1	2,2
$(\text{CH}_3\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO})_x$	2,3	3,0	2,3
$[(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_3\text{SiO}]_x$	2,1	5,6	0,76
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{SiO})_x$	3,1	6,4	1,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_x$	2,3	4,0	1,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	2,3	3,2	2,1
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	2,3	3,3	2,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	2,6	3,5	1,9
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}m-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	2,6	4,7	1,3
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x$	3,3—4,1	5,1	0,33

снижает проницаемость, однако позволяет в ряде случаев улучшить некоторые технологические свойства полимера, важные для получения мембран в виде пленок, волокон и трубок.

Обсуждаются [14] возможности управления проницаемостью полимерных мембран за счет модификации поверхности мембранной матрицы веществом иной природы. Повышение газопроницаемости модифицированной мембраны является следствием изменения механизма сорбции на межфазной границе и реализации в этой области режима неравновесного массопереноса. Коэффициенты диффузии растворенного газа в матрице мембраны (вдали от границ) остаются неизменными при поверхностной модификации.

Газоразделительные характеристики полимерных мембран зависят также от состояния свободных концов макромолекул. Экспериментально и на основе модели свободного объема установлено, что свободные концы макромолекул (обычно линейного типа) вносят дополнительное возмущение, увеличивая подвижность структурных элементов. В пространственно-сшитых полимерах возникает более жесткая структура и как следствие снижаются кинетические характеристики. Некоторые расчетные соотношения для оценки влияния сшивки на проницаемость приведены в [6].

Кроме удовлетворительных сорбционных и диффузионных характеристик, анализу которых была посвящена данная глава, полимерные материалы, пригодные для создания мембран, должны удовлетворять целому ряду важных требований, среди которых наиболее существенны следующие: химическая инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси (это не

относится к реакционно-диффузионным мембранам); возможность создания бездефектного и очень тонкого селективного слоя; механическая прочность, эластичность и стабильность основных свойств; специальные технологические требования, связанные с формой мембранного элемента и методами его получения: невысокая стоимость.

Синтез новых полимеров и особенно применение сополимеров и композиционных материалов с их неисчерпаемыми возможностями изменять структуру мембранной матрицы в принципе делает полимерные мембраны наиболее перспективным типом разделительных систем, позволяющим в максимальной степени удовлетворить специфике каждой конкретной задачи, хотя проблема оптимизации свойств материала в сочетании с другими технологическими требованиями остается весьма сложной задачей.

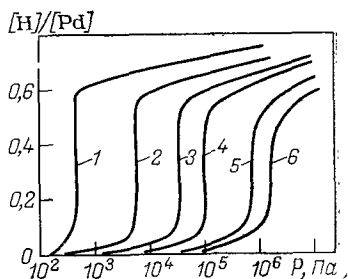
3.5. МАССОПЕРЕНОС В МЕМБРАНАХ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ЖЕСТКОЙ АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ

Кристаллические и плотные аморфные материалы обычно непригодны для создания мембран. Это обусловлено малой долей свободного объема и большим временем релаксации для процессов перераспределения вакансий и других дефектов структуры, в результате чего резко снижается растворимость газов и скорость миграции растворенного вещества. Равновесные и кинетические свойства подобных систем во многом определяются высокими значениями потенциала межатомного (межмолекулярного) взаимодействия, обычно превышающего средние значения кинетической энергии $K_B T$; этим объясняется малая подвижность структурных элементов. Однако легкие газы типа H_2 , He, O_2 , N_2 с наиболее низкими значениями параметров (ϵ_{ii}^* , σ_{ii}^*) парного потенциала молекулярного взаимодействия могут в некоторых плотных матрицах образовывать системы с повышенной растворимостью и удовлетворительными диффузионными характеристиками. Наиболее перспективны металлические мембраны на основе палладия для извлечения водорода, а также стекла для выделения гелия [8, 10, 19—21].

Чистый палладий и водород образуют твердый раствор внедрения, кристаллическая матрица которого образована ионами металла, водород в атомарном состоянии находится в междоузлиях кристаллической решетки. Ионизационный потенциал атомарного водорода (13,5 эВ) в несколько раз превышает ионизационный потенциал других атомов, поэтому в состоянии равновесия наиболее вероятно, что протон сохраняет связь со своим электроном и водород пребывает в атомарном состоянии, как и другие двухатомные газы.

Известно, что состояние твердого раствора определяется из условия минимума его свободной энергии. Раствор будет многофазным, если процесс распада на отдельные твердые фазы сопровождается уменьшением свободной энергии. Экспериментальные изотермы растворимости водорода в палладии, пред-

Рис. 3.15. Изотермы сорбции водорода в палладин при различных температурах [8]:
1 — 298,2 К; 2 — 343; 3 — 393; 4 — 430; 5 — 516; 6 — 571 К



ставленные на рис. 3.15, по существу описывают концентрационную зависимость свободной энергии раствора от его концентрации, выраженной относительным количеством атомов водорода $[H]/[Pd]$.

В области, лежащей ниже критической точки раствора ($P_{кр}=2$ МПа и $[H]/[Pd]=0,27$ и $T_{кр}=570$ К) наблюдается распад раствора на две фазы. Неупорядоченная фаза α с хаотическим распределением атомов водорода в междоузлиях соответствует области малых концентраций, непрерывно расширяющейся с ростом температуры. Упорядоченная фаза внедрения β устойчива при высоких концентрациях водорода.

Процесс упорядочивания сводится к такому перераспределению атомов водорода, при котором возникает определенная периодичность, т. е. дальний порядок в их расположении в основной матрице. Это сопровождается, в отличие от упорядоченных фаз растворов замещения, сильным изменением периода кристаллической решетки основной матрицы с ростом концентрации атомов внедрения. Принято считать [22], что искажение решетки носит упругий характер, а процесс упорядочивания, т. е. перераспределения атомов внедрения, приводит к релаксации внутренних напряжений. В пользу идеи о доминирующей роли деформационного взаимодействия свидетельствует плавный, почти линейный характер изотермы сорбции в области упорядоченной фазы.

В термодинамических представлениях процесс упорядочивания сопровождается уменьшением свободной энергии раствора (кривая сорбции вогнута относительно оси концентраций). Промежуточная область, соответствующая скачкообразному изменению концентрации, является гетерофазной, т. е. представляет собой смесь зон упорядоченной и неупорядоченной фаз, которая также характеризуется определенными морфологическими особенностями [21, 22]. Термодинамика фазовых переходов трактует этот диапазон состояний как область потери устойчивости однородного раствора, включающая метастабильные и абсолютно неустойчивые состояния.

Таким образом, при температурах ниже критической для данного раствора кристаллическая мембрана может быть однородным раствором в неупорядоченном и упорядоченном состоянии или гетерофазной системой с довольно сложной субструктурой из упорядоченных и неупорядоченных зон.

Естественно, диффузионные характеристики мембраны при этих условиях различны. С ростом температуры область неупорядоченной фазы расширяется и при $T > T_{кр}$, когда энергия

межатомного взаимодействия намного меньше кинетической энергии $K_b T$, раствор при любых концентрациях становится неупорядоченным.

Растворение водорода и других двухатомных газов в металлах сопровождается диссоциацией молекулы на поверхности. Равновесие системы в этом случае определяется равенством нулю химического сродства: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ (где ν_i и μ_i — стехиометрические коэффициенты и химические потенциалы реагентов в фазах).

Используя выражения (3.1) и (3.2) для химического потенциала, можно получить уравнение изотермы сорбции, связывающее концентрацию растворенного вещества C_{im} и его парциальное давление в газовой фазе p_i при полной диссоциации растворенного газа

$$C_{im} = [K(T)/(RT)]^{0.5} p_i^{0.5} = \xi p_i^{0.5}, \quad (3.89)$$

где $K(T)$ — константа сорбционного равновесия, равная произведению констант диссоциации и распределения растворенного вещества между фазами при условии, что обе фазы являются идеальными системами.

Соотношение (3.89) соблюдается только для неупорядоченной фазы раствора внедрения при малых концентрациях растворенного вещества. При температурах ниже критической линия изотермы имеет более сложный вид (см. рис. 3.15), определяемый зависимостью константы распределения от состава и субструктуры раствора. Следует обратить внимание на то, что достижение равновесия при низких температурах лимитируется стадией диссоциации на поверхности мембраны.

Коэффициент диффузии растворенного вещества в матрице мембраны зависит от температуры и состава раствора внедрения. Качественный анализ изменения D_{im} можно сделать на основе активационной и безактивационной модели процесса диффузии с использованием соответствующих уравнений разд. 3.3. Ранее показано, что подвижность диффундирующих частиц определяется вероятностью образования вакансии в матрице и энергией активации. Экспериментально найдено, что коэффициенты диффузии водорода в металлах на несколько порядков выше, чем других двухатомных газов. Например, при 20°C в железе $D_H = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_N = 8,8 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$. Аналогичны пропорции для палладия, никеля и других металлов.

Столь резкое различие кинетических коэффициентов нельзя объяснить только меньшими значениями параметров межатомного потенциала σ_{im}^* и ϵ_{im}^* . Принято считать, что миграция водорода в матрице от одного положения равновесия к другому происходит не в атомарной форме, а в виде протона. Если использовать для качественной оценки коэффициента диффузии соотношения (3.39) и учесть, что диаметр протона на пять по-

рядков меньше диаметра атома азота, несложно заметить хорошую корреляцию величин σ_{im}^* и D_{im} .

Энергия активации диффузии E_i^d в сплошных средах возрастает с увеличением размера мигрирующей частицы [см. уравнение (3.85)], для водорода в различных металлах эта величина колеблется в пределах 23—46 кКж/моль, для азота от 80 до 200 кДж/моль [8], поэтому с ростом температуры различие в значениях коэффициентов диффузии водорода и других веществ заметно уменьшается, в частности, при $t=900^\circ\text{C}$ для железа имеем $D_H=6,3\cdot 10^{-8}$ м²/с и $D_N=2,3\cdot 10^{-10}$ м²/с.

Скорость диффузии различна в упорядоченной и неупорядоченной фазах раствора; экспериментальные данные свидетельствуют о заметном росте значений D_{im} в области высоких концентраций водорода [8]. Ранее отмечалось, что образование упорядоченной фазы раствора внедрения сопровождается сильным деформационным взаимодействием в матрице, приводящим к заметному увеличению параметров кристаллической решетки, что эквивалентно росту доли свободного объема при пластификации аморфной матрицы полимерной мембраны. Эти явления также приводят к увеличению скорости диффузии и растворимости. При температурах, меньших критических, процесс диффузии по существу происходит в гетерофазной системе, состоящей из зон упорядоченной и неупорядоченной фаз с различными диффузионными характеристиками. В этой области эффективный коэффициент диффузии будет зависеть от субструктуры кристаллической матрицы мембраны, по аналогии с гетерофазными полимерными матрицами [см. уравнения (3.44) и (3.45)].

Проницаемость и селективность металлических мембран оценивают подобно другим непористым материалам, коэффициентом проницаемости и фактором разделения

$$\Lambda_i = D_{im}\xi_i; \quad \alpha_{ij} = (D_{im}/D_{jm})\alpha_{ij}^c.$$

При малых концентрациях растворенного вещества можно использовать соотношение (3.89) и для плотности потока газа получить уравнение

$$J_i = D_{im}\xi_i[(P_i')^{0,5} - (P_i'')^{0,5}]/\delta_m.$$

Основные выводы, сделанные в разд. 3.3 и 3.4 при анализе проницаемости и селективности непористых полимерных мембран, корректны и для металлических мембран. Следует лишь отметить высокие значения селективности при извлечении водорода из смеси с другими газами, кроме дейтерия. Фактор разделения бинарной смеси $\text{H}_2\text{—D}_2$ на металлических мембранах колеблется в пределах 1,38—1,65 [8].

Водород в палладии отличается не только большими (по сравнению с другими двухатомными газами) значениями коэффициента диффузии, но и повышенной растворимостью, что делает данную систему наиболее перспективной для извлечения

Таблица 3.12. Кинетические (по H_2) и механические характеристики палладия и сплавов на его основе (по данным [19])

Состав сплава							Предел прочности при 500 °С, 10^{-5} Н/м ²	Плотность потока водорода, моль/м ²
Pd	Ag	Au	Pt	Ph	Ru	Ir		
99,9	—	—	—	—	—	—	687	0,0171
90	10	—	—	—	—	—	893	0,0253
80	20	—	—	—	—	—	824	0,0283
70	30	—	—	—	—	—	755	0,0305
68	30	—	—	2	—	—	2158	0,0342
65	28	5	—	—	2	—	1472	0,0357
65	10	20	1	2	1,8	0,2	1913	0,0409

Примечание. Значения плотности потока водорода соответствуют давлениям в напорном канале $P'=0,294$ МПа, в дренажном канале $P'' \rightarrow 0$; толщина мембраны $\delta_m = 0,15$ мм.

водорода. Однако с ростом температуры коэффициенты проницаемости различных металлов по водороду сближаются, что открывает возможность использования более доступных материалов для создания металлических мембран.

Чистые металлы, в том числе и палладий, для изготовления мембран не используют по ряду технологических требований, прежде всего механической прочности и термической стойкости в газовой среде. Обычно мембранную матрицу создают из сплавов палладия с серебром, никелем, другими металлами; при этом свойства сплава должны обеспечить высокую проницаемость по водороду и удовлетворительные физико-механические характеристики. В табл. 3.12 приведены некоторые характеристики палладия и ряда сплавов на его основе. На рис. 3.16 представлены экспериментальные данные по проницаемости и диффузии водорода в сплавах палладия с серебром [8].

Повышение содержания серебра снижает коэффициент диффузии, особенно при высоких температурах. Коэффициент проницаемости изменяется более сложным образом, обнаруживая максимум, смещающийся с ростом температуры в область меньших содержаний примеси.

Матрица мембраны, изготовленная из сплава, обычно представляет гетерофазную систему с довольно сложной субструктурой, зависящей также и от технологии получения. Сорбционные и диффузионные характеристики каждой из фаз различны, средние значения растворимости и коэффициента диффузии, определяющие проницаемость мембраны, зависят от формы и размеров кристаллических образований, их взаимного расположения, концентрации растворенного вещества и других характеристик морфологии гетерофазных твердых растворов.

Зоны с повышенным содержанием серебра менее проницаемы для водорода и, подобно дисперсной фазе в полимере, создают дополнительное сопротивление диффузии и могут являть-

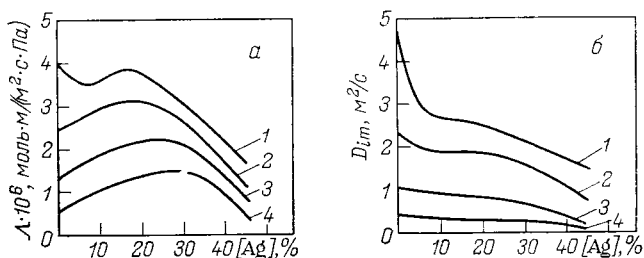


Рис. 3.16. Коэффициенты проницаемости (а) и диффузии (б) водорода в сплавах палладия с серебром [8]:

1 — $T=1073$ К; 2 — 973 К; 3 — 773 К; 4 — 623 К

ся местом локализации различных дефектов кристаллической структуры и дополнительными центрами сорбции. Изменением растворимости водорода в гетерофазной кристаллической матрице определяется максимум проницаемости сплавов определенного состава. Добавка никеля и других легирующих примесей позволяет заметно повысить предел прочности при сохранении достаточной пластичности, необходимой для изготовления бездефектных мембранных трубчатых элементов с толщиной стенки $0,01$ мм, при этом повышается их термостойкость в среде водорода.

Мембраны из поликомпонентных сплавов на основе палладия, серебра и никеля допускают эксплуатацию при температурах до 600°C , при этом необходима предварительная очистка разделяемой газовой смеси от серосодержащих соединений, окиси углерода, галогенидов и других примесей, которые способны образовывать с металлами устойчивые химические соединения (гидриды, карбиды, нитриды, оксиды), снижающие скорость диффузии. Следует помнить, что при более низких температурах, помимо снижения коэффициента диффузии, падает скорость диссоциации газа и химическая стадия процесса проницания становится лимитирующей.

Высокая селективность металлических мембран позволяет использовать их для получения водорода высокой чистоты.

Рассмотрим возможность использования плотных аморфных сред неорганической природы в качестве газоразделительных мембран. Установлено, что гелий, водород, неон обладают значительной проницаемостью в кварце и других видах стекла. В табл. 3.13 приведены значения A и D в кварце [8].

Основные закономерности проницания основаны на сорбционно-диффузионной модели процесса, подробно исследованной выше на примере полимерных мембран аморфной природы. В стеклах отсутствует дальний порядок в расположении частиц, хотя сильные молекулярные взаимодействия обеспечивают высокую плотность материала и его способность сохранять форму, т. е. свойства твердого тела.

Таблица 3.13. Коэффициенты диффузии и проницаемости газов в кварце [8]

Газ	T, К	$\Delta_i \cdot 10^{15},$ моль·м/(м ² ·с·Па)	$D_{im},$ м ² /с	$E_i^A,$ кДж/моль
Гелий	300	0,0187	$2,17 \cdot 10^{-12}$	25,3
	500	0,141	$1,26 \cdot 10^{-10}$	
	750	0,80	$9,5 \cdot 10^{-10}$	
Дейтерий	300	0,00004	$2,6 \cdot 10^{-15}$	38,8
	500	0,0108	$1,3 \cdot 10^{-12}$	
	250	0,176	$3,0 \cdot 10^{-11}$	
Неон	300	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	40,0
	500	0,017	$3,4 \cdot 10^{-13}$	
	250	0,038	$8,4 \cdot 10^{-12}$	
Аргон	950	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	120
	1150	$43 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-14}$	

Аморфная структура стекол объясняется чрезвычайно большими временами релаксации для процессов перераспределения свободных объемов и структурных частиц, образующих матрицу. В этом смысле стекла можно рассматривать как неравновесные системы, в которых может сформироваться периодическая структура. Известно, что стекла самопроизвольно кристаллизуются в течение длительного периода (в несколько сотен лет).

Малая доля свободного объема и весьма незначительная подвижность структурных элементов силикатных стекол должны приводить к неудовлетворительным сорбционным и диффузионным характеристикам для большинства газов. Если в металлических мембранах возможен процесс диссоциации двухатомных молекул и их диффузия в атомарной или даже протонной, как у водорода, формах, то в стеклах происходит миграция молекул растворенных газов. В результате проницаемость стекла с увеличением молекулярных характеристик диффундирующего газа резко падает, в частности для кварца при 400 °С коэффициенты проницаемости метана и азота равны $6 \cdot 10^{-22}$ моль·м/(м²·с·Па), т. е. примерно на шесть порядков ниже, чем проницаемость гелия. Высокая селективность мембран из силикатных стекол наряду с удовлетворительной проницаемостью по гелию является главным технологическим преимуществом этих систем при выделении гелия. Основные проблемы внедрения связаны с хрупкостью стеклянных трубчатых мембранных элементов.

МАССООБМЕН В КАНАЛАХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. УРАВНЕНИЯ МАССООБМЕНА

В напорных и дренажных каналах плоскокамерного модуля реализуется двумерное течение газа с односторонним или двусторонним отсосом или вдувом; при этом канал может быть ориентирован горизонтально или вертикально. В рулонных модулях кривизна канала не слишком велика, и в первом приближении можно использовать модели двумерного течения, однако следует учесть меняющуюся ориентацию стенок канала относительно вектора силы, связанной с гравитацией. В трубчатых и плетеноволоконных элементах внутренний канал обладает симметрией тела вращения, течение в них также двумерно. Внешняя цилиндрическая поверхность элемента омывается потоком газа, возникает задача массообмена на проницаемых поверхностях, образованных пучком трубок. Следует отметить, что свободно-конвективное движение (возникающее при потере устойчивости двумерного вынужденного движения вследствие концентрационной неоднородности плотности среды) в общем случае усложняет течение газа, делает его трехмерным.

Состояние сплошной движущейся среды описывается системой дифференциальных уравнений (включающей уравнения неразрывности, движения, энергии и диффузии) при определенных начальных и граничных условиях. Для каналов мембранных элементов граничные условия, помимо геометрических факторов, характеризуют входные профили скорости, концентрации и температуры, а также условия массопереноса через мембрану и пористую подложку. Кроме перечисленных соотношений, используют термическое уравнение состояния газовой смеси, а также дополнительные соотношения, позволяющие рассчитать коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии как функции температуры, давления и состава смеси.

Если ограничиться стационарным изотермическим и двумерным течением газа в каналах, то исходная система дифференциальных уравнений имеет следующий вид:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + r^{-\alpha} \frac{\partial(r^{\alpha} \rho v)}{\partial r} = 0, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \rho \left[u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial r} \right] = & - \frac{\partial P}{\partial x} + 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \times \\ & \times \left(r^{\alpha} \mu \left[\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + r^{-\alpha} \frac{\partial(r^{\alpha} v)}{\partial r} + \\ & + g_x(\rho - \rho_r = R); \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \rho \left[u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial r} \right] = - \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \left[\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right] \right) + \\ + r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(2r^{\alpha} \mu \frac{\partial v}{\partial r} \right) - 2\alpha r^{-2\alpha} \mu v - \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} + \right. \\ \left. + \mu r^{-\alpha} \frac{\partial (r^{\alpha} v)}{\partial r} \right) + g_r (\rho - \rho_r = R); \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\rho \left[u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial r} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) + r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\alpha} \rho D \frac{\partial \omega}{\partial r} \right). \quad (4.4)$$

В этих уравнениях x, r — осевая и радиальная координаты; R — координата стенки канала; u и v — осевая и радиальная составляющие скорости газового потока. Начало координат находится на оси симметрии канала во входном сечении. Для плоского канала $\alpha=0$, r соответствует расстоянию от плоскости симметрии канала по нормали к ней; для трубы $\alpha=1$, r соответствует радиусу. Условие изотермичности течения позволило в данной задаче не рассматривать уравнение энергии. В уравнении диффузии (4.4) исключены члены, соответствующие баро- и термодиффузии; величина ω характеризует массовую долю компонента смеси.

Рассмотрим подробнее граничные условия. Отсос или вдув изменяют гидродинамические условия на стенке; так что радиальная составляющая скорости не равна нулю и определяется проницаемостью мембраны:

$$v_{r=R} = [J/\rho]_{r=R}. \quad (4.5)$$

Если стенки напорного канала образованы непористыми мембранами, тангенциальную составляющую скорости на стенке можно считать равной нулю. Однако для дренажных каналов, а также для всех каналов при использовании пористых мембран иногда необходимо учесть скольжение [1]:

$$u_{r=R} = K_{ск} (\partial u / \partial r)_{r=R}, \quad (4.6)$$

где величина $K_{ск}$ связана с проницаемостью стенки. Для бинарной газовой смеси баланс массы проникающего компонента вблизи поверхности мембраны имеет вид:

$$J_1 = [\rho v \omega_1 - D_{12} \rho (\partial \omega_1 / \partial r)]_{r=R} = \Lambda_1 M_1 (p_1' - p_1'') / \delta_m. \quad (4.7)$$

Если мембрана проницаема только для одного компонента ($J=J_1$), то из (4.5) и (4.7) следует выражение для радиальной составляющей скорости газа у стенки канала:

$$v_{r=R} = - \frac{D_{12}}{1 - \omega_{r=R}} \left(\frac{\partial \omega}{\partial r} \right)_{r=R}$$

Если мембрана селективна и обладает различной проницаемостью для компонентов смеси, а при диффузионном смешении

газов объем не изменяется, то полный поток вещества определяется уравнением проницания через мембрану:

$$J_{r=R} = [\rho v]_{r=R} = \sum_i \Lambda_i M_i (p_i' - p_i'') / \delta_m. \quad (4.8)$$

В уравнениях (4.7) и (4.8) p_i' и p_i'' — парциальные давления компонентов газовой смеси у стенок напорного и дренажного каналов; δ_m и Λ_i — эффективная толщина и интегральная кинетическая характеристика разделительной перегородки, включающей мембрану и пористую подложку. Если сопротивление массопереносу в подложке незначительно, величины δ_m и Λ_i характеризуют толщину и проницаемость мембраны. Как показано в гл. 3, коэффициент проницаемости мембран определяется прежде всего локальными значениями термодинамических параметров и составом смеси у стенки напорного канала $\Lambda_i = \Lambda(P', T, \omega_1', \dots, \omega_n')$. Несложно заметить, что отсос в напорных каналах, как и вдув в дренажных будет меняться вдоль канала — это определяется изменением как движущей силы, так и коэффициентов проницаемости.

Кроме граничных условий на проницаемых стенках канала, существенно состояние среды во входных сечениях каналов. Для напорных каналов обычно используют плоские входные профили скорости и концентрации; в этом случае гидродинамический и диффузионный пограничные слои формируются совместно. В ряде случаев, когда имеется участок мембранного элемента с непроницаемыми стенками, входной профиль скорости в сечении, где начинается проницание через мембрану, принимают гидродинамически стабилизированным; далее в канале происходит деформация исходного распределения скорости и формирование диффузионного пограничного слоя.

Аналитическое исследование гидродинамики и массообмена в каналах с отсосом или вдувом проводят для ламинарных течений интегрированием системы уравнений (4.1) — (4.4), для турбулентных — на основе дифференциальных и интегральных соотношений модели пограничного слоя; при этом основные результаты по коэффициентам трения и числам массообмена обычно представляют в форме относительных законов сопротивления и массообмена [1—3]:

$$\Psi = \Psi(b); \quad \Psi^D = \Psi^D(b^D), \quad (4.9)$$

где $\Psi = c_f / c_{f_0}$, $\Psi^D = St^D / St_0^D$ — отношения соответственно коэффициентов трения и диффузионных чисел Стентона на проницаемых и непроницаемых стенках; b , b^D — параметры, характеризующие отсос (вдув).

Коэффициенты трения c_f характеризуются касательными напряжениями на стенке $\tau_{r=R}$:

$$c_f = \frac{2\tau_{r=R}}{\rho_e u_e^2} = \frac{2}{\rho_e u_e^2} \left[\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right]_{r=R}, \quad (4.10)$$

где μ — динамическая вязкость среды у стенки.

Диффузионное число Стентона определяется диффузионным потоком у стенки

$$St^A = \frac{J_{r=R}^A}{\rho_e u_e [\omega_{r=R} - \omega_e]} = \frac{(\rho D_{12})_{r=R}}{\rho_e u_e [\omega_e - \omega_{r=R}]} \left(\frac{\partial \omega}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (4.11)$$

Параметры b и b^A могут быть представлены в виде

$$b = 2m/c_{f0}, \quad b^A = m/St_0^A, \quad (4.12)$$

где величина m характеризует интенсивность отсоса (вдува).

$$m = (\rho v)_{r=R} / (\rho u)_e. \quad (4.13)$$

В уравнениях (4.10), (4.11), (4.13) нижний индекс e соответствует параметрам внешнего течения (вне пограничного слоя); индекс $r=R$ характеризует аналогичные параметры среды у стенки. Относительные законы в виде зависимостей (4.9) используют также при обобщении экспериментальных данных; это позволяет упростить расчетные соотношения при сохранении их корректности, особенно в тех случаях, когда в качестве базовых уравнений для c_{f0} и St_0^A использованы аналитические решения, наиболее близкие к условиям опыта.

Из анализа дифференциальных уравнений движения, энергии и диффузии [1—5] следует, что при идентичных граничных условиях, отсутствии внешних силовых полей и соблюдения равенства чисел Шмидта, Прандтля и Льюиса

$$Sc = Sc_t = Pr = Pr_t = Le = Le_t = 1 \quad (4.14)$$

имеется так называемая тройная аналогия, когда подобны поля скорости, концентрации и полной энтальпии ($h^+ = h + u^2/2$), т. е.

$$\begin{aligned} (u - u_{r=R}) / (u_e - u_{r=R}) &= (\omega - \omega_{r=R}) / (\omega_e - \omega_{r=R}) = \\ &= (h^+ - h^+_{r=R}) / (h^+_e - h^+_{r=R}) = \text{idem}. \end{aligned}$$

При течении со скоростями, значительно меньшими скорости звука, $\Delta u^2/2 \ll \Delta h$; тогда последнее соотношение можно представить в виде

$$\begin{aligned} (u - u_{r=R}) / (u_e - u_{r=R}) &= (\omega - \omega_{r=R}) / (\omega_e - \omega_{r=R}) = \\ &= (t - t_{r=R}) / (t_e - t_{r=R}) = \text{idem}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Если распределения скорости, концентрации и энтальпии подобны, то коэффициенты трения и числа Стентона для тепло- и массообмена связаны соотношением

$$\frac{c_f}{2[1 - u_{r=R}/u_e]} = St^A = St^h \approx St, \quad (4.16)$$

где St^h — число Стентона для полной энтальпии, которое может быть принято равным числу Стентона при теплообмене в

среде, движущейся со скоростью, значительно меньшей, чем скорость звука:

$$St = \frac{\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R}}{C_p \rho_e u_e (T_{r=R} - T_e)} \quad (4.17)$$

Следует отметить, что для газовых смесей в ограниченном диапазоне давлений числа Sc , Pr и Le колеблются от 0,67 до 1.

При инженерных расчетах аппаратуры обычно используют одномерные уравнения переноса, полученные интегрированием по сечению канала соотношений (4.1) — (4.4) или дифференциальных соотношений в приближении пограничного слоя для турбулентных течений [1].

Уравнение расхода в канале с проницаемыми стенками имеет вид:

$$d(\overline{\rho u})/dx + 4(\overline{\rho v})_{r=R}/d_r = 0. \quad (4.18)$$

Массовая скорость в канале с постоянным сечением ($S = \text{const}$) равна

$$(\overline{\rho u}) = \int_S \rho u dS/S. \quad (4.19)$$

Средний расход газа в результате отсоса или вдува через стенки, приходящийся на единичную площадь проницаемой поверхности, определяют по уравнению

$$(\overline{\rho v})_{r=R} = \int_{\Pi} (\rho v)_{r=R} d\Pi/\Pi, \quad (4.20)$$

где Π — периметр канала. Площадь поперечного сечения, периметр и гидравлический диаметр канала связаны известным соотношением $d_r = 4S/\Pi$.

Уравнение импульсов может быть записано в форме

$$d(\beta \rho_m u_m^2)/dx + dP/dx + 4(\overline{\rho v})_{r=R} \bar{u}_{r=R}/d_r + \xi \rho_m u_m^2/2d_r + F_{gx} = 0. \quad (4.21)$$

В уравнении (4.21) использованы следующие осредненные по сечению характеристики потока:

коэффициент потока импульса

$$\beta = \int_S (\rho u^2/\rho_m u_m^2) dS/S, \quad (4.22)$$

(где u_m — среднемассовая скорость; ρ_m — плотность, соответствующая среднемассовой энтальпии потока);

среднее значение тангенциальной составляющей скорости на стенке канала

$$\bar{u}_{r=R} = \int_{\Pi} \frac{(\rho u v)_{r=R}}{(\rho v)_{r=R}} \frac{d\Pi}{\Pi}; \quad (4.23)$$

среднее значение коэффициента сопротивления трения

$$\xi = 8 \int_{\Pi} \frac{\tau_{r=R}}{\rho_m u_m^2} \frac{d\Pi}{\Pi}. \quad (4.24)$$

Последний член в уравнении (4.21) характеризует проекцию на ось x усредненной массовой силы всплытия в гравитационном поле:

$$F_{gx} = g_x \int_S (\rho - \rho_{r=R}) dS/S. \quad (4.25)$$

Для гидравлических расчетов уравнение (4.21) может быть упрощено: в случае изотермических течений $\beta=1$; кроме того, можно пренебречь тангенциальной составляющей скорости на стенке или ввести эффективный коэффициент трения

$$\xi_{\text{эф}} = \xi + 8(\overline{\rho v})_{r=R} \overline{u_{r=R}} / (\rho_m u_m^2). \quad (4.26)$$

Тогда уравнение импульсов примет вид:

$$d(\rho_m u_m^2)/dx + dP/dx + \xi_{\text{эф}} \rho_m u_m^2 / (2d_r) + F_{gx} = 0. \quad (4.27)$$

В общем случае течения с отсосом или вдувом коэффициент трения не совпадает с коэффициентом гидравлического сопротивления, определяемого по уравнению

$$\zeta = - \frac{2d}{\rho_m u_m^2} \frac{dP}{dx}. \quad (4.28)$$

Процесс конвективной диффузии с использованием осредненных по сечению параметров описывается соотношением

$$d\omega_m/dx - K_m(\omega_m - \omega_{r=R})/d_r + 4\overline{\text{St}}^A[\omega_m - \omega_{r=R}]/d_r = 0, \quad (4.29)$$

где ω_m и $\omega_{r=R}$ — среднемассовый и усредненный вблизи стенки составы газа:

$$\omega_m = \int_S \frac{\rho u_x}{(\rho \bar{u})} \frac{dS}{S}; \quad (4.30)$$

$$\omega_{r=R} = \int_{\Pi} \frac{(\rho v \omega)_{r=R}}{(\rho v)_{r=R}} \frac{d\Pi}{\Pi}; \quad (4.31)$$

K_m — относительная интенсивность отсоса или вдува:

$$K_m = (\rho v)_{r=R} / (\overline{\rho v}); \quad (4.32)$$

$\overline{\text{St}}^A$ — среднее значение диффузионного числа Стентона:

$$\overline{\text{St}}^A = \int_{\Pi} \frac{J_{r=R}^A}{(\rho \bar{u})[\omega_{r=R} - \omega_m]} \frac{d\Pi}{\Pi}. \quad (4.33)$$

Расчет мембранного модуля можно свести к интегрированию системы уравнений (4.18), (4.21) и (4.29) с граничными условиями (4.5) и (4.6), если известны закономерности изменения коэффициента трения и диффузионного числа Стентона от основных параметров, характеризующих течение в канале. Источником такой информации могут быть аналитические решения и опытные данные, представленные в обобщенной форме, например, в виде относительных законов (4.9).

4.2. ЛАМИНАРНЫЕ ТЕЧЕНИЯ В ПЛОСКИХ КАНАЛАХ И ТРУБАХ С ПРОНИЦАЕМЫМИ СТЕНКАМИ

Задача течения и массообмена в каналах при симметричном отсосе или вдуве была сформулирована в виде системы уравнений (4.1) — (4.4) и граничных условий (4.5) и (4.6). Ограничим данную задачу исследованием только стабилизированного течения несжимаемой среды с постоянными физическими свойствами. Тогда для плоского канала с симметричным отсосом (вдувом) уравнения неразрывности и движения запишутся в следующем виде:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial r} = 0; \quad (4.34)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\rho^{-1} \frac{\partial P}{\partial x} + \rho^{-1} \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right); \quad (4.35)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\rho^{-1} \frac{\partial P}{\partial r} + \rho^{-1} \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \right); \quad (4.36)$$

с граничными условиями
при $r=0$ $\partial u / \partial r = 0$, $v=0$;
при $r=R$ $u=0$, $v=\text{const}$.

Автомодельное решение предложено Берманом [7] на основе найденного им вида функции тока

$$\Psi(\eta, x) = [R\bar{u}(0) - v_{r=R}x]f(\eta), \quad (4.37)$$

где R — высота канала; $\eta = r/R$ — безразмерная поперечная координата; $\bar{u}(0)$ — средняя скорость в сечении $x=0$, где течение принимают стабилизированным; $v_{r=R}$ — постоянная скорость отсоса; $f(\eta)$ — искомая функция.

Выражения для осевой и поперечной скоростей, а также градиента давления имеют соответственно следующий вид:

$$u = \left(\bar{u}(0) - v_{r=R} \frac{x}{R} \right) f'(\eta); \quad (4.38)$$

$$v_{r=R} f(\eta); \quad (4.39)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\mu K}{R^2} \left[\bar{u}(0) - v_{r=R} \frac{x}{R} \right]. \quad (4.40)$$

Искомая функция $f(\eta)$ и величина K в уравнении (4.40) при малых значениях скорости отсоса (вдува) получены в форме ряда:

$$f(\eta) = \frac{3}{2}\eta - \frac{\eta^3}{2} + \frac{\text{Re}_v}{280}(3\eta^3 - 2\eta - \eta^7) + O(\text{Re}_v^2), \quad (4.41)$$

$$K = -3 + 81\text{Re}_v/35 + O(\text{Re}_v^2), \quad (4.42)$$

где $\text{Re}_v = (v_r)_{r=R}R/\mu$ — число Рейнольдса отсоса (вдува). При $\text{Re}_v \rightarrow 0$ выражения (4.41) и (4.42) соответствуют течению без отсоса (вдува).

Уравнения (4.10), (4.24), (4.28) и (4.41) позволяют связать коэффициенты сопротивления трению ξ и гидравлического сопротивления ζ с величиной K и второй производной функции $f(\eta)$ на стенке [1]:

$$-f''(1) = \xi \text{Re}/32, \quad (4.43) \quad K = -\zeta \text{Re}/32, \quad (4.44)$$

где $\text{Re} = 4[\bar{u}(0)R - v_{r=R}x]\rho/\mu$ — локальное число Рейнольдса.

Значения $f''(1)$ могут быть вычислены как функция числа Рейнольдса отсоса (вдува) [8]:

$$\text{при } |\text{Re}_v| \leq 5 \quad -f''(1) = 3 + 3\text{Re}_v/35 + 0,097466\text{Re}_v^2 - 0,000803\text{Re}_v^3,$$

$$\text{при } \text{Re}_v \gg 1 \quad -f''(1) = \text{Re}_v - 1;$$

$$\text{при } \text{Re}_v < -1 \quad -f''(1) = \pi^2/4 + 2,053\text{Re}_v^{-1}.$$

Коэффициент потока импульса в уравнении (4.21) может быть вычислен следующим образом [1]:

$$\beta = 6/5 - 2\text{Re}_v/525 + O(\text{Re}_v^2). \quad (4.45)$$

Результаты вычислений профиля скорости $f'(\eta)$, поверхностного трения $f''(1)$ и градиента давления K в плоском канале при стабилизированном течении представлены на рис. 4.1 и 4.2 по данным [1, 9]. Качественно влияние отсоса (вдува) коррелируется с тем, что было установлено для автомоделных пограничных слоев на пластине [6]: отсос ($\text{Re}_v > 0$) делает профиль скорости более заполненным, а градиенты скорости на стенке большими; при вдуве ($\text{Re}_v < 0$) картина обратная — профиль осевой скорости вытягивается, но градиенты скорости на стенке меняются незначительно.

Общее распределение давления по осевой линии тока ($\eta = 0$) имеет вид [см. также уравнение (4.40)]:

$$P(x) = P(0) + \bar{\mu}\bar{u}(0)xK/R^2 - \mu v_{r=R}x^2K/2R^3. \quad (4.46)$$

При вдуве ($v_{r=R} < 0$ и $K < 0$) увеличивается гидравлическое сопротивление канала, хотя коэффициенты трения $-f''(1)$ меняются незначительно; это связывают с передачей импульса от основного потока к радиальному потоку на стенке, где, согласно граничным условиям, осевая скорость равна 0. При отсосе резко возрастает поверхностное трение, но давление увеличивается, начиная с $\text{Re}_v \geq 1,3$ — эта закономерность следует из

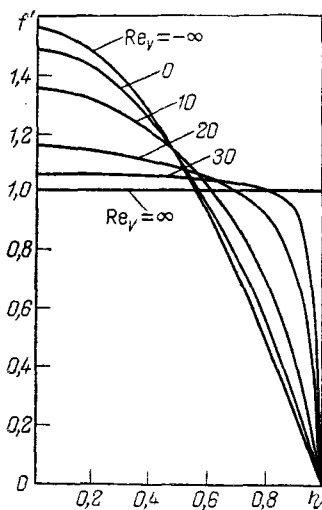


Рис. 4.1. Профили скорости в плоском канале при двухстороннем отсосе (вдуве) [1]

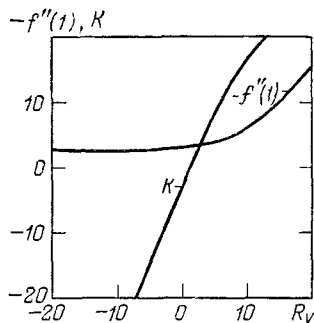


Рис. 4.2. Коэффициент трения и градиент давления при ламинарном течении в плоском канале [1]

уравнения (4.42) и связана с передачей импульса основному потоку той частью газа, которая отсасывается через стенки.

Важно выяснить, как влияет отсос (вдув) на длину начального участка, где формируется профиль скорости. Для плоских каналов с непроницаемыми стенками эту величину находят из соотношения $L_n/R = A Re$, где константу A принимают равной 0,04 [6] или 0,045 [10].

Решение этой задачи при симметричном отсосе (вдуве) искали различными методами [11—15]; результаты численного решения уравнений пограничного слоя представлены на рис. 4.3 и 4.4. На рисунках показаны коэффициенты трения ξ и изменение давления вдоль осевой линии канала $\Delta \bar{P}$ как функции преобразованной продольной координаты Z ; при этом использованы следующие безразмерные комплексы:

$$Z = -\ln[1 - Re_v X]/Re_v,$$

$$X = x\mu/(\rho \bar{u}(0) R^2),$$

$$\Delta \bar{P} = [P(x) - P(0)]/[\rho (\bar{u}(0))^2].$$

Область начального участка обозначена пунктирной линией $Z_n(Re_v)$, соответствующей координатам, где значения коэффициента трения ξ почти стабилизируются ($\sim 1\%$). Видно, что интенсификация вдува ($Re_v < 0$) сопровождается уменьшением длины входного участка; при отсосе величина Z_n сначала растет, достигая максимума при $Re_v \approx 12$, а затем падает. Следует отметить, что в диапазоне $4 < Re_v < 3,2$ полного развития профиля не наступает [1]. Распределение давления по длине канала подтверждает уже сказанное при анализе уравнения (4.46) и рис. 4.2; рост давления при значительном отсосе ($Re_v > 1,3$)

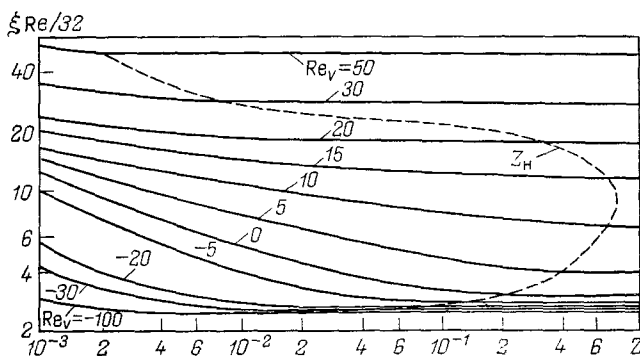


Рис. 4.3. Коэффициенты трения на начальном участке плоского канала [1]

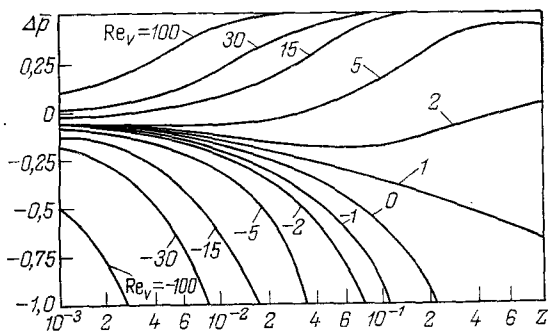


Рис. 4.4. Изменение давления по длине плоского канала [1]

и падение при $Re_v < 1,3$, а также монотонное снижение давления при вдуве. Длину начального участка при $-40 < Re_v < 4$ можно аппроксимировать уравнением [14]

$$L_n/R = (0,044 - 0,00042 Re_v) Re. \quad (4.47)$$

Течение в плоском канале с несимметричным отсосом исследовали [1, 16, 17, 18] на основе той же системы уравнений (4.34) — (4.36). При одностороннем вдуве (отсосе) получены выражения для функции $f(\eta)$ и величин K :

$$\begin{aligned} f(\eta) &= 1 + 3\eta/2 - \eta^3/2 + Re_v(3\eta^3/280 - \eta^4/8 - \eta^7/280 + \\ &\quad + \eta^2/4 - \eta/14 - 1/8) + O(Re_v^2); \\ K &= -3 + 81Re_v/35 + O(Re_v^2), \end{aligned}$$

где $Re_v = (\rho v)_{r=R_2} R / \mu$ — число Рейнольдса отсоса (вдува), а величина $(\rho v)_{r=R_2}$ характеризует массовую скорость отсоса (вдува) на проницаемой поверхности (предполагается, что $(\rho v)_{r=R_1} = 0$).

Асимметрия процесса течения в канале приводит к смещению максимума осевой скорости к непроницаемой поверхности при вдуве и к проницаемой стенке — при отсосе (см. рис. 4.5).

Автомодельное решение для течения в трубах с отсосом

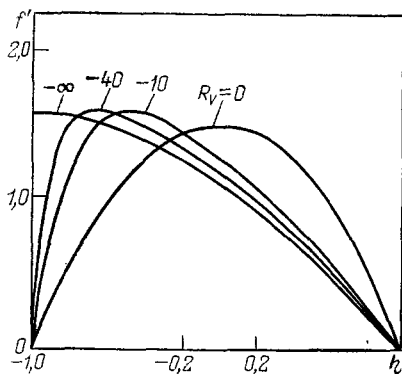


Рис. 4.5. Развитие профиля скорости в плоском канале при одностороннем отсосе [1]

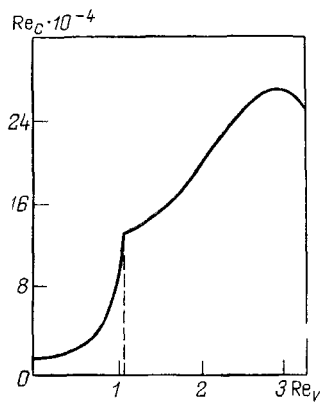


Рис. 4.6. Критические параметры устойчивости в плоском канале при одностороннем отсосе [1]

(вдувом), выполненное аналогичным методом [1, 19, 20], дает расчетные соотношения (4.48):

$$u = (u(0) - 2v_{r=R}x/R)f'(\eta); \quad v = v_{r=R}f(\eta)/\eta^{0.5};$$

$$\frac{dP}{dx} = \frac{4\mu K}{R^2} \left[u(0) - \frac{2v_{r=R}x}{R} \right];$$

$$P(x, \eta = 0) = P(0) + \frac{4\mu x K}{R^2} \left[u(0) - \frac{xv_{r=R}}{R} \right];$$

$$f(\eta) = 2\eta - \eta^2 + (Re_v/2)(2\eta/9 - \eta^2/2 + \eta^3/3 - \eta^4/18) + 0(Re_v^2); \quad \eta = r/R;$$

$$K = -2 + 3Re_v/2 + 0(Re_v^2); \quad \xi Re/32 = -f''(1);$$

$$-f''(1) = 2 - Re_v/6 - 13Re_v^2/70 + 0(Re_v^2);$$

$$\text{при } Re_v \gg 1 \quad -f''(1) = Re_v/2 - 1 - 10/Re_v - 86/Re_v^2;$$

$$\text{при } Re_v \ll 1 \quad -f''(1) = \pi/2 + 0,3666/Re_v - 19,6124/Re_v^2.$$

Анализ возможных решений и результаты численного расчета приведены в литературе [1]; заметим лишь, что при вдуве и отсутствии обратных движений в трубе профили скорости менее заполнены, чем при течениях с непроницаемыми стенками. При отсосе для $0 < Re_v < 2,3$ профили скорости вблизи оси трубы вытягиваются, а поверхностное трение падает. Эти тенденции противоположны установленным для плоского канала.

Экспериментальными исследованиями гидродинамики течения в круглых и плоских каналах результаты вычислений для автомодельного режима в основном подтверждаются, особенно при малых значениях параметра Re_v [20, 21]. Неавтомодельные течения в трубе и плоском канале исследованы численными методами [1].

Проблеме гидродинамической устойчивости ламинарного течения в плоских каналах и трубах с проницаемыми стенками и условиями перехода в турбулентный режим посвящен ряд исследований [1]. Выводы о влиянии отсоса (вдува) на устойчивость пограничного слоя сводятся к следующему: в плоском канале отсос стабилизирует течение, повышая критическое число Рейнольдса (рис. 4.6); вдув вначале резко дестабилизирует процесс, однако при параметрах вдува, больших критического, наблюдается слабый рост критического значения числа Рейнольдса Re_c . Потеря устойчивости ламинарного течения в трубах с проницаемыми стенками имеет особенности: в частности, отсос дестабилизирует течение, снижая Re_c .

В плоских каналах с односторонним отсосом газа при $Re_1 > 3,28$ происходит отрыв потока от непроницаемой стенки; в зоне отрыва могут возникать рециркуляционные течения [12]. Снижение критического числа Рейнольдса при $Re_1 > 3$ (см. рис. 4.6) обусловлено развитием возмущений у непроницаемой стенки при отрыве пограничного слоя.

Устойчивость ламинарного течения в каналах с селективно-проницаемыми стенками может быть нарушена при воздействии массовых сил на среду с неоднородным распределением плотности; при этом возникает смешанно-конвективное течение. Следует отметить, что основная информация о влиянии свободной конвекции получена при исследовании термической неустойчивости ламинарных течений в каналах с непроницаемыми стенками, поэтому применение этих результатов к анализу концентрационной неустойчивости в каналах мембранных элементов ограничено чисто качественными выводами.

Начало свободной конвекции характеризуется критическим числом Релея Ra_c , которое при гидродинамически стабилизированном режиме оказывается функцией чисел Рейнольдса и Прандтля $Ra_c = f(Re, Pr)$. Как показано в работе [22], с увеличением Re возрастает устойчивость ламинарного течения и повышается критическое число Релея (при $Re \rightarrow 0$ число $Ra \rightarrow 1708$).

При малых числах Рейнольдса ($Re \sim 5$) смешанно-конвективное течение обладает структурой трехмерных вихревых ячеек (шнуров) [23], однако с ростом Re развивается неустойчивость сдвигового типа, связанная с возникновением двумерных волн Толмина — Шлихтинга. Для характеристики режима, соответствующего изменению механизма конвекции в плоском канале, введено [24] эффективное число Ричардсона $Ri_c = -Ra_c / (Re^2 Pr)$; для газов при $Pr = 0,7$ и вязкости $\mu \rightarrow 0$ $Ri_c = -1,3 \cdot 10^6$ [25].

Полная потеря устойчивости и возникновение развитого турбулентного режима при смешанно-конвективном течении происходят при пониженных значениях числа Рейнольдса; в частности, в плоском канале при $Ra_c = 20\,000$ пороговое значение числа Re снижается на 200 [26].

4.3. МАССООБМЕН В КАНАЛАХ С ПРОНИЦАЕМЫМИ СТЕНКАМИ

Рассмотрим массообмен в плоском канале или трубе с отсосом (вдувом) при ламинарном режиме.

Уравнение диффузии (4.4) для несжимаемой среды с постоянными физическими свойствами без учета осевой диффузии запишется в виде

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial r} = D r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\alpha} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (4.49)$$

где состав газа задан концентрацией компонента C .

По структуре это уравнение тождественно уравнению энергии при тех же допущениях; кроме того, исключается диссипация энергии и отсутствуют внутренние источники тепла.

Массообмен в канале описывается системой уравнений (4.1)—(4.3) и (4.49) при определенных граничных условиях, которые частично обсуждались в разделе 4.1 и записаны в виде соотношений (4.5)—(4.8).

Аналогичная задача теплообмена решается обычно при граничных условиях первого ($T_{r=R} = T_R(x)$), второго ($q_{r=R} = q(x)$) и третьего рода, когда известна температура среды, омывающей канал извне, и задан закон теплообмена на внешней поверхности этого канала.

В мембранном элементе газоразделительного модуля придется решать более сложную задачу сопряженного массообмена в напорном и дренажном каналах, когда величина $v_{r=R} = v_R(x)$ и $C_{r=R} = C_R(x)$ являются искомыми и не могут быть исходно заданы как граничные условия. В качестве нулевого приближения можно принять $v_R = \text{const}$ и $C_R = \text{const}$, что аналогично условиям теплообмена в канале с постоянным отсосом (вдувом) при $T_R = \text{const}$ [1].

Рассмотрим некоторые закономерности массообмена на этом примере, предполагая аналогию процессов тепло- и массообмена и допуская при этом, что вдув (отсос) газовой смеси иного состава не меняет свойств основного потока, а гидродинамика течения не зависит от процесса разделения на мембране и определяется закономерностями, следующими из решений Бермана. В ряде случаев для мембран с малой проницаемостью допустимо параболическое распределение осевой скорости, не зависящее от параметра отсоса Re_V .

Влияние отсоса (вдува) на массообмен определяется изменением общего расхода газа в канале, деформацией профиля осевой скорости и конвекцией в радиальном направлении. Представляя результаты расчета в форме относительного закона массообмена $\Psi^d = \Psi(b^d)$, необходимо сравнивать числа Стентона St^d при таких значениях продольной координаты X и X^0 , которые соответствуют одинаковым локальным значениям рас-

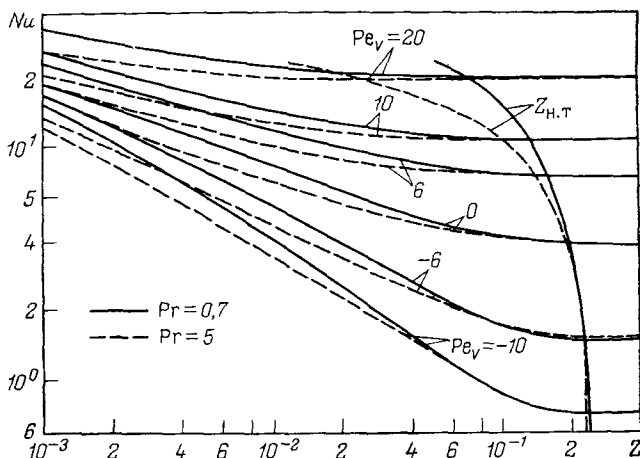


Рис. 4.7. Изменение числа Нуссельта Nu по длине плоского канала [1]

хода. Это удастся сделать, используя преобразованную продольную координату [1]:

$$Z = -(2/Pe_v) \ln(1 - Pe_v X/2), \quad (4.50)$$

где $Pe_v = 2v_R \cdot R/D$ — число Пекле отсоса (вдува); $X = 2^{\alpha} x D / \bar{u}(0) R^2$ — безразмерная координата.

Уравнение диффузии (4.49) в безразмерных переменных можно представить в виде

$$F'(\eta, Re_v) \frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} + \frac{Pe_v}{2} F(\eta, Re_v) \frac{\partial \bar{C}}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^{\alpha} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \eta} \right), \quad (4.51)$$

где $\bar{C} = (C - C_R)/(C_0 - C_R)$ — безразмерная концентрация; $\eta = r/R$ — безразмерная радиальная координата.

Функции $F(\eta, Re_v)$ и $F'(\eta, Re_v)$ подобно f и f' в уравнениях (4.38) и (4.39) характеризуют закон распределения осевой и радиальной скоростей:

$$u = \left(\bar{u}(0) - \frac{2^{\alpha} v_R x}{R} \right) \frac{F'(\eta, Re_v)}{(2\eta)^{\alpha}};$$

$$v = v_R F(\eta, Re_v) / \eta^{\alpha}.$$

Для решения уравнения (4.51) приняты следующие граничные условия:

$$Z = 0 \quad \bar{C} = 1; \quad \eta = 0 \quad \partial \bar{C} / \partial \eta = 0; \quad \eta = 1 \quad \bar{C} = 0, \quad (4.52)$$

что соответствует плоскому входному профилю концентрации, симметрии процесса и постоянству концентрации вблизи стенки.

Проведен анализ [1] решения аналогичного уравнения для теплообмена и приведены результаты расчетов числа Нуссельта в различных сечениях плоского канала при определенных зна-

чениях чисел Прандтля и Пекле отсоса. Представим эти результаты на рис. 4.7 в виде зависимости числа Нуссельта от преобразованной продольной координаты Z и числа Пекле отсоса (вдува) при $Pr=0,7$, допуская при этом в силу аналогии такую же зависимость числа Шервуда от Z , Pe_v и Sc .

Числа Нуссельта и Шервуда определяют по градиенту безразмерной температуры или концентрации на стенке

$$Nu = \frac{2}{\bar{T}_R - \bar{T}_m} \left(\frac{\partial \bar{T}}{\partial \eta} \right)_{\eta=1}; \quad Sh = \frac{2}{\bar{C}_R - \bar{C}_m} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial \eta} \right)_{\eta=1}. \quad (4.53)$$

Среднемассовые значения безразмерной температуры и концентрации находят интегрированием по сечению

$$\bar{T}_m = \int_0^1 \bar{T} F'(\eta, Re_v) d\eta; \quad \bar{C}_m = \int_0^1 \bar{C} F'(\eta, Re_v) d\eta.$$

Функции $F(\eta, Re_v)$ и $F'(\eta, Re_v)$ при численном решении уравнения (4.51) определяли [1] интегрированием уравнений движения.

Из рис. 4.7 следует, что число Нуссельта на начальном участке канала уменьшается, приближаясь к стабилизированному значению; зона стабилизации ограничена линией $Z_n(Re_v)$. Отсос ($Re_v > 0$) увеличивает градиенты температуры и концентрации у стенки, вдув оказывает обратное воздействие. При $Re_v = 0$, $Nu_\infty = 3,77$, $Sh_\infty = 3,77$, что соответствует известному результату решения задачи Нуссельта — Гретца для стабилизированного теплообмена.

При сильном отсосе $Nu \rightarrow Pe_v$, $Sh \rightarrow Pe_v$, при сильном вдуве $Nu \rightarrow 0$, $Sh \rightarrow 0$, т. е. определяющим в этих предельных случаях является радиальная конвекция.

Влияние чисел Прандтля и Шмидта наиболее существенно при отсосе на начальном участке; для стабилизированного процесса Pr и Sc не влияют на величины Nu_∞ и Sh_∞ .

Относительный закон массообмена, согласно (4.9), (4.11) и (4.53), можно представить в форме

$$\Psi^A = Sh/Sh_0 = \Psi^A(b^A). \quad (4.54)$$

В качестве базового процесса сравнения на начальном участке следует использовать массообмен без радиальной конвекции при расходе и профиле скорости, тождественных локальным значениям этих параметров в процессе с отсосом (вдувом). Первое условие соблюдается при переходе от продольной координаты X и преобразованной переменной Z [по уравнению (4.50)]. Тождественность профиля скорости в сравниваемых сечениях канала обеспечивается значением $Sh_0(Z, Re_v)$, которое является решением уравнения диффузии

$$F'(\eta, Re_v) \frac{\partial \bar{C}_0}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^\alpha \frac{\partial \bar{C}_0}{\partial \eta} \right), \quad (4.55)$$

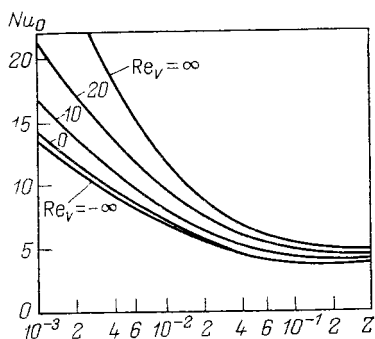


Рис. 4.8. Изменение числа Нуссельта Nu_0 по длине плоского канала [1]

т. е. частным случаем уравнения (4.51), когда исключен второй член, учитывающий радиальную конвекцию. Результаты вычислений с использованием данных по теплообмену [1] представлены на рис. 4.8.

Для теплообмена при малых значениях числа Рейнольдса отсоса (вдува) Re_v получено критериальное уравнение:

$$Nu(Z, Pe_v) = Nu_0(Z) + Pe_v/2,$$

где Nu и Nu_0 — числа Нуссельта в расчетном и базовом процессах; $Pe_v = 2 Re_v Pr$ — число Пекле отсоса (вдува) при теплообмене. Аналогичное выражение действительно для массообмена:

$$Sh(Z, Pe_v) = Sh_0(Z) + Pe_v/2. \quad (4.56)$$

Если в качестве относительного параметра отсоса (вдува) использовать отношения

$$b^T = Pe_v^T / Nu_0(Z); \quad b^A = Pe_v / Sh_0(Z), \quad (4.57)$$

то относительные законы тепло- и массообмена в предельных случаях отсоса (вдува) будут иметь тождественную форму:

$$\begin{aligned} \Psi^T(b^T \rightarrow 0) &= 1 + b^T/2; & \Psi^A(b^A \rightarrow 0) &= 1 + b^A/2; \\ \Psi^T(b^T \rightarrow \infty) &= b^T + 0[(b^T)^{-n}]; & \Psi^A(b^A \rightarrow \infty) &= b^A + 0[(b^A)^{-n}]; \\ \Psi^T(b^T \rightarrow -\infty) &= 0[(b^T)^{-n}]; & \Psi^A(b^A \rightarrow -\infty) &= 0[(b^A)^{-n}]. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Первая пара уравнений пригодна для отсоса и вдува при сравнительно малых значениях Re_v , вторая соответствует сильному отсосу, третья — сильному вдуву. Для стабилизированного тепло- и массообмена при $Pr \geq 0,7$ и $Sc \geq 0,7$ в качестве Nu_0 и Sh_0 рекомендуется использовать упомянутое значение $Nu_\infty = Sh_\infty = 3,77$.

На рис. 4.9 показан вид зависимости $\Psi^T(b^T)$, удовлетворительно обобщающий влияние отсоса (вдува) на тепло- и массообмен при всех значениях Z , Pe_v^T , включая начальный участок канала. Установлено [1], что эта зависимость хорошо описывается уравнением Микли — Сполдинга:

$$\Psi = b \exp b / (\exp b - 1), \quad (4.59)$$

где Ψ и b характеризуют соответственно относительную интенсивность тепло- или массообмена и относительный параметр отсоса (вдува).

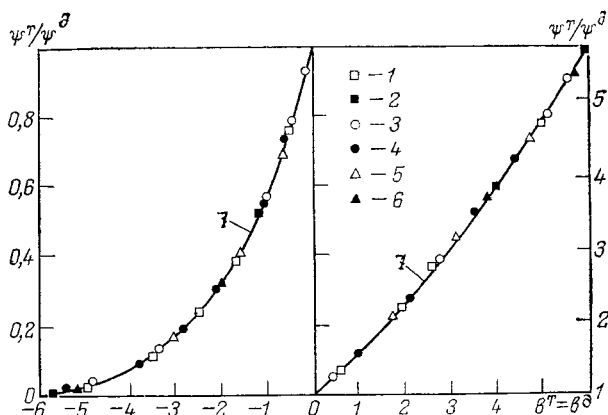


Рис. 4.9. Относительный закон теплообмена при ламинарном течении в плоском канале [1]:

1, 2 — $Pr=0$; 3, 4 — $Pr=1$; 5, 6 — $Pr \rightarrow \infty$; 1, 3, 5 — $z=0,001$; 2, 4, 6 — $z \rightarrow \infty$; 7 — по уравнению (4.59)

Изложенные выше закономерности массообмена в каналах с проницаемыми стенками получены на основе аналогии с теплообменом при граничных условиях первого рода [1]. Выше отмечалось, что постоянство скорости отсоса (вдува) и концентрации газа вблизи мембраны является довольно грубым приближением расчетной модели процесса к реальным условиям мембранного элемента.

В литературе [1] приведен анализ некоторых решений задачи теплообмена в каналах с отсосом и вдувом при граничных условиях второго и третьего рода, а также при меняющейся температуре стенки канала. Там же дан краткий обзор исследований теплообмена на начальном участке канала для случая, когда формирование гидродинамического и температурного полей происходит одновременно на фоне отсоса (вдува). Эти решения могут быть использованы также в качестве более точных приближений при расчете массообмена в мембранных модулях.

Для газовых смесей числа Pr и Sc невелики (0,6—1), поэтому зоны гидродинамической, тепловой и диффузионной стабилизации вполне соизмеримы и могут занимать значительную часть длины мембранного элемента. Установлено [1], что зависимости $Nu=Nu(Z, Pe_T)$ и $Sh=Sh(Z, Pe_T)$ качественно повторяют вид функции на рис. 4.7, где тепловая или диффузионная стабилизация происходит уже в условиях гидродинамически стабилизированного потока. Значения Nu и Sh при одновременном развитии профилей скорости температуры (концентрации) несколько выше, но длины зон тепловой и диффузионной стабилизации примерно одинаковы. Обобщенный закон массообмена, представленный на рис. 4.9, сохраняет силу и хорошо описывается уравнением Микли — Сполдинга (4.59).

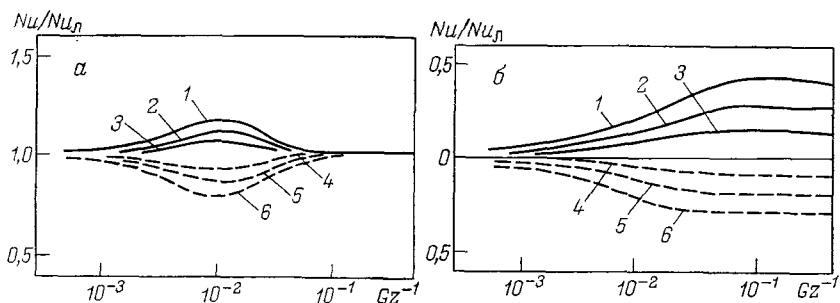


Рис. 4.10. Изменение местной теплоотдачи по длине канала при $Pr=0,71$ и обогреве обеих стенок ($Re=30$) [36]:

$a - T_{ст} = \text{const}$; $b - q_{ст} = \text{const}$; 1, 6 — $Ra=1800$; 2, 5 — 1200; 3, 4 — 600; пунктир — верхняя стенка; сплошная линия — нижняя стенка

При расчете мембранных газоразделительных модулей обычно пренебрегали внешнEDIффузионными сопротивлениями в напорном и дренажном каналах, допуская полное поперечное выравнивание состава газа из-за больших значений коэффициента диффузии при сравнительно низких давлениях, малой проницаемости и селективности мембран. Поэтому наибольший опыт оценки массообмена в каналах мембранных элементов накоплен для обратноосмотических мембранных модулей в форме соотношений для расчета концентрационной поляризации — разности концентрации слабопроникающего компонента на мембране и внешней области течения. обстоятельный обзор работ, посвященных этой проблеме, дан в [27]. Были использованы решения Левекью [28], Сурираджана [29], Шервуда [30], Гилла [31], Бриана [32] и др. В большинстве этих работ рассмотрены течения с симметричным отсосом и использовано решение Бермана для распределения осевой скорости при равномерной скорости отсоса. Применение этих рекомендаций для оценки внешнEDIффузионных сопротивлений в мембранах газоразделительных модулей ограничено рядом неприемлемых допущений, в частности условием полупроницаемости мембран. Кроме того, известно мало работ, подтверждающих корректность этих решений на основе локальных характеристик массообмена, определенных экспериментально.

В разд. 4.2 обращалось внимание на возможность возникновения смешанно-конвективного течения в каналах мембранных элементов. Замечено [33—35], что при жидкофазном разделении потоки массы, проникшие через верхнюю и нижнюю стенки мембранного элемента, существенно различны. Джонсон [35], исследуя оптическим методом поле концентраций вблизи вертикальной плоской мембраны, отметил существенное изменение распределения концентраций при возникновении свободной конвекции.

Как отмечалось ранее, результаты достаточно обширных исследований теплообмена в каналах с непроницаемыми стенка-

ми при смешанно-конвективном течении не могут в полной мере отражать закономерность массообмена в каналах с селективно-проницаемыми стенками, однако позволяют качественно оценить особенности этого процесса. Установлено [36, 37], что в плоском канале при одно- и двухстороннем нагреве и граничных условиях второго рода свободная конвекция интенсифицирует теплообмен, причем локальные числа Нуссельта существенно различны для верхней и нижней пластин. При постоянной температуре стенки канала свободная конвекция также интенсифицирует теплообмен, однако затем происходит затухание вихрей и стабилизация чисел Nu при значениях $Nu_{л}$, характерных для чисто вынужденного течения среды (рис. 4.10).

Влияние концентрационной неустойчивости течения на массообмен в каналах мембранных газоразделительных элементов изучено в работах [40—43]. Результаты этих экспериментальных исследований изложены в разд. 4.4.

4.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МАССООБМЕНА В ПЛОСКИХ КАНАЛАХ С СЕЛЕКТИВНО-ПРОНИЦАЕМЫМИ СТЕНКАМИ

Экспериментально исследованы и обобщены [38—43] локальные характеристики массообмена в напорном канале плоскокамерного мембранного модуля*.

Процесс массообмена моделировали в плоском канале высотой $H=1—4$ мм, шириной $z=60$ мм и общей длиной 950 мм, включавшей зону гидродинамической стабилизации (400 мм) и участок селективного отсоса (450 мм). Верхние и нижние стенки канала проницаемы (использована асимметричная мембрана из поливинилтриметилсилана). Развитие диффузионного пограничного слоя контролировали в пяти точках канала, где установлены оптические окна. Для измерения профиля концентраций использован интерферометрический принцип регистрации фазовых изменений фронта световой волны при прохождении ее через оптическую неоднородность, представляющую собой двумерный диффузионный пограничный слой. Интерферограммы процесса фиксировали с помощью фото- и киносъемок и расшифровывали на микрофотометре. Оптическая система создана на базе теневого прибора ИАБ-431 [45].

Исходной информацией при расчете поля концентраций является двумерное распределение фазового сдвига $S(x, y)$ с учетом поправок, вызванных криволинейностью траектории луча в пограничном слое [44].

Концентрацию легкопроникающего компонента разделяемой смеси в заданной точке канала с координатами x и y рассчи-

* Материал данного раздела основан на результатах диссертационной работы В. А. Кема [43] и совместных публикациях А. В. Кема с Ю. И. Дытнерским и В. П. Брыковым.

тывают по соотношению

$$C(x, y) = C_0(x) - \lambda z^{-1} (\partial n / \partial C)^{-1}_{P,T} S(x, y),$$

где $C(x, y)$ и $C_0(x)$ — концентрации смеси в расчетной точке пограничного слоя и в невозмущенном потоке; $S(x, y)$ — фазовый сдвиг в расчетной точке с учетом поправок; λ/z — отношение длины волны источника света ($\lambda = 0,6328 \cdot 10^{-6}$ м) к глубине хода луча в среде ($z = 60$ мм); $(\partial n / \partial C)_{P,T}$ — концентрационная зависимость показателя преломления при температуре и давлении опыта, рассчитанная по уравнению Гладсона — Дейла с учетом сжимаемости среды [44].

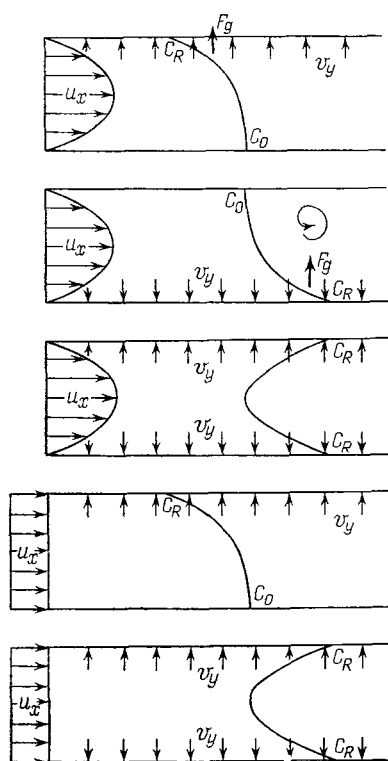
Распределение безразмерной концентрации имеет вид:

$$\bar{C}(x, y) = \frac{C_0(x) - C(x, y)}{C_0(x) - C(x, y=0)} = \frac{S(x, y)}{S(x, y=0)}, \quad (4.60)$$

где $S(x, y=0)$ и $C(x, y=0)$ — соответственно фазовый сдвиг и концентрация непосредственно у поверхности мембраны.

Локальную характеристику массообмена (число Шервуда) находят по известному профилю концентрации:

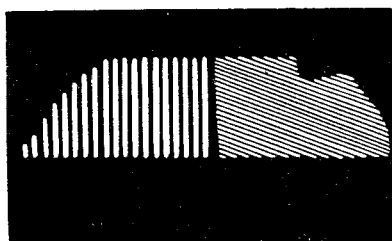
$$Sh_x = \frac{H}{[C_0(x) - C(x, y=0)]} \left(\frac{\partial C(x, y)}{\partial y} \right)_{y=0}. \quad (4.61)$$



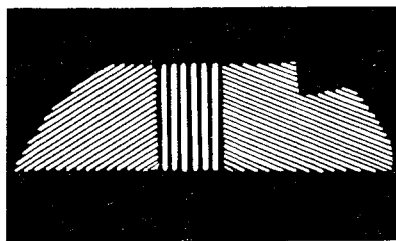
Погрешность в определении координаты центра полосы при использовании микрофотометра равна 0,1b (где b — ширина полосы на интерферограмме). Это соответствует порогу чувствительности $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ мол. доли при $P = 1,6$ МПа. Ошибка в определении локального числа Шервуда лежит в пределах 3—6% [43].

Рис. 4.11. Этапы экспериментального исследования массообмена в плоском канале с селективно-проницаемыми стенками:

а — при одностороннем расположении мембраны, развитом входном профиле скорости, с устойчивым профилем плотности в канале; б — то же, с неустойчивым профилем плотности; в — при двухстороннем расположении мембраны и развитом входном профиле скорости; г — при равномерном распределении скорости на входе и одностороннем расположении мембраны в канале; д — то же, при двухстороннем расположении; u_x — продольная скорость; u_y — скорость оттока газа; C_0 и C_R — соответственно начальная концентрация у мембраны; F_g — сила всплывания



а



б

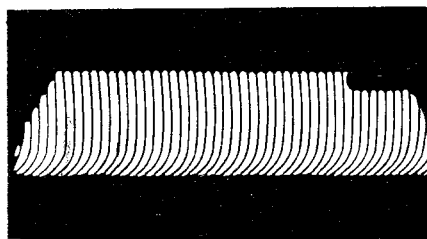
Рис. 4.12. Интерферогаммы невозмущенного потока в полосах конечной ширины:

а — с одним оптическим клином компенсации; б — с двумя клиньями

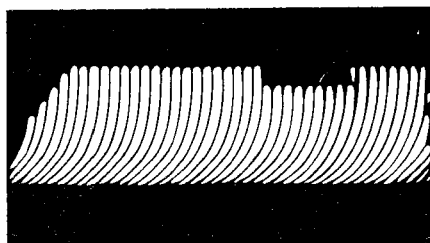
Опыты проведены на модельной смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2$ в изотермических условиях ($T=300\text{ K}$) при давлении до 2,1 МПа и охватывают область ламинарного и отчасти переходного режимов течения ($\text{Re}=500\text{—}3300$). Идеальный фактор разделения мембраны $\alpha^0_{\text{CO}_2\text{N}_2}=5,5$, проницаемость по азоту $\Lambda \cdot \delta_m^{-1} = 5,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа}$.

Исследования были выполнены при одностороннем и двухстороннем отсосе для параболического и плоского профилей скорости во входном сечении зоны селективного отсоса. Опыты в канале с верхней проницаемой стенкой соответствовали условию концентрационной устойчивости; напротив, при одностороннем отсосе на нижней проницаемой стенке в определенных условиях возникает свободная конвекция, и течение в канале приобретает сложный смешанно-конвективный характер. На рис. 4.11 показаны основные варианты проведения опытов.

Интерферогаммы диффузионного пограничного слоя (часть из них в качестве примера показана на рис. 4.12—4.14) позволяют найти распределение концентраций и числа массообмена. На рис. 4.12 показана интерферогамма невозмущенного потока с плоским профилем концентрации, представляющая систему параллельных полос, ориентированных вертикально или на-



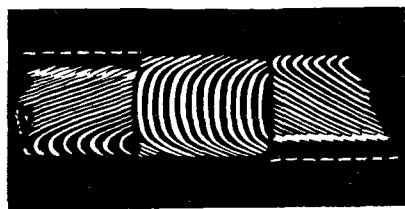
а



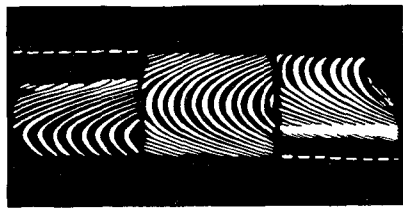
б

Рис. 4.13. Интерферогаммы диффузионного пограничного слоя при одностороннем расположении мембраны в канале ($\text{Re}_0=2048$; $P'=1,1\text{ МПа}$) [43]:

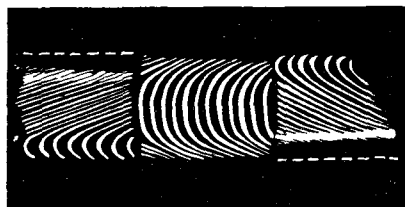
а — $x/H=12,5$; б — $x/H=34,5$



a



b



b

Рис. 4.14. Интерферограммы диффузионного пограничного слоя при двухстороннем массообмене и вынужденно-конвективном течении ($P' = 1,6$ МПа) [43]:

a — $Gz^{-1} = 5,18 \cdot 10^{-2}$; б — $Gz^{-1} = 1,00 \cdot 10^{-2}$; в — $Gz^{-1} = 2,65 \cdot 10^{-2}$

клонно. Возникновение градиента концентрации (см. рис. 4.13 и 4.14) приводит к искривлению полос — большим значениям $(\frac{\partial c}{\partial y})_x$ соответствует больший угол наклона касательной к интерференционной полосе относительно исходной системы параллельных полос. На рис. 4.15 показаны безразмерные профили концентрации в напорном канале, полученные при обработке интерферограмм.

Рассмотрим некоторые особенности развития диффузионного пограничного слоя. При отсосе через верхнюю пластину распределение плотности в сечении канала не может формировать неустойчивые структуры в гравитационном поле: мембрана более проницаема для CO_2 . В этом случае развитие диффузионного пограничного слоя происходит устойчиво — высота слоя и градиенты концентрации на стенке растут по длине канала. С увеличением скорости движения пограничный слой сжимается, градиенты концентрации на стенке растут. Повышение давления в напорном канале интенсифицирует отсос, определяемый числом Пекле $Pe_V = v_R H / D$; при этом также растут градиенты концентрации (см. рис. 4.15).

Результаты опытов при одностороннем селективном отсосе и устойчивом распределении плотности в условиях ламинарного гидродинамически стабилизированного течения представлены на рис. 4.16 в форме зависимости $Sh = Sh(Gz^{-1})$, где $Gz = (1/Pe)(x/H)$ — число Гретца, представляющее собой преобразованную продольную координату; $Pe = ReSc$ — число Пекле, найденное по локальному значению средней осевой скорости в канале. Из рисунка видно, что преобразованная координата Gz достаточно хорошо обобщает опытные данные при различных значениях Re . На начальном участке происходит быстрое

Рис. 4.15. Профили концентраций в y/H безразмерном виде [43]:

1 — $x/H=12,5$; 2 — $x/H=34,5$; 1, 2 — $Re_0=2048$; $P'=1,1$ МПа; 3 — $Re_0=2070$; $P'=1,6$ МПа; 4 — $Re_0=2060$; $P'=2,1$ МПа; 5 — $Re_0=610$; $P'=1,6$ МПа; 6 — $Re_0=630$; $P'=2,1$ МПа

уменьшение числа Шервуда, а затем наблюдается асимптотическое изменение $Sh=Sh(Gz^{-1})$, хотя полная стабилизация процесса не достигается.

Как видно из рис. 4.16, с увеличением интенсивности отсоса возрастает число массообмена Sh , причем это влияние тем сильнее, чем менее развит диффузионный пограничный слой [ср. с результатами численного решения уравнения (4.51) на рис. 4.7].

Обобщенный относительный закон массообмена для одностороннего селективного отсоса с устойчивым распределением плотности при развитом входном профиле скорости и в условиях ламинарного течения имеет вид:

$$\Psi^A = 1 + (Pe_V/Sh_0) \exp[Gz^{0,17} - 12Gz^{-1}] \quad \text{при } Gz^{-1} \leq 0,17; \quad (4.62)$$

$$\Psi^A = 1 + Pe_V/Sh_0 \quad \text{при } Gz^{-1} > 0,17.$$

При плоском входном профиле скорости, когда формирование гидродинамического и диффузионного пограничных слоев происходит одновременно, наблюдается некоторое увеличение числа Шервуда на начальном участке и для Ψ^A имеем:

$$\Psi^A = 1 + (Pe_V/Sh_0) \exp[Gz^{0,18} - 12,5Gz^{-1}]. \quad (4.63)$$

Для переходного режима течения ($2300 < Re < 3500$) также отмечена интенсификация процесса; при этом расчетные уравнения запишутся в виде

$$Sh_{\text{пер}} = Sh_0 \Psi^A_{\text{пер}}; \quad \Psi^A_{\text{пер}} = (Re/2300)^{0,25} \Psi^A, \quad (4.64)$$

где функцию Ψ^A находят по уравнениям (4.62).

В качестве базового процесса для расчета Sh_0 принят массообмен в плоском канале с непроницаемыми стенками при ламинарном течении в отсутствие свободной конвекции.

Аналитическое решение задачи массообмена при слабом растворении стенок (радиальная конвекция пренебрежимо мала) и при пуазейлевском распределении осевой скорости получено [43] при граничных условиях:

$$C(x, y=0) = C_0 + kx, \quad k = \frac{3}{8} Pe H k'; \quad k' < 0.$$

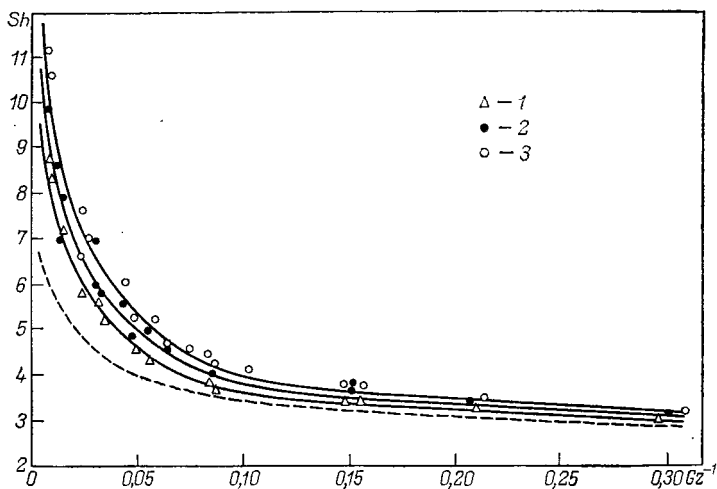


Рис. 4.16. Зависимость $Sh=f(Gz^{-1})$ при одностороннем массообмене и ламинарном течении с развитым входным профилем скорости [43]:

1 — $P'=1,1$ МПа; $Pe_v=0,28-0,24$; 2 — $P'=1,6$ МПа; $Pe_v=0,43-0,36$; 3 — $P'=2,1$ МПа; $Pe_v=0,55-0,45$; сплошная линия — число Sh рассчитано по уравнению (4.54) с использованием уравнений (4.62) и (4.64); пунктир — число Sh_0 рассчитано по уравнению (4.65)

При одностороннем массообмене в плоском канале расчетные соотношения для средней массовой концентрации и числа Шервуда имеют вид:

$$\bar{C}(x) = C(x, y=0) + 6K \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{\varepsilon_n^4} [\exp(-\varepsilon_n^2 x) - 1],$$

$$Sh_0 = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{\varepsilon_n^2} \left[1 - \exp\left(-\varepsilon_n^2 \frac{1}{6} \frac{1}{Pe} \frac{x}{H}\right) \right]}{6 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{\varepsilon_n^4} \left[1 - \exp\left(-\varepsilon_n^2 \frac{1}{6} \frac{1}{Pe} \frac{x}{H}\right) \right]}. \quad (4.65)$$

Константы A_n , B_n , ε_n^2 табулированы в [46]. Общий вид изменения функций $Sh_0(Gz^{-1})$ и $Sh=\Psi^{\theta}Sh_0$ показан на рис. 4.16, причем при $x \rightarrow \infty$ $Sh_0 \rightarrow Sh_{\infty}=2,66$.

Развитие диффузионного пограничного слоя при селективном отсосе через нижнюю пластину происходит в условиях формирования потенциала концентрационной неустойчивости, вызванного появлением сил всплытия (вследствие воздействия сил гравитации на систему с неоднородным распределением плотности). Вторичное вихревое течение возникает при числах Релея, превышающих критическое:

$$Ra = [\rho g \beta_c (C_0 - C_R) H^3] / (\mu D) > Ra_c$$

где β_c — коэффициент, характеризующий концентрационную зависимость плотности.

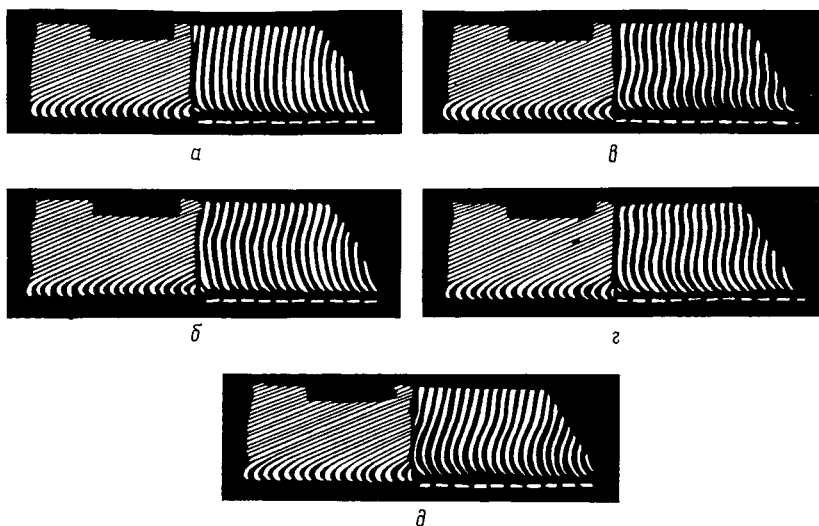
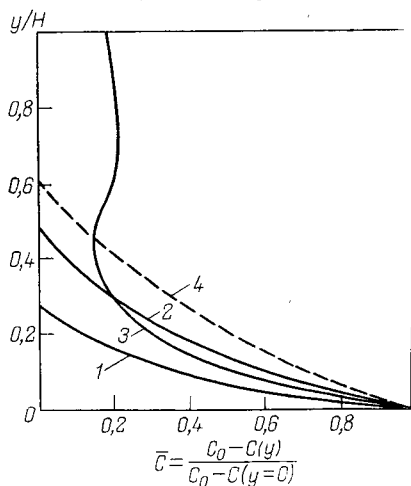


Рис. 4.17. Интерферограммы пограничного слоя при смешанно-конвективном течении газа в точке $x/H=84,5$; $P'=1,6$ МПа; $Re_0=1620$; а—д сняты с интервалом времени $\tau=1/8$ с [43]

Свободная конвекция, наложенная на вынужденное движение в канале, формирует в условиях отсоса сложное смешанно-конвективное движение, которое деформирует диффузионный пограничный слой и существенно меняет локальные характеристики массообмена. Интерферограммы и распределения безразмерной концентрации показаны на рис. 4.17 и 4.18. На начальном участке, до потери концентрационной устойчивости ($Ra < Ra_c$), развитие диффузионного пограничного слоя идентично процессу с устойчивым распределением плотности. При $Ra = Ra_c$ появляются конвекция и деформация профиля скорости. Далее течение принимает форму вихревых шнуров, что приводит к сильным пульсациям толщины диффузионного пограничного слоя, причем амплитуда пульсаций имеет определенную периодичность, достигая максимального значения в зоне формирования потенциала неустойчивости.

Рис. 4.18. Профили концентраций в безразмерном виде при одностороннем массообмене с неустойчивым распределением плотности при $Re_0=1600$, $P'=1,6$ МПа [43]:

1 — $x/H=12,5$; 2 — 34,5; 3 — 60,5; 4 — $x/H=60,5$, устойчивое распределение плотности



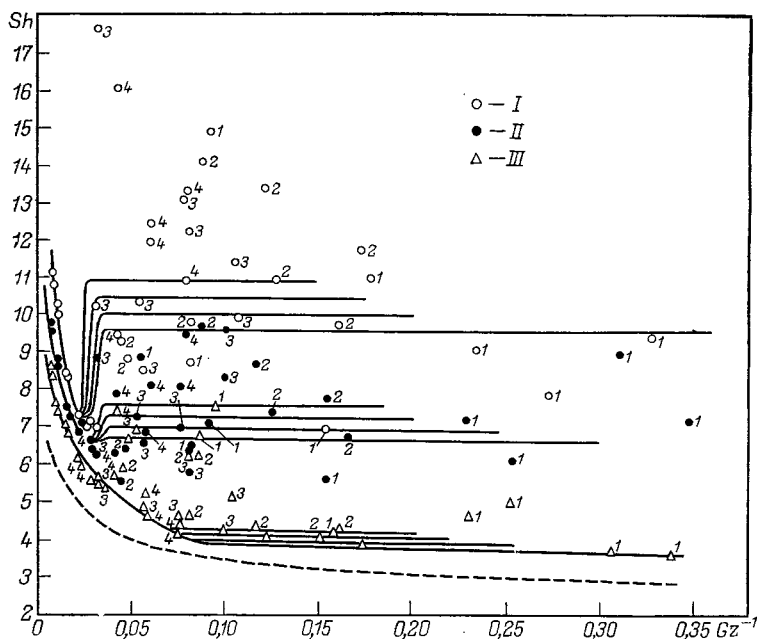


Рис. 4.19. Число Sh в канале с односторонним селективным отсосом при неустойчивом распределении плотности [43]:

I — $Re_v \approx 600$; 2 — 1100; 3 — 1600; 4 — 2100; I — $Pe_v = 0,55-0,45$; II — $Pe_v = 0,43-0,36$; III — $Pe_v = 0,28-0,24$; сплошная линия — число Sh рассчитано по уравнению (4.54) с использованием уравнений (4.62), (4.64), (4.66); пунктир — число Sh_0 рассчитано по уравнению (4.65)

Опытные данные по массообмену при одностороннем селективном отсосе в условиях концентрационной неустойчивости представлены на рис. 4.19. Для сравнения на рис. 4.20 показано отношение чисел Шервуда для процессов с устойчивым и неустойчивым распределением плотности. Видно, что оба процесса имеют одинаковый характер до $Ra = Ra_c$; затем происходит сильная интенсификация массообмена. Разброс опытных значений Sh в области смешанно-конвективного течения велик; среднестатистические значения Sh , показанные сплошными линиями, послужили основой для обобщения в форме $\Psi_d = \Psi(Re_v, Gz, Ra_c)$.

Расчетное уравнение массообмена при $Ra > Ra_c$ имеет вид:

$$Sh = (Sh_\infty + 0,5Pe_v)(1 + 8 \cdot 10^{-5} Ra_c), \quad (4.66)$$

где Sh_∞ — значение числа Шервуда при стабилизированном массообмене, определяемое по уравнению (4.65) при $x \rightarrow \infty$. Критическое значение числа Релея оказалось сильной функцией интенсивности отсоса:

$$Re_c = (1708 + 330Re^{0,37}Sc^{1,8})(1 + 4,0Re_v)^2. \quad (4.67)$$

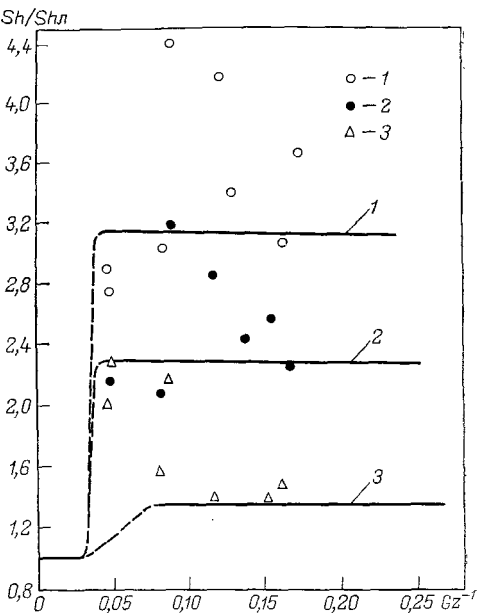
Рис. 4.20. Отношение локальных чисел Шервуда при одностороннем массообмене с неустойчивым распределением плотности и при вынужденно-конвективном течении ($Re \approx 1100$) [43]:

1 — $Pe_v = 0,60 - 0,44$; 2 — $Pe_v = 0,46 - 0,34$; 3 — $Pe_v = 0,30 - 0,24$

Результаты экспериментального исследования массообмена при двустороннем селективном отсосе в плоском канале показали, что на участке формирования потенциала неустойчивости ($Ra < Ra_c$) развитие диффузионного пограничного слоя происходит симметрично и вполне коррелируется с закономерностями, отмеченными выше для одностороннего отсоса. Однако далее, после потери концентрационной устойчивости, происходит перенос газовой смеси с повышенным содержанием труднопроникающего компонента из нижней пристенной области в верхнюю часть канала. В результате возникает асимметричный профиль концентрации, что хорошо видно на интерферограмме (рис. 4.21). Следует отметить, что свойства мембран, ограничивающих канал сверху и снизу, были идентичны; тем не менее опыты повторяли при повороте экспериментальной модели на 180° относительно продольной оси, и при этом асимметрия профиля сохранялась.

Обнаруженная закономерность распределения концентрации в канале с двусторонним отсосом соответствующим образом сказалась на числах массообмена. На рис. 4.22 показано отношение локальных значений числа Шервуда для нижней (Sh_a) и верхней (Sh_b) стенок как функция Gz^{-1} — четко фиксируется максимум значения Sh_a/Sh_b в начальной области концентрационной неустойчивости, далее за счет истощения смеси и конвективного перемешивания асимметрия массообменных процессов на пластинах ослабляется. С ростом интенсивности отсоса ($Pe_v \uparrow$) и вызванным этим увеличением потенциала концентрационной неустойчивости (см. уравнение 4.67) наблюдается усиление асимметрии процессов массообмена — на рис. 4.22 большим критическим значением чисел Релея Ra_c при том же значении чисел Рейнольдса соответствуют более высокие значения отношения Sh_a/Sh_b .

На участке развития диффузионного пограничного слоя вне зоны концентрационной неустойчивости, т.е. при $Ra < Ra_c$,



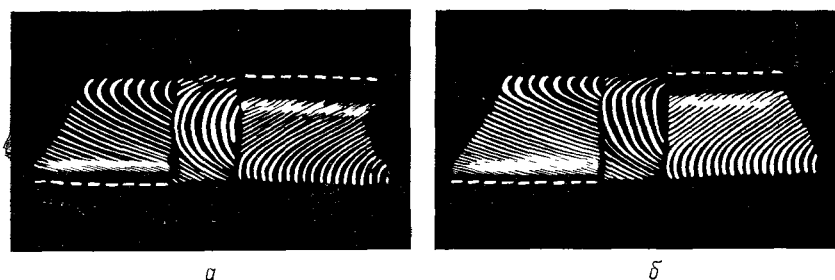


Рис. 4.21. Интерферограммы пограничного слоя при двухстороннем массообмене и смешанно-конвективном движении ($P' = 1,6$ МПа, $x/H = 32,1$) [43]:
а — $Re_0 = 1120$; б — $Re_0 = 620$

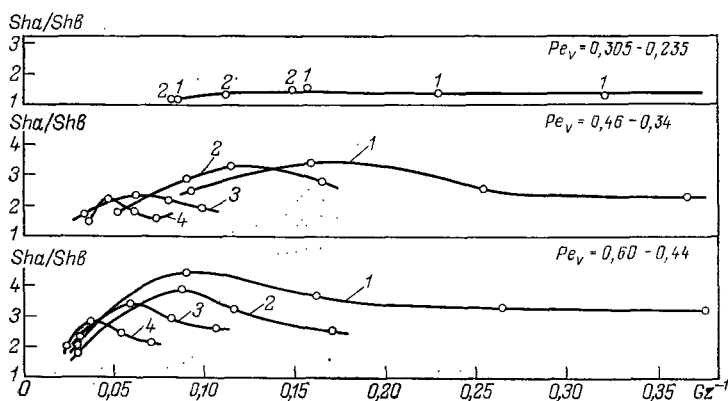


Рис. 4.22. Зависимость степени асимметрии массообмена от Gz^{-1} [43]:
1 — $Re_0 = 600$; 2 — 1100; 3 — 1650; 4 — $Re_0 = 2150$

обобщенные расчетные уравнения массообмена для двустороннего селективного отсоса аналогичны уравнениям (4.62) и (4.63), хотя константы различны:

$$\Psi^{\Delta} = 1 + (Pe_v/Sh_0) \exp(Gz^{0,18} - 30,5Gz^{-1}) \quad \text{при } Gz^{-1} < 0,036, \quad (4.68)$$

$$\Psi^{\Delta} = 1 + 0,5Pe_v/Sh_0 \quad \text{при } Gz^{-1} > 0,036;$$

$$\Psi^{\Delta} = 1 + (Pe_v/Sh_0) \exp(Gz^{+0,19} - 31,0Gz^{-1}). \quad (4.69)$$

Уравнения (4.68) и (4.69) используют соответственно при параболическом и плоском профиле скорости во входном сечении.

В области концентрационной неустойчивости и асимметрии профиля концентрации для обобщения использовано среднее значение числа Шервуда

$$\overline{Sh} = (Sh_a + Sh_b)/2.$$

Расчетное уравнение массообмена при смешанноконвективном течении и двустороннем отсосе газа имеет вид:

$$\Psi^{\Delta} = (Sh_{\infty} + 0,5Pe_v) (1 + 4,7 \cdot 10^{-5} Ra_c). \quad (4.70)$$

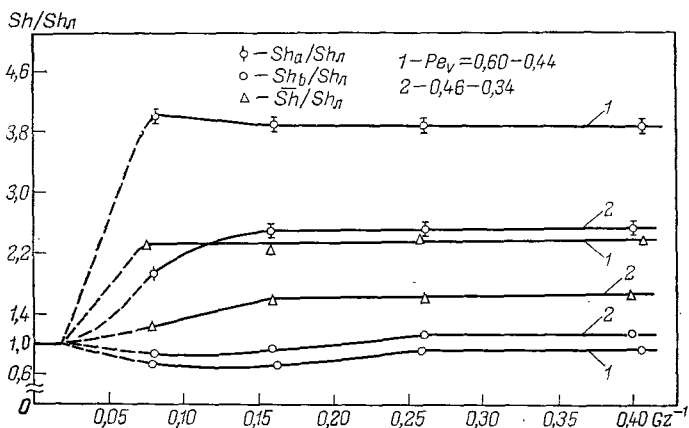


Рис. 4.23. Отношение локальных чисел Шервуда при массообмене с неустойчивым распределением плотности и массообмене с вынужденно-конвективным течением ($Re \approx 600$) [43]

Степень асимметрии массообмена на верхней и нижней стенках канала аппроксимируется соотношением

$$Sh_a/Sh_b = 1 + 10^{-3} Ra_c^{1,6} Re^{-0,85}. \quad (4.71)$$

Интенсификация массообмена за счет наложения свободной конвекции по сравнению с вынужденным движением показана на рис. 4.23. Видно, что ускорение процесса весьма значительно и сильно различается на верхней и нижней стенках канала.

При переходном режиме течения ($Re > Re_{c1}$) относительный закон массообмена при двустороннем отсосе, оказывается той же функцией числа Рейнольдса, что в уравнении (4.64). При этом Ψ^d вычисляются по соотношению (4.68). Влияние свободной конвекции в области переходного режима не исследовалось.

В качестве базового процесса при двустороннем селективном отсосе также принят массообмен в канале с слаборастворимыми стенками при линейно меняющейся концентрации на стенке. При этом были получены следующее соотношение для числа Шервуда:

$$Sh_0 = \frac{4 \sum_{n=0}^{\infty} (B_n / \varepsilon_n^2) [1 - \exp(-\varepsilon_n^2 x)]}{3 \sum_{n=0}^{\infty} (B_n / \varepsilon_n^4) [1 - \exp(-\varepsilon_n^2 x)]} \quad (4.72)$$

В уравнении (4.72) все обозначения соответствуют использованному в уравнении (4.65). При $x \rightarrow \infty$ для стабилизированного массообмена из уравнения (4.72) следует $Sh_0(x \rightarrow \infty) = Sh_{\infty} = 4,10$. В опытах, послуживших основой обобщенных зависимостей для расчета массообмена в плоских каналах с селективно-проницаемыми стенками значения обобщенных переменных изменялись в пределах: $Re_x = 100-3300$, $Gz^{-1} = 0-0,4$, $Re_v = 0,2-$

1,0 и $Sc=0,6-0,7$. Все расчетные соотношения массообмена сведены в табл. 4.1.

4.5. РАСЧЕТ И АНАЛИЗ МАССООБМЕНА В НАПОРНЫХ КАНАЛАХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Расчет процесса разделения смеси в мембранном модуле представляет сопряженную задачу, включающую решение системы уравнений, неразрывности, движения и диффузии (4.1÷4.4) в напорном и дренажном каналах, которые взаимосвязаны граничными условиями в форме уравнений проницания (4.5÷4.8). Следует учесть, что скорость отсоса (вдува) и селективность мембраны являются функцией термодинамических и гидродинамических параметров газовых потоков, меняющихся вдоль канала и зависящих от выбранной схемы движения в мембранном модуле. Кроме того, в определенных условиях возможно возникновение свободной конвекции вследствие концентрационной неустойчивости диффузионного пограничного слоя. Численное решение системы дифференциальных уравнений весьма громоздко и в ряде случаев основано на существенных упрощениях реальной физической картины, например, не учитывается продольная диффузия и свободная конвекция. Процедуру вычислений можно упростить, если использовать одномерные уравнения расхода, импульса и диффузии (4.18), (4.21) и (4.29) и обобщенные законы массообмена, изложенные выше.

Ниже излагается схема расчета процесса разделения бинарной смеси с учетом внешнедиффузионного сопротивления в напорном канале плоскокамерного мембранного элемента. При этом для простоты принята перекрестная схема движения потоков, пренебрегается также внешнедиффузионными сопротивлениями и градиентами давления в дренажном канале, хотя в принципе эти эффекты могут быть учтены, если использовать информацию об обобщенных законах массообмена для канала с вдувом [1].

Исходная система уравнений включает одномерные дифференциальные уравнения расхода и диффузии, а также выражение для градиента давления в канале с отсосом:

$$\begin{aligned} d(\rho \bar{u})/dx + 2(\rho v)_R/H &= 0; \\ \frac{dC_m}{dx} - \frac{2K_m(C_m - C_R)}{H} + \frac{2Sh(C_m - C_R)}{ReScH} &= 0; \\ \frac{dP}{dx} &= \left[\frac{4\mu \bar{u}}{H^2} - \frac{8\mu v_{Rx}}{H^3} \right] \left(-3 + \frac{81}{35} Re_v \right), \end{aligned} \quad (4.73)$$

где величины (ρu) , $(\rho v)_R$ и $K_m = (\rho v)_R / (\rho u)$ определены разд. 4.1; C_m и C_R — концентрации газовой смеси (среднемассовая и непосредственно у поверхности мембраны); находятся усреднением по сечению и периметру аналогично ω_m и ω_R [см.

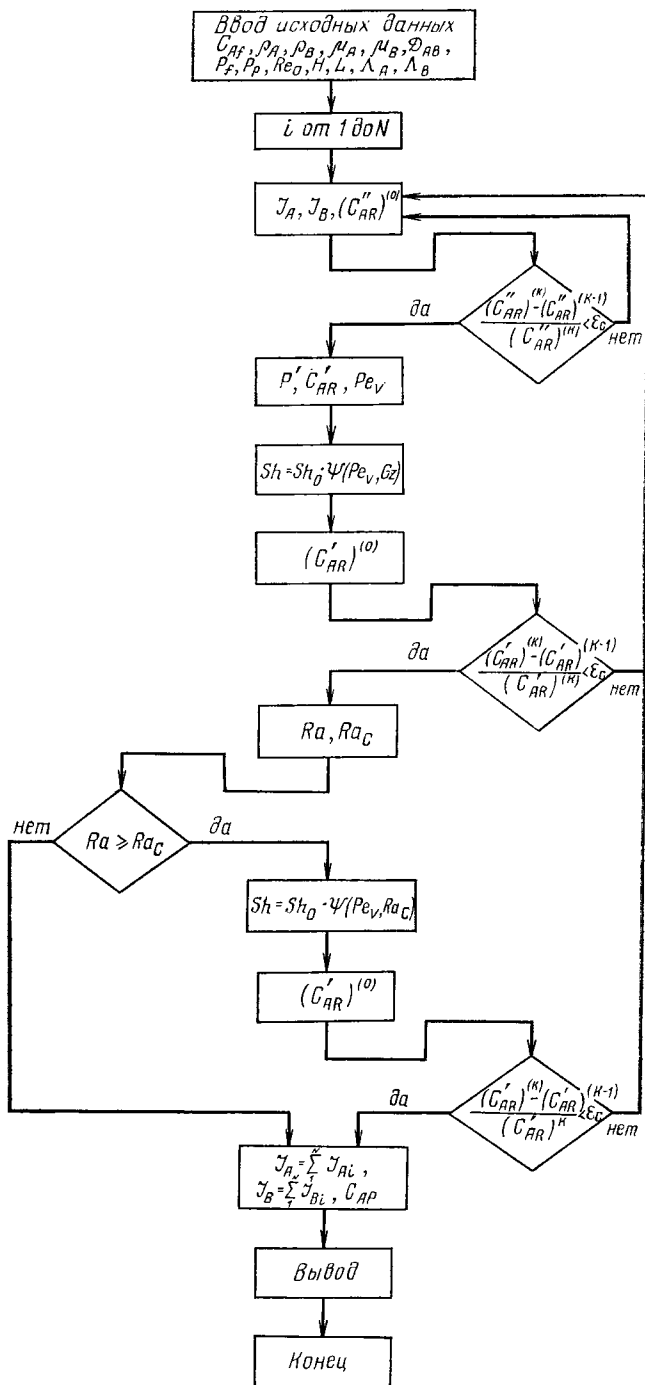
Таблица 4.1. Числа Шервуда для плоского канала с селективнопроницаемыми стенками (при разделении бинарных смесей)

Условия процесса	Расчетные уравнения
Вынужденно-конвективное течение газа	$\Psi = 1 + \frac{Pe_V}{Sh_0} \exp(Gz^m - AGz^{-1})$
Односторонний селективный отсос:	$Sh_0 = \frac{0,1648 - \sum_{n=0}^{10} \frac{B_n}{\varepsilon_n^2} \exp\left(-\frac{1}{6} \varepsilon_n^2 Gz^{-1}\right)}{6(0,01031 - \sum_{n=0}^{10} \frac{B_n}{\varepsilon_n^4} \exp\left(-\frac{1}{6} \varepsilon_n^2 Gz^{-1}\right)}$
развитый входной профиль скорости	$m=0,17, A=12,0$
равномерный входной профиль скорости	$m=0,18, A=12,5$
Двухсторонний селективный отсос:	$Sh_0 = \frac{1,32775 - 4 \sum_{n=0}^{10} \frac{B_n}{\varepsilon_n^2} \exp\left(-\frac{8}{3} \varepsilon_n^2 Gz^{-1}\right)}{0,32381 - 3 \sum_{n=0}^{10} \frac{B_n}{\varepsilon_n^4} \exp\left(-\frac{8}{3} \varepsilon_n^2 Gz^{-1}\right)}$
развитый входной профиль скорости	$m=0,18, A=30,5$
равномерный входной профиль скорости	$m=0,19, A=31,0$
Смешанно-конвективное движение газа:	$\Psi = (Sh_\infty + 0,5Pe_V) \left(1 + \frac{Ra_c}{10^4} K\right)$
Односторонний массообмен	$Sh_\infty = 2,66, K = 0,80$
Двухсторонний массообмен	$Sh_\infty = 4,10, K = 0,47$
Переходный режим течения ($Re = 2300 \div 3500$)	$\Psi_{пер} = \Psi \cdot (4,35 \cdot 10^{-4} Re)^{0,25}$

уравнения (4.30) и (4.31)]. Падение давления в канале рассчитывают на основе решения Бермана (см. раздел 4.2).

Необходимые значения Sh находят по обобщенным уравнениям массообмена, рекомендованным в разд. 4.4. Граничные условия определяются уравнением проникания

$$(\rho, v)_R = \sum_i M_i \Lambda_i [p_i'(x) - p_i''(x)] / \delta_m \neq \text{const},$$



где $\Lambda_i = \Lambda_i(T, P, C_R)$ — коэффициенты проницаемости мембран для компонентов смеси в зависимости от локальных значений T , P , и C_R в напорном канале (см. гл. 3); $p_i'(x)$ и $p_i''(x)$ — парциальные давления компонентов у стенки, определяемые по известным общему давлению и составу газа у стенки.

Таким образом, система одномерных дифференциальных уравнений (4.73), дополненная граничным условием и обобщенными уравнениями для расчета массопереноса внутри мембраны $\Lambda_i = \Lambda(T, P, C_R)$ и массообмена в напорном канале $Sh = Sh_0 \Psi^{\partial}(Re_V, Gz, Ra_e)$, образует математическую модель процесса разделения. Обычно заданы состав питающей смеси $C_{ij} = C_m(x=0)$, необходимый состав проникшего потока C_p на выходе из мембранного модуля, коэффициент или степень извлечения целевого компонента. В зависимости от цели расчета определяется производительность по целевому компоненту или необходимая площадь поверхности мембраны. Давление, температура и скорость газа в входном сечении напорного канала и давление в дренажном канале являются параметрами, значение которых можно варьировать для поиска оптимального решения. Подробнее эти вопросы будут освещены далее в главе V, здесь же ограничимся только схемой расчета массообмена в отдельном мембранном элементе, полагая параметры исходной смеси и давление в дренаже известными.

Численный расчет заключается в решении системы уравнений на каждом из N участков напорного канала с итеративным уточнением определяемых величин. Схема расчета показана на рис. 4.24.

Вся процедура расчета массообмена в мембранном элементе завершается, в зависимости от поставленной задачи, либо определением длины элемента L , необходимой для обеспечения заданной производительности по целевому компоненту, либо расчетом производительности при заданной длине элемента.

Параметры сбросного потока определяют по выходному сечению последнего участка напорного канала ($n=N$); массовый расход и состав проникшего потока — суммированием потоков J_i и J по всем участкам.

Если полученные результаты не удовлетворяют поставленной цели, например C_p меньше заданной величины, или не обеспечивается нужная степень разделения, необходимо изменить параметры питающего потока и прежде всего давление, в некоторых случаях выявляется непригодность мембраны с данными свойствами (α_{ij} и Λ_i) для реализации одноступенчатого процесса.

При выборе обобщенного расчетного уравнения массообмена необходимо определить режим течения: ламинарный ($Re < Re_{cl}$) или переходный ($Re > Re_{cl}$) (см. раздел 4.2), а также

Рис. 4.24. Схема расчета массообмена в мембранном газоразделительном модуле [43]

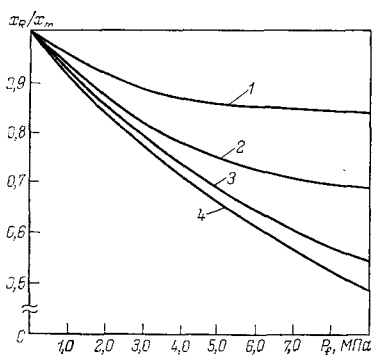


Рис. 4.25. Зависимость отношения концентрации легкопроникающего компонента у мембраны X_m к среднемассовому составу \bar{X} от давления в напорном канале P' :

1 — $\theta=0,1$; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — $\theta=0,4$

Рис. 4.26. Зависимость отношения концентрации легкопроникающего компонента у мембраны к среднемассовому составу θ при разделении смеси N_2-CO_2 [43]:

$\alpha=13,3$; $H=2$ мм; 1 — $P'=3,0$ МПа; 2 — 5,0; 3 — 7,0; 4 — 9,0 МПа

возможность возникновения свободной конвекции как следствие концентрационной неустойчивости по условию $Ra > Ra_c$. Критические значения числа Релея находят по уравнению (4.67).

Если конструктивные особенности аппарата предполагают существование входных участков напорного канала с непроницаемыми стенками, необходимо оценить длину начального участка гидродинамической стабилизации по уравнению (4.47).

На основе вычисленных значений Re , Sc , Gz , Re_γ , Ra , Ra_c , Re_{c1} выбирают расчетное уравнение массообмена и вычисляют величины Ψ^∂ , Sh_0 , Sh по уравнениям, приведенным в разд. 4.4.

Предложенная схема расчета массообмена может быть расширена с учетом внешнедиффузионного сопротивления в дренажном канале при любых способах организации потоков, если известны обобщенные законы массообмена в каналах со вдувом при граничных условиях [1]. В качестве расчетных уравнений массообмена можно использовать соотношения (4.58), обсуждавшиеся в разд. 4.3; следует лишь учесть, что дренажный поток формируется проникшим потоком, т.е. вдувом, поэтому относительные параметры вдува b^∂ могут изменяться весьма значительно по длине канала.

Изложенная выше схема расчета мембранного процесса разделения идеального газовой бинарной смеси была использована для анализа влияния внешнедиффузионного сопротивления на массообменную эффективность этого процесса [43].

Расчеты выполнены для смесей CO_2-N_2 и H_2-CO_2 в плоском канале ($H=2$ мм) с односторонним и двухсторонним селективным отсосом газа через мембрану из поливинилтриметилсилана [$\Delta n_2/\delta_m=4,17 \cdot 10^{-4}$ м³/(м²·с·МПа) и $\alpha_{CO_2-N_2}=13,3$]. Дав-

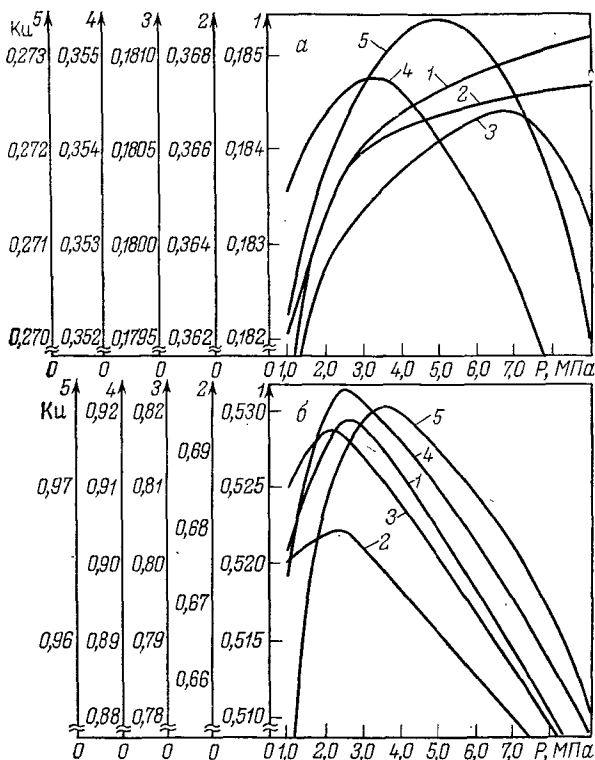


Рис. 4.27. Зависимости $K_u=f(P)$ [43]:

рассчитанные по модели идеального вытеснения (а: 1 — $\theta=0,1$; 2 — $\theta=0,2$); с учетом внешн-диффузионного сопротивления (а: 3 — $\theta=0,1$; 4 — 0,2; 5 — 0,15; б: 1 — $\theta=0,3$; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 0,6; 5 — 0,7)

ление в дренажном канале принималось постоянным и равным 0,1 МПа. Исследовалось влияние давления в напорном канале на коэффициент извлечения $K_u=\theta y_p/x_f$, где x_f и y_p — состав проникшего и исходного потока, мольн. доли; θ — коэффициент деления потока, равный отношению проникшего и исходного потоков.

Результаты вычислений представлены на рис. 4.25 и 4.26 в форме зависимости $x_R/x_m=f(P_f, \theta)$, где x_R — мольн. доля легкопроникающего компонента у поверхности мембраны; x_m — среднемассовое значение состава газа в сечении напорного канала, соответствующего заданной величине θ ; P_f — давление газа на входе в напорный канал.

С ростом давления при всех значениях θ мольная доля легкопроникающего компонента непосредственно у мембраны падает, резко снижая движущую силу процесса селективного проникания этого компонента. В работе [43] исследовано, как влияет коэффициент взаимной диффузии D_{12} в газовой фазе на отношение x_R/x_m : оно изменяется в меньших пределах для смеси с большим значением D_{12} (H_2-CO_2).

Массообмен в каналах с двусторонним прониканием также уменьшает диапазон изменения x_R/x_m по сравнению с процессом при одностороннем расположении мембран. Зависимость $x_R/x_m = f(\theta)$ для всех случаев имеет минимум, далее происходит истощение газовой смеси в напорном канале и величина внешнелиффузионного сопротивления начинает падать. Наиболее резко это выражено для мембран высокой селективности.

Рис. 4.27 дает представление о характере изменения коэффициента извлечения K_n с ростом давления в напорном канале, при этом имеется возможность сравнить процессы при одностороннем и двустороннем проникании, при вынужденном и смешанноконвективном движении газа с моделью идеального вытеснения (кривая 1). Видно, что внешнелиффузионное сопротивление резко снижает массообменную эффективность мембранного разделения, причем наблюдается максимум зависимости $K_n = f(P_f)$. Положение максимума смещается в сторону больших давлений при интенсификации процесса массообмена в результате свободной конвекции, а также при двустороннем расположении мембраны в канале. С ростом коэффициента деления θ смещение максимума зависимости $K_n \approx f(P_f)$ имеет более сложный характер: при увеличении θ от 0 до 0,5 оптимум смещается в сторону более низких давлений — это область нарастания внешнелиффузионных сопротивлений (см. рис. 4.26). Далее, с ростом θ , оптимальное значение давления P_f смещается в сторону больших значений — здесь влияние массообмена в газовой фазе падает вследствие истощения смеси. В гл. 7 дан анализ влияния массообменных процессов в каналах на энергетику мембранного разделения газов, который позволит дать рекомендации по выбору оптимального давления в аппаратах.

ГЛАВА 5

РАСЧЕТ МЕМБРАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

5.1. ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА МЕМБРАННОГО МОДУЛЯ

Основой мембранных газоразделительных аппаратов является мембранный модуль, представляющий собой пакет однотипных мембранных элементов. Объединенные в модуле мембранные элементы помещены в общий корпус аппарата, имеют общие точки ввода и вывода потоков газа; схемы движения потоков в каналах мембранных элементов модуля, как правило, идентичны. По конструктивному признаку мембранные модули можно разделить на четыре типа: плоскокамерные, рулонные (спи-

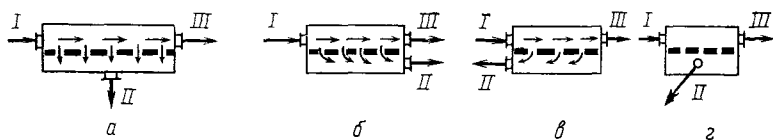


Рис. 5.1. Способы организации потоков в мембранных модулях:
а — поперечный или смешанный ток; *б* — прямоток; *в* — противоток; *г* — перекрестный ток; *I* — исходная смесь; *II* — пермеат; *III* — сбросной поток (ретант)

ральные), полуволоконные (капиллярные), с трубчатыми мембранными элементами. В модулях плоскокамерного и рулонного типов форма сечения напорного и дренажного каналов близка к прямоугольной, причем если отсутствует свободная конвекция, соотношения геометрических размеров каналов позволяют моделировать процессы в них как двумерные течения газа с селективным отсосом или вдувом. В модулях с полуволоконными и трубчатыми элементами один из каналов имеет круглое сечение, и течение газа в нем можно считать осесимметричным; второй канал образован наружными цилиндрическими поверхностями соседних мембранных элементов и корпусом модуля, в нем реализуются более сложные модели обтекания пучка цилиндров с различными углами атаки.

Газ в напорном и дренажном каналах может двигаться прямотоком, противотоком и перекрестным током. Варианты организации потоков представлены на рис. 5.1. Массовые потоки в мембране и пористой подложке ориентированы по нормали к поверхности мембраны.

Массообмен в напорном и дренажном каналах определяется конвекцией и диффузией. Структура потоков в этих каналах может приближаться к предельным моделям идеального вытеснения или смешения; чаще же она представляет более сложную модель, учитывающую влияние продольного и поперечного перемешивания. Массоперенос в мембране определяется типом мембраны (см. гл. 1) и может быть только диффузионным или же диффузионным и фазовым одновременно, как в пористых мембранах и пористой основе асимметричных мембран.

В целом процесс разделения газовой смеси в мембранном элементе описывается системой дифференциальных уравнений баланса массы, количества движения и энергии, записанных для каждой области мембранного элемента — напорного и дренажного каналов, собственно мембраны и пористой подложки. Начальные и граничные условия процессов в каждой области взаимосвязаны, поэтому расчет модуля представляет сложную сопряженную задачу, которая должна быть решена при соблюдении ряда технологических и энергоэкономических требований. Обычно расчет процесса разделения проводят при допущениях, сильно упрощающих аналитические выкладки или процедуру численного расчета. Иногда это приводит к заметному искажению результатов, особенно при разделении неидеальных га-

зовых смесей на высокоселективных асимметричных мембранах.

Массообменное совершенство процесса разделения в мембранном модуле, как и в других системах разделения, характеризуется степенью извлечения целевого компонента. Если считать целевым легкопроникающий компонент, то для бинарной смеси степень извлечения определяется отношением количеств этого компонента в проникшем (пермеат) и питающем потоках:

$$\varphi^p = \frac{y_p q_p}{y_f q_f} = \frac{y_p}{y_f} \theta, \quad (5.1)$$

где q_f , q_p и y_f , y_p — соответственно расходы и составы исходной смеси и пермеата. Коэффициент деления потока исходной смеси, т. е. доля питающего потока, проникшего через мембрану, находят из уравнения материального баланса модуля

$$y_f = y_p \theta + (1 - \theta) y_r, \\ \theta = (y_f - y_r) / (y_p - y_r). \quad (55.2)$$

Из соотношений (5.1) — (5.2) следует:

$$\varphi^p = \frac{y_p}{y_p - y_r} \frac{y_f - y_r}{y_f}.$$

Очевидно, мембранный модуль должен обеспечить необходимую производительность по целевому компоненту при заданных технологических условиях. Обычно заданы составы питающей смеси и пермеата (или коэффициент извлечения) и производительность модуля по целевому компоненту ($q_p y_p$); нужно определить тип и площадь поверхности мембраны, давления в каналах, температуру процесса и ряд конструктивных параметров. Разумеется, результаты расчета должны соответствовать критерию оптимизации — обычно минимуму приведенных затрат, включающих капитальные вложения и эксплуатационные расходы. Последние определяются прежде всего расходом энергии и учитываются эксергетическим к. п. д. процесса. Капитальные затраты зависят, в первую очередь, от стоимости мембраны.

Заданная производительность и площадь поверхности мембраны в модуле связаны основным кинетическим соотношением:

$$q_p(y_{ip}) = \int_0^F J_i dF = \int_0^F \Delta i (P_i' - P_i'') dF / \delta_m. \quad (5.3)$$

Как показано в гл. 3, проницаемость и селективность мембраны в общем случае зависят от типа мембран, температуры, давления и состава смеси в напорном и дренажном каналах. Движущая сила процесса меняется вдоль поверхности мембран и зависит от схемы организации и структуры потоков в напорном и дренажном каналах. Таким образом, для разделительного модуля площадь поверхности мембраны будет определяться

комплексом величин, влияющих на процесс проникания: граничными условиями, типом мембраны и полем термодинамических и гидродинамических параметров в каналах модуля. Проектирование мембранного разделительного модуля целесообразно ограничить определенным набором производительностей и диапазоном изменения состава разделяемых смесей.

В установку мембранного разделения газовых смесей кроме модулей входят компрессоры и системы предварительной подготовки исходной смеси. Группу модулей, включенных параллельно и связанных единым каркасом, можно рассматривать как мембранный разделительный аппарат. Более полное разделение смеси, предусматривающее извлечение нескольких компонентов или высокую степень чистоты целевого продукта, осуществляют в несколько стадий. Группа модулей, обеспечивающих частичное разделение смеси на одной стадии процесса, образует ступень разделения. Вся газоразделительная установка представляет собой каскад ступеней с достаточно разнообразными схемами циркуляции потоков. Методы расчета таких систем в принципе идентичны разработанным для других многостадийных массообменных процессов. Следует отметить, что оптимизация многостадийного процесса в целом и процесса разделения в отдельной ступени и модуле взаимосвязаны. При этом необходимо получить показатели, характеризующие массообменное и энергетическое совершенство и экономическую эффективность мембранного процесса, сопоставимые с аналогичными показателями при использовании альтернативных методов разделения (прежде всего низкотемпературной ректификации).

Расчет мембранного разделительного модуля предусматривает решение достаточно сложной сопряженной задачи массопереноса через мембрану и массообмена в напорном и дренажном каналах в условиях, когда оптимизация процесса разделения в целом обусловлена большим числом взаимозависимых переменных.

До недавнего времени при разделении газовых смесей основное внимание уделяли расчету массопереноса в мембранах, считая эту стадию процесса лимитирующей. Внешнедиффузионные сопротивления в напорном и дренажном каналах принимали пренебрежимо малыми. Однако создание высокоселективных высокопроницаемых асимметричных мембран и применение их при значительных давлениях в напорном канале изменили ситуацию: в этих условиях влияние внешнедиффузионных сопротивлений сопоставимо с сопротивлением внутреннему массопереносу в мембране. Поэтому целесообразно расчет и анализ работы аппаратов с разными (по структуре) типами мембран проводить раздельно.

При расчете приняты следующие допущения:

процесс переноса через мембрану установившийся, состоит из нескольких стадий: адсорбции компонентов газовой смеси на поверхности мембраны, активированной диффузии газов через материал мембраны, десорбции в зону низкого давления;

каждый из компонентов газовой смеси переносится через мембрану независимо от другого, т.е. коэффициент проницаемости компонента смеси не отличается от его значения для чистого газа;

коэффициенты проницаемости не зависят от парциального давления компонентов, а определяются только природой системы газ — мембрана и температурой.

5.2.1. Идеальное перемешивание в напорном и дренажном каналах

Если концентрации и давления в напорном и дренажном каналах практически постоянны (рис. 5.2), на практике такой вариант реализуется при небольших значениях коэффициента деления потока (отношение мольных расходов пермеата и исходного потока), невысоких значениях селективности к целевому компоненту, для каналов, в которых длина и ширина соразмерны, причем длина невелика [1, 2]. Например, при разделении воздуха с получением в качестве целевого продукта обогащенного кислородом потока на модулях с плоскопараллельными и иногда — с рулонными мембранными элементами; при разделении изотопов водорода, радиоактивных газов и т.д.

За единицу времени через площадь F мембранного модуля переносятся следующие количества компонентов A и B :

$$Q_A = (\Lambda_A/\delta) F \Delta c_p = (\Lambda_A/\delta) F (P_1 y_f - P_2 y_p) = (\Lambda_A/\delta) F P_1 (y_f - P_r y_p), \quad (5.4)$$

$$Q_B = (\Lambda_B/\delta) F P_1 [(1 - y_f) - P_r (1 - y_p)], \quad (5.5)$$

где Λ_i — коэффициент газопроницаемости i -го компонента, моль·м/(м²·с·Па); P_1 , P_2 — давление соответственно в напорном и дренажном каналах модуля, Па; y_f , y_p , y_r — соответственно, содержание целевого, или селективнопроницающего компонента в исходной смеси, пермеате и сбросном потоке (ретанте), мольн. доли; q_f , q_p , q_r — потоки соответственно исходной смеси, пермеата и ретанта, моль/с; P_r — отношение давлений в дренажном и напорном каналах; $P_r = P_2/P_1$.

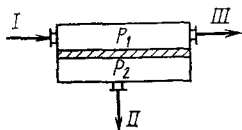


Рис. 5.2. Идеальное перемешивание в напорном и дренажном каналах, поперечный ток:

I — исходная смесь (q_f , y_f); II — пермеат (q_p , y_p); III — ретант (q_r , y_r)

По уравнению материального баланса

$$Q_A = q_p y_p; \quad (5.6) \quad Q_B = q_p (1 - y_p). \quad (5.7)$$

Объединяя попарно (5.4) и (5.6), (5.5) и (5.7), получим:

$$q_p y_p = \Lambda_A F P_1 (y_1 - P_r y_p) / \delta; \quad (5.8)$$

$$q_p (1 - y_p) = \Lambda_B F P_1 [(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)] / \delta. \quad (5.9)$$

Разделив (5.8) на (5.9), получим:

$$\frac{y_p}{1 - y_p} = \frac{\Lambda_A}{\Lambda_B} \frac{y_r - P_r y_p}{(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)} = \alpha^0 \frac{y_r - P_r y_p}{(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)} \quad (5.10)$$

где $\alpha^0 = \Lambda_A / \Lambda_B$ — идеальный фактор разделения.

Из уравнений (5.8) или (5.9) можно рассчитать необходимую поверхность мембран в модуле:

$$F = \frac{\delta q_p}{\Lambda_A P_1} \frac{y_p}{y_r - P_r y_p} = \frac{\delta q_f}{\Lambda_A P_1} \theta \frac{y_p}{y_r - P_r y_p}; \quad (5.11)$$

$$F = \frac{\delta q_p}{\Lambda_B P_1} \frac{1 - y_p}{[(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)]} = \frac{\delta q_f}{\Lambda_B P_1} \theta \frac{1 - y_p}{[(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)]} \quad (5.12)$$

В уравнениях (5.11) и (5.12) члены

$$\delta q_f / (\Lambda_A P_1) = f_{A0} \quad \text{и} \quad \delta q_f / (\Lambda_B P_1) = f_{B0}$$

— не что иное как «площадь единицы переноса», а безразмерные величины

$$\theta \frac{y_p}{y_r - P_r y_p} = n_{A0} \quad \text{и} \quad \theta = \frac{1 - y_p}{[(1 - y_r) - P_r (1 - y_p)]} = n_{B0}$$

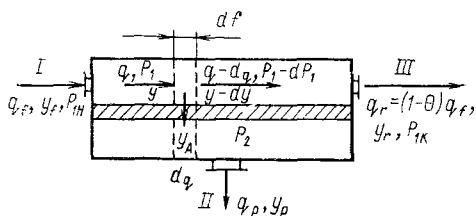
представляют собой числа единиц переноса.

5.2.2. Идеальное вытеснение в напорном канале и поперечный ток пермеата в дренажном канале

Данный вариант расчета проводят в случае, когда велики скорость потока, соотношение длины и ширины напорного канала, фактор разделения мембраны и коэффициент деления потока θ . Проникший через мембрану поток отводится с помощью вакуум-насоса, значение $P_r = P_2 / P_1$ мало [1, 2]. При этом перенос в напорном и дренажном каналах осуществляется преимущественно конвекцией (рис. 5.3). Пример такого процесса — получение обогащенного азотом потока из воздуха.

Рис. 5.3. Идеальное вытеснение в напорном канале; поперечный ток:

q , y — текущие значения соответственно расхода газа и концентрации по легкопроникающему компоненту A в напорном канале; y_A — текущая концентрация компонента A в дренажном пространстве, мол. доли



Совместное уравнение материального баланса и проницаемости для элемента поверхности dF :

$$d(qy_A) = -d(qy) = (\Lambda_A P_1 / \delta) dF (y - P_r y_A); \quad (5.13)$$

$$d[q(1 - y_A)] = -d[q(1 - y)] = (\Lambda_B P_1 / \delta) dF [(1 - y) - P_r (1 - y_A)]. \quad (5.14)$$

Концентрацию (текущего) компонента A в пермеате для элемента поверхности dF можно записать в виде

$$y_A = \frac{d(qy)}{d(qy) + d[q(1 - y)]} = \frac{d(qy)}{dq}. \quad (5.15)$$

Уравнения (5.13) — (5.15) можно преобразовать, введя безразмерные переменные $q_1 = q/q_f$ и $f = F/\bar{f}_{A_0} = F\Lambda_A P_1 / (q_f \delta)$:

$$\frac{dq_1}{df} = - \left\{ y - P_r y_A + \frac{1}{\alpha^0} [(1 - y) - P_r (1 - y_A)] \right\}; \quad (5.16)$$

$$q_1 \frac{dy}{df} = - \left[y - P_r y_A + y \frac{dq_1}{df} \right]; \quad (5.17)$$

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha^0 \frac{y - P_r y_A}{(1 - y) - P_r (1 - y_A)} \quad (5.18)$$

Граничные условия, при которых может быть решена система уравнений (5.16) — (5.18), следующие: при $f=0$ $q_1=1$, $y=y_i$; при $f=F$ $q_1=1-\theta$, $y=y_r$.

Аналитическое решение системы уравнений (5.16) — (5.18) выполнено двумя способами. Решение Веллера — Стайнера имеет вид:

$$\frac{q(1 - y)}{t - y_f} = \left(\frac{t_f - a_2/a_1}{t - a_2/a_1} \right)^{n_1} \left(\frac{t_f - \alpha^0 + a_3}{t - \alpha^0 + a_3} \right)^{n_2} \left(\frac{t_f - a_3}{t - a_3} \right)^{n_3}, \quad (5.19)$$

где

$$\begin{aligned} t &= a_1 \xi + (a_1 \xi^2 + 2a_2 \xi + a_3^2)^{0.5}; \quad \xi = y/(1 - y); \\ a_1 &= 0.5[(1 - \alpha^0)P_r + \alpha^0]; \quad a_2 = -a_1 a_3 + 0.5\alpha^0; \\ a_3 &= -0.5[(1 - \alpha^0)P_r - 1]; \end{aligned}$$

$$n_1 = \frac{1}{2a_1 - 1};$$

$$n_2 = \frac{\alpha^0(a_1 - 1) + a_3}{[(2a_1 - 1)(0.5\alpha^0 - a_3)]};$$

$$n_3 = \frac{1}{1 - a_1 - a_2/a_3};$$

t_f определяют при $\xi = y_f/(1 - y_f)$.

Поверхность мембран в модуле:

$$F = \alpha^0 \int_{\xi_r}^{\xi_f} \frac{q_1(1-y)d\xi}{[f(\xi) - \xi]\{1/(\xi + 1) - P_r/[1 + f(\xi)]\}}, \quad (5.20)$$

где

$$f(\xi) = a_1\xi - a_3 + (a_1^2\xi^2 + 2a_2\xi + a_3^2)^{0.5};$$

ξ_f и ξ_r получают соответственно при $y = y_f$ и $y = y_r$.

Упрощенное уравнение для расчета числа единиц переноса:

$$n_{A_0} = \frac{\theta}{2} \left[\left(\frac{y_{pH}}{y_f - P_r y_{pH}} \right) + \left(\frac{y_{pK}}{y_r - P_r y_{pK}} \right) \right], \quad (5.21)$$

где y_{pH} и y_{pK} вычисляются из уравнения (5.17) и (5.18) соответственно при $y = y_f$ и $y = y_r$.

Решение Нэйлора — Беккера [3] представляется более простым, чем предыдущее, однако менее точным. Принимая, что реальный фактор разделения

$$\alpha = \left(\frac{y_A}{1 - y_A} \right) \bigg/ \left(\frac{y}{1 - y} \right) \quad (5.22)$$

при малых P_r — величина постоянная и решив уравнение (5.15), получили:

$$y_p = y^{-n_4} \left(\frac{1 - \theta}{\theta} \right) \left[(1 - y_r)^{n_5} \left(\frac{y_f}{1 - y_f} \right)^{n_5} - y_r^{n_5} \right], \quad (5.23)$$

где

$$n_4 = 1/(\alpha - 1); \quad n_5 = \alpha/(\alpha - 1).$$

Тогда суммарная поверхность может быть выражена в виде

$$F = \int_{y_r}^{y_f} \left(\frac{1}{y - P_r y_A} \right) \left(\frac{y}{y_f} \right)^{n_4} \left(\frac{1 - y_f}{1 - y} \right)^{n_5} \left(\frac{n_5}{1 - y} \right) dy. \quad (5.24)$$

5.2.3. Идеальное вытеснение в напорном и дренажном каналах

В этом случае [4, 5, 6] потоки в напорном и дренажном каналах движутся в поршневом режиме: относительно велики скорости исходного потока и пермеата, соотношение высоты канала к длине и ширине мало. Перенос массы осуществляется в каналах модуля преимущественно за счет конвекции.

На практике в реальных модулях структура потоков в напорном и дренажном каналах, приближающаяся к идеальному вытеснению, может наблюдаться в конструкциях рулонного

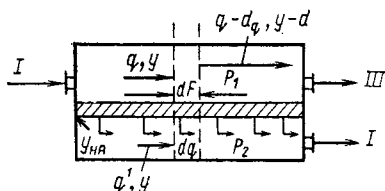


Рис. 5.4. Идеальное вытеснение в напорном и дренажном каналах, прямоток:
I, II, III — см. на рис. 5.2

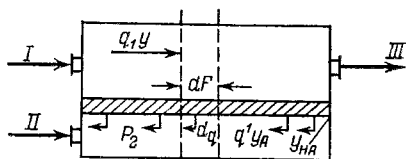


Рис. 5.5. Идеальное вытеснение в напорном и дренажном каналах противоток:
I, II, III — см. на рис. 5.2

или половолоконного типов. Пермеат в этом случае может выводиться из модуля в направлении, совпадающем с направлением движения исходного потока, или противоположном ему — соответственно различают прямо- или противоточную организацию движения газовых потоков в модуле (рис. 5.4, 5.5).

Прямоток в напорном и дренажном каналах. Поток компонента A (легкопроникающего) через элемент dF мембранного модуля можно выразить уравнением:

$$Q_A = -y_A dq = \Lambda_A (P_1 y - P_2 y_A) dF / \delta = \Lambda_A P_1 (y - P_r y_A) dF / \delta. \quad (5.25)$$

Для любой точки мембранного модуля по уравнению материального баланса имеем:

$$q_f = q + q', \quad (5.26)$$

где q , q' — локальные мольные потоки соответственно ретанга и пермеата.

Материальный баланс по компоненту A :

$$q_f y_f = q y + q' y_A. \quad (5.27)$$

Дифференцируя уравнение (5.27), получим:

$$d(q' y_A) = d(q y). \quad (5.28)$$

Тогда для элемента объема модуля

$$y_A dq = q dy + y dq = d(q y). \quad (5.29)$$

Решая совместно уравнения (5.25), (5.28) и (5.29), получим

$$-d(q y) = d(q' y_A) = \Lambda_A P_1 (y - P_r y_A) dF / \delta; \quad (5.30)$$

$$-d[q(1 - y)] = d[q'(1 - y_A)] = \Lambda_B P_1 [(1 - y) - P_r (1 - y_A)] dF / \delta. \quad (5.31)$$

Подстановка $q'(q)$ из (5.26) в (5.27) с последующим умножением обеих частей на dy (dy_A) приводит к следующим уравнениям:

для компонента A :

$$q_f dy = (y - y_A) (-q dy) / (y_A - y_f); \quad (5.32a)$$

$$q_f dy_A = (y - y_A) (q' dy_A) / (y - y_f); \quad (5.32b)$$

для компонента В

$$-qdy = -(1-y)d(qy) + yd[q(1-y)]; \quad (5.33a)$$

$$q'dy_A = (1-y_A)d(q'y_A) - y_Ad[q'(1-y_A)]. \quad (5.33b)$$

Совместное решение уравнений (5.30)–(5.33) приводит к выражениям:

$$q_f \frac{dy}{dF} = \frac{y-y_A}{y_A-y_f} \left\{ (1-y) \frac{\Lambda_A}{\delta} P_1 (y - P_r y_A) - \right. \\ \left. - y \frac{\Lambda_B}{\delta} P_1 [(1-y) - P_r (1-y_A)] \right\}. \quad (5.34a)$$

$$q_f \frac{dy_A}{dF} = \frac{y-y_A}{y-y_f} \left\{ (1-y_A) \frac{\Lambda_A}{\delta} P_1 (y - P_r y_A) - \right. \\ \left. - y_A \frac{\Lambda_B}{\delta} P_1 [(1-y) - P_r (1-y_A)] \right\}. \quad (5.34b)$$

Уравнения (5.35, а, б) получены Ойши с сотр. [4]. Их можно записать в более удобной для расчета форме:

$$E \frac{dy}{dF} = \frac{y-y_A}{y_A-y_f} \left\{ (1-y) \alpha^0 \left(\frac{y}{P_r} - y_A \right) - y \left[\frac{1}{P_r} (1-y) - (1-y_A) \right] \right\}; \quad (5.35a)$$

$$E \frac{dy_A}{dF} = \frac{y-y_A}{y-y_f} \left\{ (1-y) \alpha^0 \left(\frac{y}{P_r} - y_A \right) - y_A \left[\frac{1}{P_r} (1-y) - (1-y_A) \right] \right\}, \quad (5.35b)$$

где $\alpha^0 = \Lambda_A/\Lambda_B$ — идеальный фактор разделения; $E = q_f \delta / (P_2 \Lambda_B)$ — величина, аналогичная «площади» единицы переноса, м².

Систему уравнений (5.35 а, б) можно решить численными методами, исходя из следующих начальных условий: при $F=0$ $y=y_f$, $y_A=y_{нА}$.

Решая совместно уравнения (5.30), (5.31), получим:

$$\frac{d(q'y_A)}{d[q'(1-y_A)]} = \frac{\alpha^0 (yP_r - y_A)}{(1-y)/P_r - (1-y_A)}. \quad (5.36)$$

Из условия на входе $q'=0$ (уравнение (5.33 б) имеем:

$$\left. \frac{d(q'y_A)}{d[q'(1-y_A)]} \right|_{y_{нА}} = \frac{y_{нА}}{1-y_{нА}}. \quad (5.37)$$

С учетом (5.36) для указанных начальных условий можно записать:

$$\frac{y_{нА}}{1-y_{нА}} = \frac{\alpha^0 (y_f P_r - y_{нА})}{(1-y_f)/P_r - (1-y_{нА})}. \quad (5.38)$$

Уравнение (5.38) может быть решено относительно y_{HA} :

$$y_{HA} = \frac{(\alpha^0 - 1) \left(\frac{y_f}{P_r} + 1 \right) + \frac{1}{P_r} - (A^2 - B)^{0.5}}{2(\alpha^0 - 1)}, \quad (5.39)$$

$$\text{где } A = (\alpha^0 - 1) \left(\frac{y_f}{P_r} + 1 \right) + \frac{1}{P_r}; \quad B = 4\alpha^0 \frac{1}{P_r} (\alpha^0 - 1),$$

причем только отрицательное значение подкоренного выражения в (5.39) имеет физический смысл.

Анализ уравнения (5.35 б) совместно с (5.38) показывает, что оно является неопределенным при условиях на входе в модуль. Применение правила Лопиталья ($F \rightarrow 0$) дает:

$$\left(\frac{dy_A}{dF} \right) \Big|_{F=0} = \frac{(y_f - y_{HA})[\alpha^0 - y_{HA}(\alpha^0 - 1)]/P_r}{E - \{(y_f - y_{HA})[(\alpha^0 - 1)(2y_{HA} - y_f/P_r - 1) - 1/P_r]\}/(dy/dF)} \Big|_{F=0} \quad (5.40)$$

Значение $dy/dF|_{F=0}$ можно определить из (5.35а):

$$\left(\frac{dy}{dF} \right) \Big|_{F=0} = \frac{1}{E} \left[\frac{\alpha^0 \left(\frac{y_f}{P_r} - y_{HA} \right) (y_f - y_{HA})}{y_{HA}} \right]. \quad (5.41)$$

Разделив (5.35 а) на (5.35 б), можно выразить независимую переменную y_A :

$$\frac{dy}{dy_A} = \frac{y - y_f}{y_A - y_f} \left\{ \frac{(1 - y)\alpha^0(y/P_r - y_A) - y[(1 - y)/P_r - (1 - y_A)]}{(1 - y_A)\alpha^0(y/P_r - y_A) - y_A[(1 - y)/P_r - (1 - y_A)]} \right\}. \quad (5.42)$$

Уравнения (5.42) и (5.35 б) могут быть совместно решены для расчета y_r , $y_{KA} = y_p$ и F . Для этого в уравнениях (5.26) и (5.27) q и q' необходимо заменить соответственно на q_r и q_p .

Коэффициент деления потока для прямотока

$$\theta = q_p/q_f = (y_f - y)/(y_A - y). \quad (5.43)$$

Противоток в напорном и дренажном каналах. Уравнения материального баланса:

$$q = q_r + q', \quad (5.44) \quad qy = q_r y_r + q' y_A \quad (5.45)$$

Для элемента dF можно записать

$$d(qy) = d(q' y_A). \quad (5.46)$$

Совместное решение уравнений (5.25), (5.28) и (5.46) приводит к следующим выражениям скорости переноса через мембрану компонентов A и B соответственно:

$$-d(q' y_A) = -d(qy) = (\Lambda_A/\delta) P_1 (y - P_r y_A) dF; \quad (5.47)$$

$$-d[(q'(1 - y_A))] = -d[(q(1 - y))] = (\Lambda_B/\delta) P_1 [(1 - y) - P_r (1 - y_A)] dF. \quad (5.48)$$

Подстановкой $q'(q)$ из уравнения (5.44) в (5.45) с последующей перестановкой и умножением обеих частей на $dy(dy_A)$ получим следующие выражения:

$$q_r dy = (-q dy) (y - y_A) / (y_A - y_r); \quad (5.49a)$$

$$q_r dy_A = (-q' dy_A) (y - y_A) / (y - y_r). \quad (5.49b)$$

С учетом (5.33 а, б) уравнения (5.49 а) и (5.49 б) примут вид:

$$q_r \frac{dy}{dF} = \frac{y - y_A}{y_A - y_r} \left\{ (1 - y) \frac{\Lambda_A}{\delta} P_1 (y - P_r y_A) - y \frac{\Lambda_B}{\delta} P_1 [(1 - y) - P_r (1 - y_A)] \right\}; \quad (5.50a)$$

$$q_r \frac{dy_A}{dF} = \frac{y - y_A}{y - y_r} \left\{ (1 - y_A) \frac{\Lambda_A}{\delta} P_1 (y - P_r y_A) - y_A \frac{\Lambda_B}{\delta} P_1 [(1 - y) - P_r (1 - y_A)] \right\}. \quad (5.50b)$$

В более удобной форме, обозначив $E' = q_r \delta / (P_2 \Lambda_B)$, запишем:

$$E' \frac{dy}{dF} = \frac{y - y_A}{y_A - y_r} \left\{ (1 - y) \alpha^0 \left(\frac{y}{P_r} - y_A \right) - y \left[\frac{(1 - y)}{P_r} - (1 - y_A) \right] \right\}; \quad (5.51a)$$

$$E' \frac{dy_A}{dF} = \frac{y - y_A}{y - y_r} \left\{ (1 - y_A) \alpha^0 \left(\frac{y}{P_r} - y_A \right) - y_A \left[\frac{(1 - y)}{P_r} - (1 - y_A) \right] \right\}. \quad (5.51b)$$

Уравнения (5.51а, б) могут быть решены численными методами относительно конечных условий (на выходе из мембранного модуля). Так как в общем случае y_r — величина неизвестная, то наряду с численным решением прибегают и к итерационному вычислению. На выходе из напорного канала $y = y_r$ и $y_A = y_{HA}$; поверхность F неизвестна. Если принять площадь модуля на выходе из напорного канала $F = 0$, при численном решении она получится отрицательной, поэтому знак «минус» перед F необходимо будет заменить на противоположный, т. е. на «плюс».

Условия на выходе из напорного канала: при $F = 0$ $y = y_r$, $y_A = y_{HA}$. Для этих условий (на выходе из модуля) аналогично выражению (5.38) можно записать:

$$\frac{y_{HA}}{1 - y_{HA}} = \frac{\alpha^0(y_r/P_r - y_{HA})}{(1 - y_r)/P_r - (1 - y_{HA})}. \quad (5.52)$$

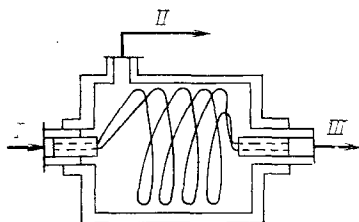


Рис. 5.6. Поршневой поток в «трубном» пространстве волокон; перемешивание в «межтрубном» пространстве модуля с полыми волокнами:

I, II, III — см. на рис. 5.2

Решение уравнения (5.52) относительно y_{HA} имеет вид:

$$y_{HA} = (\alpha^0 - 1) \left(\frac{y_r}{P_r} + 1 \right) + \frac{1}{P_r} - \left\{ \left[(\alpha^0 - 1) \left(\frac{y_r}{P_r} + 1 \right) + \frac{1}{P_r} \right]^2 - 4\alpha^0 \frac{1}{P_r} y_r (\alpha^0 - 1) \right\}^{0,5} / [2(\alpha^0 - 1)]. \quad (5.53)$$

Так как уравнения (5.51 б) и (5.53) являются неопределенными при условиях на выходе из напорного канала, то, применяя правило Лопиталя, при $F \rightarrow 0$ получим:

$$\left(\frac{dy_A}{dF} \right) \Big|_{F=0} = \frac{(y_r - y_{HA})[\alpha^0 - y_{HA}(\alpha^0 - 1)]/P_r}{E' - \{ (y_r - y_{HA})[(\alpha^0 - 1)(2y_{HA} - y_r/P_r - 1) - 1/P_r] \} / (dy/dF)} \Big|_{F=0}. \quad (5.54)$$

Значение $(dy/dF) \Big|_{F=0}$ можно получить из (5.51 а):

$$\left(\frac{dy}{dF} \right) \Big|_{F=0} = \frac{1}{E'} \left[\frac{\alpha^0 (y_r/P_r - y_{HA})(y_r - y_{HA})}{y_{HA}} \right]. \quad (5.55)$$

Более удобно уравнения (5.51, а и б) решить относительно независимой переменной y :

$$\frac{dy_A}{dy} = \frac{y_A - y_r}{y - y_r} \frac{(1 - y_A)\alpha^0(y/P_r - y_A) - y[(1 - y)/P_r - (1 - y_A)]}{(1 - y)\alpha^0(y/P_r - y_A) - y[(1 - y)/P_r - (1 - y_A)]}. \quad (5.56)$$

Уравнения (5.56) и (5.51 а) могут быть совместно решены для расчета y_r , y_p и F .

5.2.4. Расчет модуля с полыми волокнами

В современных конструкциях модулей с полыми волокнами длина волокон, как правило, намного превышает длину корпуса. Газ в так называемом «межтрубном» пространстве даже при малых скоростях сильно перемешан (рис. 5.6). Степень перемешивания значительно увеличивается в случае, если пермеат выводится из «межтрубного» пространства, а исходный поток подается на разделение внутрь полых волокон. При этом в **любом** случае поток внутри волокон перемещается в поршневом режиме [2, 7].

Поскольку пермеат полностью перемешан, концентрация компонентов в дренажном пространстве одинакова во всем

объеме и равна $y_A = y_p$. Тогда интегрирование уравнений (5.16) и (5.17) с последующими преобразованиями дает следующее выражение:

$$\frac{q_1(1-y)}{1-y_f} = \left(\frac{\xi + a_4 + a_5}{\xi_f + a_4 + a_5} \right)^{n_6} \left(\frac{\xi + a_4 - a_5}{\xi_f + a_4 - a_5} \right)^{n_7}, \quad (5.57)$$

$$a_4 = \frac{\alpha^*(1 - P_r y_p) - 1 + P_r(1 - y_p)}{2P_r(1 - y_p)}; \quad a_5 = (a_6^2 + a_7)^{0.5};$$

$$a_6 = \frac{\alpha^* P_r y_p}{P_r(1 - y_p)}; \quad a_7 = \frac{1 - P_r(1 - y_p)}{P_r(1 - y_p)};$$

$$n_6 = \frac{-(a_4 + a_5 + a_7)}{2a_5}; \quad n_7 = \frac{a_4 - a_5 + a_7}{2a_5}; \quad \xi = \frac{y}{1-y}.$$

Тогда поверхность мембран в модуле

$$F = \alpha^0 \int_{\xi_f}^{\xi_r} \frac{q_1(1-y)(\xi - a_7)d\xi}{(\xi^2 + 2a_4\xi - a_6)[1/(1+\xi) - P_r(1-y_p)]}. \quad (5.58)$$

Недостатком данного метода расчета является допущение о постоянстве давления внутри волокна. Для более точных расчетов предлагается [8—11] учитывать гидравлическое сопротивление внутриволоконного пространства, которое при высоких давлениях и скоростях потока может быть весьма существенным.

Если исходная смесь подается на разделение в «межтрубное» пространство, то

$$q_2(dy_A/df) = y_r - P_r y_A - y_A(dq_2/df), \quad (5.59)$$

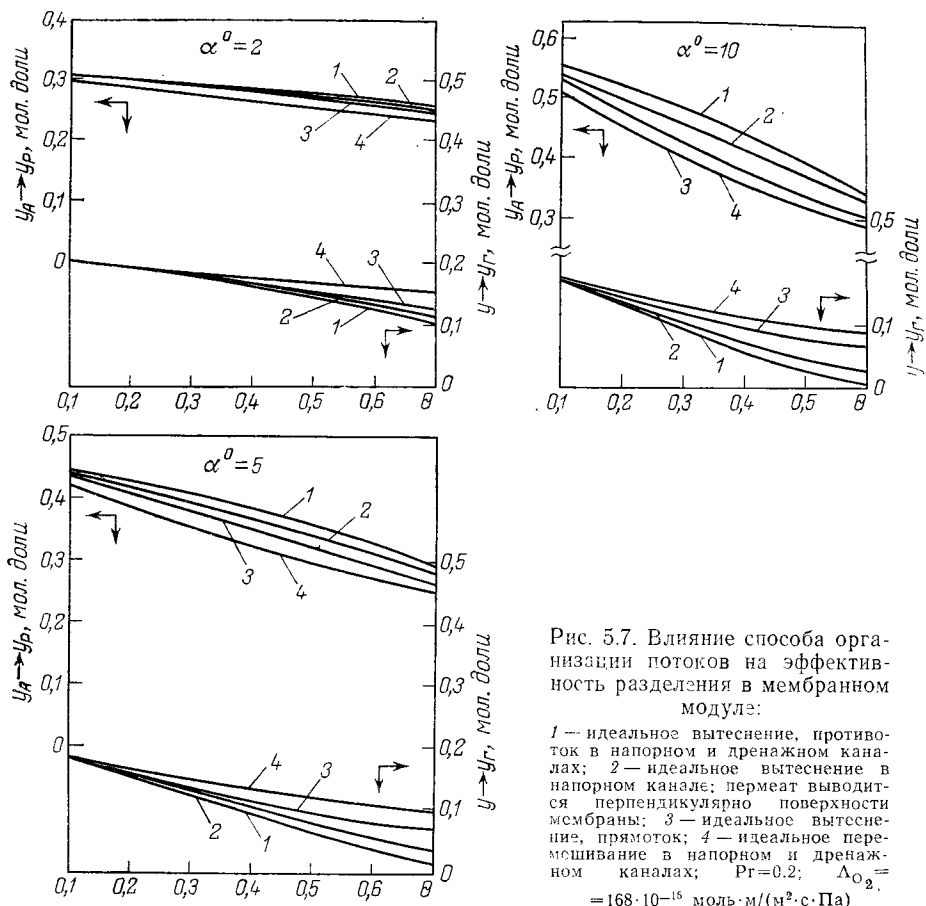
где $q_2 = q/q_f$ — безразмерный поток в дренажном канале.

При $f=0$ $dy_A/df=0$ и уравнение (5.59) можно представить в виде

$$dq_2/df = y_r - P_r y_A + [1 - y_r - P_r(1 - y_A)]/\alpha^0. \quad (5.60)$$

Уравнения (5.59) — (5.60) могут быть решены при следующих граничных условиях: значения y_r постоянны; при $f=0$ $q_2=0$, $y_A=y_0$; при $f=F$ $q_2=\theta$, $y_A=y_p$.

Конструкции модулей на полых волокнах с подачей исходной смеси в «межтрубное» пространство и выводом пермеата из внутреннего пространства волокон находят все большее применение; для определения поверхности мембран систему уравнений (5.59), (5.60) удобнее всего решать прямым численным интегрированием с последующей итерацией.



5.2.5. Влияние организации потоков на эффективность разделения

Влияние способа организации потоков в напорном и дренажном каналах мембранного модуля многими исследователями изучалось на примере разделения воздуха [5—7]. Так, проведен [5] расчет процесса разделения воздуха (~ 1 м³/с) на мембране толщиной 25 мкм, коэффициент проницаемости которой по кислороду принят равным $169 \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па). В расчетах коэффициент проницаемости азота через мембрану «изменяли» таким образом, чтобы идеальный фактор разделения $\alpha^0 = \Lambda_{O_2} / \Lambda_{N_2}$ составлял 2, 5 и 10. Величина $P_r = P_2 / P_1$ составляла 0,2, причем P_2 и P_1 принимали равными соответственно 0,1 и 0,5 МПа. Результаты расчетов представлены на рис. 5.7 и 5.8. Как и следовало ожидать, наиболее полное разделение газовой смеси можно получить, применяя противоточную схему

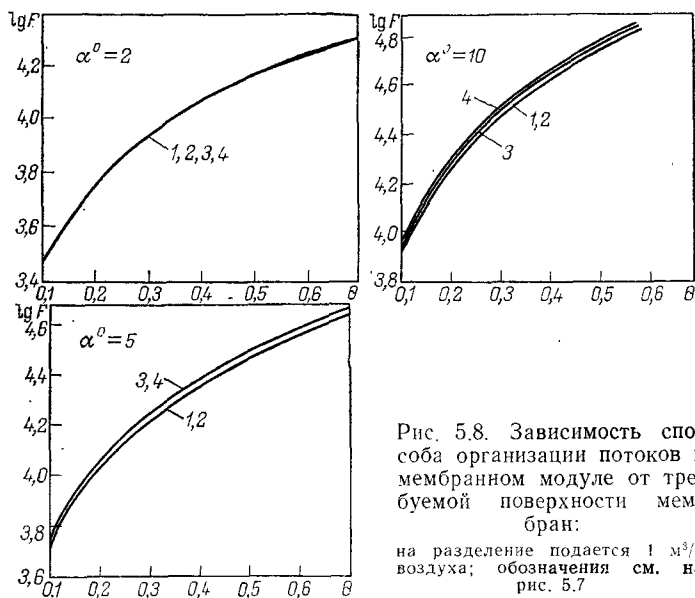


Рис. 5.8. Зависимость способа организации потоков в мембранном модуле от требуемой поверхности мембран:

на разделение подается 1 м³/с воздуха; обозначения см. на рис. 5.7

организации потоков в каналах модуля, в то время как полное перемешивание в обоих каналах модуля наименее эффективно ввиду низкой движущей силы массопереноса. К тому же с увеличением селективности мембран различие в результатах расчета возрастает, особенно при средних значениях «сечения потока» ($0,2 < \theta < 0,6$).

Требуемая мембранная поверхность при противоточной и поперечноточной схемах ниже, чем при других вариантах организации процесса; это особенно заметно при разделении на высокоселективных мембранах. В случае низкоселективных мембран ($\alpha^0 = 2,0$) требуемая поверхность мембран для всех вариантов процесса примерно одинакова.

Таким образом, можно сделать вывод, что и в отношении эффективности разделения — достижения максимально возможных концентраций легко- и низкопроницающего компонентов соответственно в пермеате и сбросном потоке (ретанте), и в отношении требуемой поверхности мембран в модуле наиболее рационален режим, приближающийся к идеальному вытеснению при противотоке в напорном и дренажном каналах мембранного модуля.

5.3. РАСЧЕТ МОДУЛЯ НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Современные высокопроизводительные промышленные газоразделительные мембраны, как правило, имеют анизотропную по толщине структуру. Они состоят из ультратонкого диффузион-

ного или селективного (сплошного) слоя и пористой подложки и выпускаются в виде плоских пленок и полых волокон. Ультратонкий селективный слой позволяет резко увеличить массовый поток через мембрану; подложка с крупными транспортными порами препятствует перемешиванию потоков пермеата в пористом слое. В результате организации потоков в модулях с асимметричными и композиционными мембранами соответствует модели с взаимоперпендикулярным движением газов, независимо от способа отвода пермеата (прямо- или противотоком). Расчет такого модуля на основе сплошных (или симметричных) мембран представлен выше [1, 2], причем потерями давления в модуле пренебрегали (вследствие невысоких потоков массы через мембрану толщиной 15—30 мкм). Однако при расчете модуля на основе высокопроизводительных мембран неучет изменения давления в напорном и, главное, в дренажном пространствах модуля может привести к существенным ошибкам [8, 12, 13].

Для процессов мембранного разделения газовых смесей с использованием высокоселективных композиционных мембран важен вопрос о концентрационной поляризации [14, 15]. В общем случае в результате селективного переноса компонентов газовой смеси через мембрану в напорном канале модуля возникает градиент концентраций по нормали к мембране. В результате у поверхности мембраны образуется пограничный слой, в котором концентрация целевого (или селективнопроницающего) компонента меньше, чем в ядре потока. В процессах мембранного разделения газов компоненты газовой смеси переносятся к мембране как конвекцией, так и молекулярной диффузией. Решение уравнения совместного конвективно-диффузионного переноса через пограничный слой к поверхности мембраны приводит к следующему выражению для концентрации целевого (или i -го) компонента y_{i0} в газовой фазе у поверхности мембраны в напорном канале [16]:

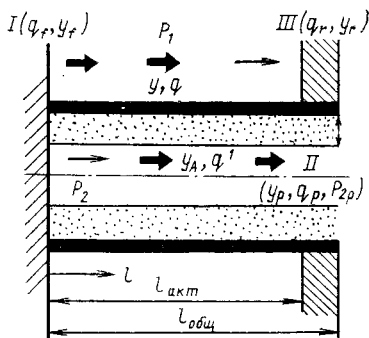
$$y_{i0} = y_i \exp(J\delta'/D) + y_{iA}[1 - \exp(J\delta'/D)].$$

Тогда разность концентраций по нормали к мембране равна:

$$y_{i0} - y_i = (y_{iA} - y_i)[1 - \exp(J\delta'/D)]. \quad (5.61)$$

Из соотношения (5.61) видно, что профиль концентраций в напорном канале зависит от соотношения скорости проникновения J и скорости диффузионного перемешивания, пропорциональной D/δ' . Толщина пограничного слоя заведомо меньше половины высоты напорного канала в мембранных модулях всех типов, составляющей обычно от 0,2 до 1,0 мм. Поэтому в процессах разделения газовых смесей в модулях на основе асимметричных или композиционных мембран скорость проникновения J при относительно невысоких давлениях исходной смеси на несколько порядков меньше, чем D/δ' . Например, при разделении воздуха с помощью асимметричной поливинилтриме-

Рис. 5.9. Элемент модуля на полых волокнах (асимметричных или композиционных), прямоток



тилсилановой мембраны при атмосферном давлении J примерно в 500 раз меньше, чем D/δ' [16]. Поэтому при относительно невысоких давлениях в напорном канале (примерно до 1,0 МПа) и небольшой селективности по целевому компоненту ($\alpha' = 2-10$) уменьшением концентрации селективнопроникающего компонента у поверхности мембраны можно пренебречь; при более

высоких значениях селективности неучет концентрационной поляризации может привести к существенным ошибкам в расчете.

Предлагаемый метод может быть применен для расчета плоскопараллельного, рулонного и половолоконного модулей.

5.3.1. Мембранный модуль на основе полых волокон

Исходную смесь подают на разделение в «межтрубное» пространство модуля, а пермеат удаляют из «трубного» пространства. Рассмотрим процесс переноса через мембрану (полое асимметричное или композиционное волокно) на примере прямотока в напорном и дренажном пространствах модуля (рис. 5.9).

Обычно состав пермеата в пористом слое отличается от состава в дренажном канале, и только у «глухого» конца модуля они равны между собой.

При расчете приняты следующие допущения [17]: исходный газовый поток подается на активный слой мембраны; поток в пористом слое направлен перпендикулярно к поверхности мембраны; сопротивлением пористой подложки можно пренебречь, т.е. падения давления в пористом слое не происходит; перемешивание пермеата различного (по длине канала) состава в пористом слое не происходит; перенос в пористом слое происходит преимущественно конвекцией; коэффициенты проницаемости компонентов разделяемой смеси не зависят от давления и концентрации; движение потока пермеата внутри волокна описывается уравнением Гагена — Пуазейля; деформацией полого волокна под действием разности давлений можно пренебречь.

В соответствии с уравнением проницаемости запишем:

$$- \frac{d(qy)}{dl} = \pi d_n n \frac{\Lambda_A}{\delta} P_1 (y - P_1 y'); \quad (5.62)$$

$$- \frac{d[q(1-y)]}{dl} = \pi d_n n \frac{\Lambda_B}{\delta} P_1 [(1-y) - P_1 (1-y')]; \quad (5.63)$$

$$d(qy)/dq = y', \quad (5.64)$$

где d_n и $d_{вн}$ — соответственно наружный и внутренний диаметры полого волокна, м; n — число волокон в модуле.

Уравнения материального баланса имеют вид:

$$q_f = q + q^1; \quad (5.65) \quad q_f y_f = qy + q^1 y_A. \quad (5.66)$$

Градиент давлений пермеата внутри полого волокна можно выразить с помощью уравнения Гагена — Пуазейля:

$$\frac{dP_2}{dl} = - \frac{q^1}{P_2} \frac{128 \mu R T}{\pi d_{вн}^4 n g_c} \quad (5.67)$$

где g_c — поправка на неидеальность в уравнении Менделеева — Клапейрона.

Делением (5.62) на (5.63) с учетом (5.64) получим:

$$\frac{y'}{1 - y'} = \alpha^0 \frac{y - P_r y'}{(1 - y) - P_r (1 - y')}.$$

Отсюда, решая относительно y' , имеем: $y' =$

$$= \frac{1 + (\alpha^0 - 1)(P_r + y) - \sqrt{[1 + (\alpha^0 - 1)(P_r + y)]^2 - 4P_r \alpha^0 (\alpha^0 - 1)y}}{2P_r (\alpha^0 - 1)}. \quad (5.68)$$

Решив уравнения материального баланса (5.61), (5.65) и (5.66), можно выразить потоки соответственно в напорном и дренажном пространствах:

$$q/q_f = (y_A - y_f)/(y_A - y); \quad (5.69)$$

$$q^1/q_f = (y_f - y)/(y_A - y). \quad (5.70)$$

Уравнение (5.64) можно записать в форме:

$$dq/dy = q/(y' - y). \quad (5.71)$$

Дифференцируя (5.66) по y , с учетом (5.65) получим:

$$\frac{dy_A}{dy} = \frac{y_A - y}{q_f - q} \frac{dq}{dy} - \frac{q}{q_f - q}. \quad (5.72)$$

Вводя выражения из (5.69) и (5.71) в (5.72), можно получить:

$$\frac{dy_A}{dy} = \frac{(y_A - y_f)(y' - y_A)}{(y - y_f)(y' - y)}. \quad (5.73)$$

Поверхность мембран в модуле можно получить суммированием (5.62) и (5.63) с учетом (5.69) и (5.71):

$$\frac{df}{dy} = \frac{y_A - y_f}{(y - y_A)(y' - y)[\alpha^0(y - P_r y') + 1 - y - P_r(1 - y')]} \quad (5.74)$$

Подстановка q^1 из уравнения (5.70) в (5.67) дает:

$$d(P_r^2)/q_f = A(\mu/\mu_B)(y_f - y)/(y - y_A), \quad (5.75)$$

где безразмерную поверхность мембран f и коэффициент A находят по соотношениям

$$f = \pi d_n \ln \left(\frac{\Lambda_B}{\delta} \right) \frac{P_1}{q_f}; \quad A = \frac{256 \mu_B R T q_f^2}{\pi^2 g_c (\Lambda_B / \delta) P_1^3 d_n d_{вн}^4 n^2}.$$

Интегрированием уравнения (5.75) по длине волокна получим:

$$P_{p(л\text{акт})}^2 = P_{r(л\text{обш})}^2 + \frac{A(\mu_0/\mu_B)(y_f - y_r)(f_r - f_{л\text{обш}})}{(y_r - y_p)(d_0/d_{вн})^4}, \quad (5.76)$$

где $f_r = \pi d_n l_{\text{акт}} n (\Lambda_B / \delta) (P_1 / q_f)$; μ_0 — коэффициент динамической вязкости пермеата на выходе из волокна, Па·с; μ_B — коэффициент динамической вязкости компонента B , Па·с; d_0 — внутренний диаметр волокна в «трубной» решетке, м.

Для интегрирования дифференциальных уравнений (5.73) — (5.75) применяют численные методы. Граничные условия для решения этих уравнений при определенных давлениях (P_1 и P_{2p}) и концентрациях исходной смеси и ретанга (y_f и y_r) следующие: при $f=0$ $y_A = y' = y_f'$ (y_f , P_{rf}), $y = y_f$; при $f=f_{л\text{обш}}$ $P_r = P_{r(л\text{обш})}$, $y = y_r$, причем P_{rf} неизвестно и требует определения.

При $f=0$ уравнение (5.73) превращается в неопределенное (не имеющее решения), но, применяя правило Лопителя, получим:

$$\left(\frac{dy_A}{dy_f} \right) = \frac{(y_f' - y_f)[\alpha^0 - (\alpha^0 - 1)y_f]}{\{\alpha^0(1 - y_f)(y_f - P_{rf}y_f') - y_f[1 - y_f - P_{rf}(1 - y_f')]\} - \frac{(y_f' - y_f)[(\alpha^0 - 1)(2P_{rf}y_f' - y_f - P_{rf}) - 1]}{}}. \quad (5.77)$$

Систему уравнений (5.73) — (5.75) решают [17] методом последовательных приближений при заданных граничных условиях. Для этого задают возможный профиль давления пермеата (внутри волокна), чтобы с помощью уравнений (5.73) и (5.74) определить приближенный профиль концентраций, который, в свою очередь, используют для расчета по уравнению (5.75) нового профиля давления, затем нового профиля концентраций, и т. д., до их сходимости (с заданной степенью точности).

Следует отметить, что полученные уравнения применимы и для противотока в напорном и дренажном пространствах модуля. Для этого следует в этих уравнениях изменить знак у потоков в напорном пространстве модуля на противоположный.

5.3.2. Рулонный модуль

В этом случае можно считать, что организация потоков в напорном и дренажном каналах соответствует перекрестному току. Мембранный элемент такого модуля состоит из двух листов

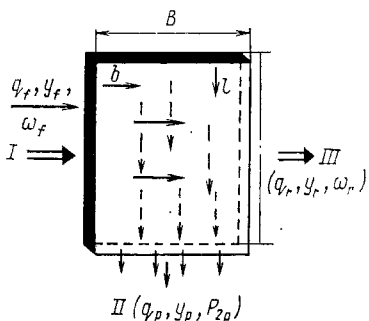


Рис. 5.10. Развертка рулонного мембранного элемента (перекрестный ток)

асимметричных или композиционных мембран, разделенных дренажным материалом. С трех сторон мембраны склеены между собой, четвертая служит для вывода пермеата в отводящую трубку (рис. 5.10).

В элементе рулонного типа на основе высокопроизводительных асимметричных и композиционных мембран давление изменяется и в напорном, и в дренажном каналах как по длине, так и по ширине. Соответственно будут изменяться профили концентраций и скоростей, что очень затрудняет задачу расчета модуля. Поэтому прибегают к допущению [17], что давление в дренажном пространстве элемента изменяется только в направлении потока пермеата, пренебрегая, таким образом, изменением давления по ширине элемента. Это допущение вполне корректно, тем более что в рулонных мембранных элементах, как правило, $L \gg B$ (где L и B — соответственно длина и ширина элемента). Расчет рулонного модуля можно иллюстрировать рис. 5.9 и 5.10.

В соответствии с уравнением проницаемости

$$\left[\frac{\partial(\omega y)}{\partial b} \right]_l = -2 \frac{\Lambda_A}{\delta} (P_1 y - P_2 y'); \quad (5.78)$$

$$\left[\frac{\partial(\omega(1-y))}{\partial b} \right]_l = -2 \frac{\Lambda_B}{\delta} [P_1(1-y) - P_2(1-y')]; \quad (5.79)$$

$$d(\omega y)/d\omega = y'. \quad (5.80)$$

Уравнения материального баланса имеют вид:

$$dq^1/dl = \omega_f - \omega_r; \quad (5.81)$$

$$d(q^1 y_A)/dl = \omega_f y_f - \omega_r y_r \quad (5.82)$$

Следует отметить, что скорость и концентрация потока в напорном канале (ω_r и y_r) непостоянны по длине элемента, а y_A — усредненная по ширине элемента концентрация пермеата при данной l .

Изменение давления пермеата описывается уравнением Дарси:

$$\frac{dP_2}{dl} = - \frac{q^1}{P_2} \frac{RT\mu}{B\delta_{эл}K_{др}}, \quad (5.83)$$

где $\delta_{эл}$ — толщина рулонного мембранного элемента, м; $K_{др}$ — коэффициент проницаемости материала дренажа, м².

Если интегрировать уравнения (5.78) и (5.79) по ширине b , то давление пермеата, согласно допущению, можно считать постоянным по ширине и изменяющимся только по длине l элемента. Получено [12] следующее решение данной системы уравнений:

$$\frac{\omega}{\omega_f} = \left(\frac{y'}{y_f} \right)^{\frac{[P_r(\alpha^0 - 1) + 1]}{[(\alpha^0 - 1)(1 - P_r)]}} \left(\frac{1 - y'}{1 - y_f} \right)^{\frac{[P_r(\alpha^0 - 1) - \alpha^0]}{[(\alpha^0 - 1)(1 - P_r)]}} \left[\frac{\alpha^0 - (\alpha^0 - 1)y'}{\alpha^0 - (\alpha^0 - 1)y_f} \right]; \quad (5.84)$$

$$2B \frac{\Lambda_B}{\delta} \frac{P_1}{\omega_f} = \frac{1}{\alpha^0(1 - P_r)} \left\{ \alpha^0 - (\alpha^0 - 1)y_f - [\alpha^0 - (\alpha^0 - 1)y_f'] \frac{\omega_f}{\omega_f'} - \right. \\ \left. - (\alpha^0 - 1) \int_{y_f'}^{y_f'} \left(\frac{\omega}{\omega_f} \right)_{P_r} dy' \right\}. \quad (5.85)$$

В уравнении (5.85) $y' = f(y)$ может быть рассчитана по уравнению (5.68).

Уравнения (5.84) и (5.85) позволяют рассчитать только локальную концентрацию y_r и скорость ω_r в зависимости от локального значения P_r , которое необходимо определить из уравнений (5.81) — (5.83). Эти уравнения можно представить в безразмерной форме ($h = l/L$ — безразмерная длина рулонного элемента):

$$dP_r^2/dh = -C(\mu/\mu_B)\theta, \quad (5.86)$$

$$d(\theta y_A)/dh = y_f - y_r(\omega_r/\omega_f), \quad (5.87)$$

$$d\theta/dh = 1 - \omega_r/\omega_f, \quad (5.88)$$

где

$$C = (2RT\mu_B L q_f) / (g_c B \delta_{эл} K_{др} P_1^2). \quad (5.89)$$

Уравнения (5.68) и (5.84) — (5.88), выведенные для расчета рулонного модуля, можно применить также к расчету модуля на полых волокнах с перекрестным током в напорном и дренажном каналах. Такая организация потоков возможна в полволоконном модуле с вводом исходной смеси через пористую трубу, установленную по оси модуля (рис. 5.11). В этом случае уравнения (5.85) и (5.89) необходимо несколько видоизменить:

$$2B = \pi d_n n; \quad (5.90) \quad 128B \delta_{эл} K_{др} = \pi d_{вн}^4 n. \quad (5.91)$$

Для модуля с полыми волокнами профиль давлений пермеата, рассчитанный по уравнению (5.86), является усредненным. В действительности же он несколько изменяется от волокна к волокну.

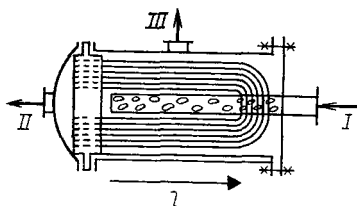


Рис. 5.11. Устройство модуля на полых волокнах с перекрестной организацией потоков

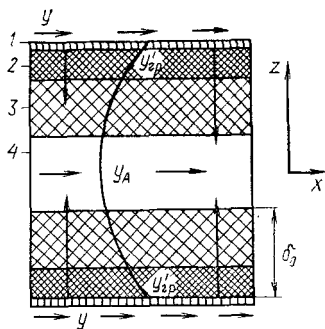


Рис. 5.12. Сечение элемента плоскопараллельного типа на основе асимметричных или композиционных мембран:

1 — селективный слой мембраны; 2 — пористый подслой мембраны; 3 — пористый материал — подложка; 4 — дренажный канал

5.3.3. Модуль с плоскопараллельным расположением мембран

Мембранный элемент плоскопараллельного (плоскокамерного) модуля состоит из двух асимметричных (или композиционных) мембран и пористого дренажного материала — подложки, придающего элементу необходимую механическую прочность. Организация потоков в элементе (и модуле) такого типа сложна, так как в дренажном пространстве существуют как параллельные, так и перпендикулярные мембране потоки (рис. 5.12).

Анализ процесса разделения проводят [16] совместным решением уравнений, описывающих массоперенос через селективный слой мембраны и течение проникшего газа через пористый слой (включающий пористый подслой самой мембраны и пористый материал — подложку). При анализе принимают следующие допущения:

направление движения газа во всем пористом слое происходит по нормали к поверхности мембраны, поэтому пористый слой можно представить как совокупность капилляров с эквивалентным свободным объемом; гидравлическим сопротивлением в пористом слое можно пренебречь; коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси не зависят от давления и концентрации; концентрация селективнопроникающего компонента у поверхности мембраны равна концентрации его в ядре потока.

Скорость переноса любого из компонентов газовой смеси через мембрану можно представить модифицируя известное уравнение массопереноса:

$$J_i = Q_i/F = g_i(P_1 y_i - P_2 y_{iA}). \quad (5.92)$$

Действительную концентрацию целевого компонента на границе селективного и пористого слоев можно определить, исходя

из выражения для совместного диффузионно-конвективного переноса в капилляре пористого подслоя:

$$\frac{J}{\varepsilon} y'_i + D \frac{dy'_i}{dz} = \frac{J_i}{\varepsilon}, \quad (5.93)$$

где z — текущая координата вдоль оси, перпендикулярной поверхности мембраны; ε — доля свободного объема в пористом слое.

После ввода безразмерной переменной $\xi = z/\delta_0$ (где δ_0 — минимальная длина капилляра) уравнение (5.93) приводится к виду

$$\frac{dy'_i}{d\xi} + \frac{J}{\varepsilon} \frac{\delta_0}{D} y'_i = \frac{J_i \delta_0}{\varepsilon D} \quad (5.94)$$

с начальным условием

$$y_i(0) = y_{iA}. \quad (5.95)$$

Совместное решение уравнений (5.94) и (5.95) приводит к зависимости концентрации i -го компонента от ξ в виде

$$y'_i(\xi) = y_{iA} \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D} \xi\right) + \frac{J_i}{J} \left[1 - \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D} \xi\right)\right]. \quad (5.96)$$

На границе селективного и пористого слоев при $\xi = 1$

$$y'_i = y'_{i\Gamma D} = y_{iA} \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D}\right) + \frac{J_i}{J} \left[1 - \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D}\right)\right]. \quad (5.97)$$

В соответствии с уравнением (5.92) можно определить значение J_i . Представив подобное выражение для всех компонентов, можно получить систему из $(N+1)$ уравнений с $(N+1)$ неизвестными J_i и J :

$$J_i = g_i \left(P_1 y_i - P_2 \left\{ y_{iA} \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D}\right) + \frac{J_i}{J} \left[1 - \exp\left(-\frac{J\delta_0}{\varepsilon D}\right)\right] \right\} \right), \quad (5.98)$$

$$J = \sum_{i=1}^N J_i.$$

При разделении двухкомпонентной смеси из системы уравнений (5.98) можно вывести выражение для определения локальной концентрации одного из компонентов $(y_{iA})_{\text{лок}} = J_i/J$, допуская постоянство общей скорости массопереноса J :

$$\begin{aligned} & (y_{iA})_{\text{лок}}^2 (1 - C)(1 - \alpha^0) + (y_{iA})_{\text{лок}} \left[\alpha^0 \frac{1}{P_r} y_i - C \alpha^0 y_{iA} + \frac{1}{P_r} (1 - y_i) - \right. \\ & \left. - 1 + y_{iA} C + \alpha^0 (1 - C) \right] - \frac{\alpha^0}{P_r} y_i + \alpha^0 y_{iA} C = 0, \end{aligned} \quad (5.99)$$

где $C = \exp(-J_0 \delta_0 / \varepsilon D)$.

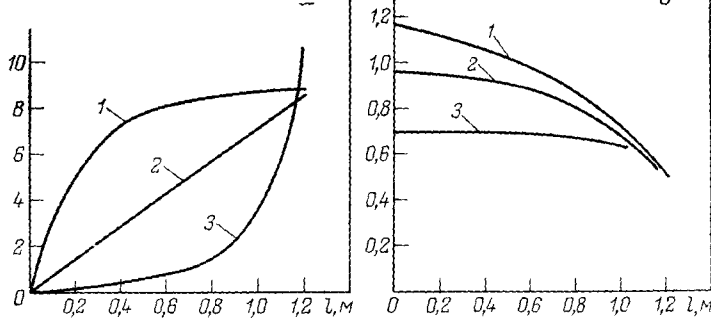


Рис. 5.13. Влияние длины волокон на поток пермеата (а) и давление (б) в дренажном канале при прямом (1), перекрестном (2) и противоточном (3) движении:

$y_f=0,6$; $y_r=0,03$; система $\text{He}-\text{CH}_4$; $\alpha^0=100$; $d_0/d_{\text{вн}}=1,0$; $f_{\text{общ}}/f_f=1,056$; $f_{\text{общ}}=1,06/q_f$; $A=0,00191q_f^2$; $T=303$ К; $P_1=6,87$ МПа; $P_p=0,344$ МПа

Решение этого уравнения при $C=0$ соответствует поперечному току, а при $C=1$ — параллельному (прямо- или противоточному) движению в напорном и дренажном пространствах аппарата.

5.3.4. Влияние организации потоков на процесс разделения

В модуле с симметричными мембранами (в виде сплошных пленок толщиной 15—30 мкм и сплошных или непористых полых волокон) взаимное направление газовых потоков в напорном и дренажном каналах существенно влияет на эффективность разделения, причем наиболее рациональна схема с противоточным движением. В модуле с высокопроизводительными асимметричными или композиционными мембранами влияние организации на эффективность разделения неоднозначно и в значительной степени зависит от профиля давлений в пермеате. Наиболее сильно это проявляется при использовании модулей с полыми волокнами.

На рис. 5.13 представлены расчетные значения профилей давления и потока в дренажном пространстве модуля с полыми волокнами для трех вариантов движения потоков: прямо-, против- и перекрестного тока. Из рисунка видно, что в случае противотока потери давления в дренажном пространстве наименьшие. Это объясняется тем, что основная масса пермеата формируется на коротком участке вблизи места ввода исходной смеси на разделение. При прямом токе основная масса проникшего через мембрану газа образуется на максимальном удалении от места вывода пермеата, следствием чего являются большие гидравлические потери. Однако основная масса пер-

Таблица 5.1. Составы ретанта и пермеата при разных схемах организации процесса

y_r , мол. доли	y_p , мол. доли		q_f , моль/с	
	противоток	прямоток	противоток	прямоток
0,00030	0,9211	0,9067	16,98	14,08
0,00060	0,9414	0,9371	22,64	20,42
0,00085	0,9512	0,9514	26,88	25,82
0,00120	0,9602	0,9627	32,56	32,88
0,00240	0,9754	0,9772	52,48	53,82
0,00480	0,9863	0,9866	150,94	151,60

меата образуется на более коротком участке волокон, так как направление падения давления в напорном и дренажном пространствах совпадают.

Выбор схемы организации потоков зависит в основном от указанных факторов — величины и направления гидравлического сопротивления. В табл. 5.1 по данным [17] представлены рассчитанные значения концентраций целевого продукта в пермеате y_p в зависимости от требуемой концентрации в ретанте при различных потоках исходной смеси.

Из приведенных в таблице данных можно сделать вывод, что при низких значениях y_r (модуль работает на «исчерпывание» целевого компонента) противоточная схема более выгодна и в отношении более высокой концентрации пермеата, и в отношении производительности модуля. При более высоких значениях y_r организация потоков в напорном и дренажном пространствах практически не влияет на эффективность работы модуля с асимметричными или композиционными мембранами (в том числе и в виде полых волокон). На рис. 5.14 представлены результаты расчетов модуля с полыми волокнами, причем расчет проведен как для симметричных (сплошных), так и для асимметричных волокон. Расчетные данные подтверждаются результатами экспериментов, проведенных на модуле с асимметричными полыми волокнами, особенно при малых значениях коэффициента деления потока θ . При больших значениях θ , равных 0,24—0,28, результаты экспериментов для прямо- и противотока не совпадают, что можно объяснить продольной (обратной) диффузией в пористом слое мембраны.

Влияние продольной диффузии (молекулярной или кнудсеновской, в зависимости от размера пор) в порах подложки тем больше, чем больше проницаемость компонентов через селективный слой мембраны и коэффициент деления потока θ . При этом увеличивается (или уменьшается, в зависимости от организации потоков) разность между концентрациями распределяемого компонента на границе селективного и пористого слоев мембраны y' и содержанием этого компонента внутри полого волокна y_A . При противотоке концентрация y' на границе со...

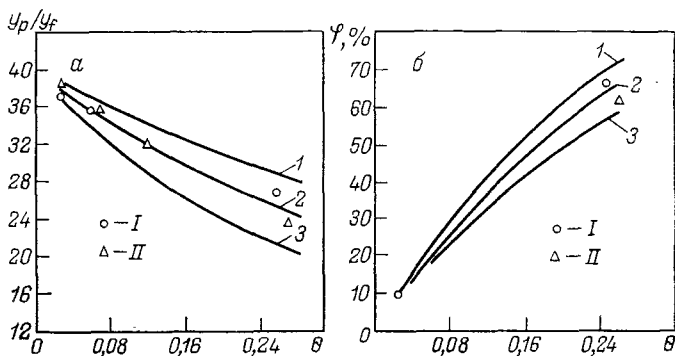


Рис. 5.14. Зависимость степени обогащения (а) и степени извлечения (б) гелия от коэффициента деления потока $\theta = q_p/q_f$ в модуле на основе асимметричных полых волокон [13, 17]:

$\alpha^2 = 190$; $d_0/d_{\text{вн}}$; $f_{\text{общ}}/f_r = 1,25$; $f_{\text{общ}} = 1,5 \cdot 10^{-6}/q_f$; $A = 4,24 \cdot 10^6 q_f^2$; $P_r = 0,0177$; $y_f = 0,0082$; $T = 295$ К; 1 — модуль с симметричными волокнами, противоток [13]; 2 — модуль с асимметричными волокнами [17]; 3 — модуль с симметричными волокнами, прямоток [13]; I — прямоток; II — противоток

тивного и пористого слоев уменьшается и, следовательно, увеличивается локальная движущая сила, равная разности $y - y'$. Поэтому при больших θ противоток даже при использовании асимметричных мембран предпочтительнее.

Следует отметить, что асимметричные и композиционные мембраны с низкой проницаемостью и тонким пористым слоем ведут себя практически как симметричные, поэтому модули с такими мембранами можно рассчитывать по уравнениям, выведенным ранее [1—7, 12, 13].

Л. Н. Чекалов с сотр. [16] проанализировали влияние организации потоков в модуле плоскопараллельного типа на эффективность разделения. Они оценили влияние параметра $S = \exp(-J\delta_0/\varepsilon D)$ при разделении воздуха с помощью модуля на основе асимметричной мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и пористой подложки из поливинилхлорида (мипласт) при перепаде давлений на мембране $\Delta p \approx 0,1$ МПа. Коэффициент диффузии в пористом слое в первом приближении принимали равным коэффициенту молекулярной диффузии $2 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Общая скорость массопереноса при разделении воздуха на ПВТМС-мембране (при данном Δp) составляет $5 \cdot 10^{-5}$ м³/м²·с. Доля свободного объема пористого подслоя мембраны и подложки примерно одинаковы и составляют $\varepsilon \geq 0,25$. Следовательно, фактор S равен приблизительно 0,99. При таких значениях фактора S величина $(y_{IA})_{\text{лок}}$ практически не отличается от вычисленной по модели параллельного тока. Однако с увеличением перепада давления скорость массопереноса J возрастает, а фактор S уменьшается, достигая при $\Delta p > 20$ МПа значения $S < 0,1$. При таком перепаде давлений расчет по модели поперечного тока в напорном и дренажном

Рис. 5.15. Зависимость концентрации кислорода в пермеате и сбросном потоке (ретанте) от соотношения (потоков (1/0):

а — $P_1=0,2$ МПа; $P_2=0,104$ МПа; б — $P_1=0,3$ МПа; $P_2=0,108$ МПа; 1 — прямой ток; 2 — поперечный ток; 3 — противоток

пространства модуля наиболее точно соответствует эксперименту. Однако такие большие перепады давлений в мембранных газоразделительных аппаратах не применяют; обычно на практике Δp изменяется в пределах 0,08—5,00 МПа.

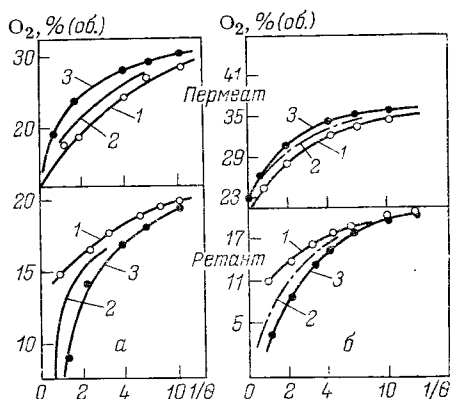
На рис. 5.15 приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных для разделения воздуха в модуле на основе ПВТМС-мембраны и пористой подложки из мипласта ($\alpha^0=3,55$) при различных вариантах организации потоков. Результаты расчетов по модели параллельного (прямо- и противоположно-) движения потоков в напорном и дренажном пространствах модуля совпадают с экспериментальными данными (относительная ошибка не более 3%). Как видно из рисунка, осуществление процесса разделения газов в аппаратах плоскостного типа с использованием высокопроизводительных асимметричных или композиционных мембран наиболее эффективно при противотоке в напорном и дренажном пространствах.

5.4. РАСЧЕТ МОДУЛЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

При расчете мембранного модуля для разделения многокомпонентных смесей (как и в случае разделения бинарной смеси) заданными величинами являются расход, состав, давление и температура исходного потока. При проектной и технологической постановке задачи расчета и ее решении система уравнений, описывающих процесс разделения многокомпонентной смеси на элементе площади dF (рис. 5.16), независимо от гидродинамических параметров течения и структуры потоков в элементе, имеет вид [19]:

$$-d(y_{i0}q) = \Lambda_i P_1 (y_{i0} - P_r y_i') dF / \delta, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5.100)$$

где y_{i0} и y_i' — текущие концентрации i -го компонента у поверхности мембраны со стороны соответственно напорного и дренажного каналов, мольн. доли; N — число компонентов в смеси; Λ_i — коэффициент газопроницаемости i -го компонента, моль·м/(м²·с·Па); q — локальный расход газа в полости высокого давления, моль/с.



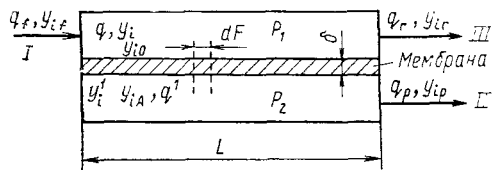


Рис. 5.16. Мембранный элемент разделения многокомпонентных газовых смесей

Пренебрегая концентрационной поляризацией, примем, что состав смеси по высоте напорного и дренажного каналов постоянен и изменяется только по длине L модуля. Тогда $y_i = y_{i,0}$, $y_{iA} = y'_i$, и уравнение (5.100) можно переписать в виде

$$-d(y_i q) = \Lambda_i P_1 (y_i - P_r y_{iA}) dF / \delta, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (5.100a)$$

Кроме того, будем считать, что давления P_1 и P_2 в каналах модуля и коэффициенты проницаемости компонентов смеси Λ_i постоянны в течение всего процесса.

Систему уравнений (5.100 а) необходимо дополнить условием

$$\sum_{j=1}^N y_j = \sum_{j=1}^N y_{jA} = 1. \quad (5.101)$$

Систему уравнений (5.100 а) с учетом (5.101) с $(N-1)$ линейно независимыми переменными можно представить [19, 20] в виде

$$\frac{dq'_1}{dF} = -\frac{P_1}{\delta q_f} \left(\sum_{j=1}^N \Lambda_j y_j - P_r \sum_{j=1}^N \Lambda_j y_{jA} \right) = -f_1 \frac{P_1}{\delta q_f}, \quad (5.102)$$

где $q'_1 = q/q_f$ — безразмерная величина.

Совместным решением уравнений (5.102) и (5.100 а) можно получить систему:

$$dy_i / dq'_1 = -f_1 y_i - \Lambda_i (y_i - P_r y_{iA}) / (q'_1 f_1); \quad (5.103)$$

$$dF / dq'_1 = -(1/f_1) (\delta q_f / P_1)$$

с граничными условиями

$$F(q'_1 = 1) = 0; \quad y_i(q'_1 = 1) = y_{if}; \quad y_i(q'_1 = 1 - \theta) = y_{ir}. \quad (5.104)$$

В общем случае для решения системы уравнений (5.103) необходимо знать (или задать) конкретный вид функции $y_{iA} = f(y_i)$ или, более точно, с учетом реального (либо заданного) профиля концентраций (скоростей) по высоте напорного и дренажного пространств модуля: $y'_i = f(y_{i,0})$ [15, 21, 22].

Концентрацию i -го компонента в дренажном пространстве определяют из соотношения

$$y_{iA} = d(y_i q'_1) / \sum_{j=1}^N d(y_j q'_1). \quad (5.105)$$

5.4.1. Проектная постановка задачи

При известных q_f , y_{if} , P_1 , t , заданном коэффициенте деления потока θ и давлении в дренажном пространстве P_2 необходимо рассчитать расходы потоков (ретанта q_r и пермеата q_p), их состав (y_{ir} и y_{ip}) и требуемую поверхность F мембран.

Идеальное вытеснение в напорном канале при поперечном токе. Пермеат, не перемешиваясь, отводится из полости низкого давления. Вид функции $y_{iA} = f(y_i)$ находят совместным решением системы (5.100а) и второго уравнения системы (5.103):

$$\begin{aligned} y_{iA} &= (-dF/dq_i')(P_1/\delta q_f)\Lambda_i(y_i - P_r y_{iA}) = \\ &= \Lambda_i(y_i - P_r y_{iA}) / \sum_{j=1}^N \Lambda_j(y_j - P_r y_{jA}). \end{aligned} \quad (5.106)$$

На практике такой вид организации потоков может быть реализован в аппаратах плоскокамерного, рулонного и — реже — половолоконного типов.

Расчет модуля с поперечным током пермеата в дренажном пространстве (или отводом из него) заключается (при заданных коэффициенте деления потока θ и концентрации y_{if}) в определении состава ретанта y_{ir} из системы дифференциальных уравнений. После этого из уравнения материального баланса находят состав пермеата:

$$y_{ip} = \theta y_{ip} + (1 - \theta) y_{ir}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (5.107)$$

Идеальное перемешивание в дренажном канале. В напорном канале — идеальное вытеснение. Такая организация потоков возможна в аппаратах плоскокамерного типа с отводом пермеата из центра плоскопараллельного двойного мембранного элемента, особенно при работе по вакуумной схеме (P_2 ниже атмосферного). В этом случае $y_{iA} = y_{ip}$, и расчет модуля при заданных θ и y_{if} заключается в решении системы дифференциальных уравнений (5.103) с граничными условиями (5.104). Значения y_{ir} определяют любым из итерационных методов, а y_{ip} — из балансового соотношения (5.107).

Идеальное перемешивание в напорном канале. На практике такая организация потоков встречается в аппарате на полых волокнах при подаче исходной смеси в межтрубное пространство модуля и отводе пермеата из капиллярного пространства. В этом случае в любой точке полости высокого давления $y_i = y_{ir}$, а это, в свою очередь, приводит к тому, что в любом месте дренажного пространства $y_{iA} = y_{ip}$. Тогда из системы (5.100 а) после ее интегрирования получим для i -го и j -го компонентов:

$$y_{ip} = y_{ir} \Lambda_i / [P_r \Lambda_i + \sum_{j=1}^N \Lambda_j (y_{jr} - P_r y_{jp})]. \quad (5.108)$$

После подстановки в (5.108) y_{ir} из (5.107) имеем:

$$y_{ip} = \frac{y_{if}\Lambda_i}{\Lambda_i[P_r + \theta(1 - P_r)] + \sum_{j=1}^N \Lambda_j\{y_{jf} - y_{jp}[P_r(1 - \theta) + \theta]\}}, \quad (5.109)$$

$$i = 1, 2, \dots, N.$$

Систему уравнений (5.109) и (5.107), необходимых для расчета мембранного разделения многокомпонентных газовых смесей, решают, как правило, итерационными методами.

5.4.2. Технологическая постановка задачи

При заданной поверхности стандартного модуля или аппарата определенной конструкции F_m и известных q_i и y_{if} необходимо рассчитать потоки ретанта (q_r) и пермеата (q_p) и их составы (y_{ir} и y_{ip}). Решение подобной задачи позволяет управлять процессом разделения при изменении рабочих параметров. Для этого систему уравнений (5.100 а) представляют в следующем виде [23]:

$$d(y_i q_i')/df^* = -\alpha_i^0(y_i - P_r y_{iA})/A, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5.110)$$

где $q_i' = q/q_f$ — безразмерный поток; $f^* = F/F_m$ — безразмерная площадь мембран, равная отношению текущей поверхности мембран в аппарате к полной; $A = q_f \delta / \Delta F_m P_1$ — безразмерный коэффициент (при такой постановке задачи A имеет заданное значение); Λ — суммарный коэффициент проницаемости.

Связь между концентрациями в выходящих из модуля потоках можно, в зависимости от характера и режима течения в каналах аппарата, получить решением системы уравнений (5.110).

Идеальное перемешивание в напорном канале. В этом случае решение уравнений (5.110) при заданном A к выражению

$$y_{ir} = \alpha_i^0(y_{if} - P_r y_{ip})/(A\theta). \quad (5.111)$$

Концентрацию y_{ip} в пермеате можно определить из соотношения (5.109), а концентрацию в ретанте — из уравнения материального баланса (5.107). Решение этих уравнений позволяет рассчитать состав потоков ретанта и пермеата и коэффициент деления потока θ . Зная их, определяют расходы выходящих из модуля потоков.

Идеальное вытеснение в напорном канале. Систему уравнений (5.110) с учетом (5.101), можно представить в виде

$$dq_i'/df^* = -\sum_{j=1}^N \alpha_j^0(y_j - P_r y_{jA})/A; \quad (5.112)$$

$$\frac{dy_i}{df^*} = \frac{1}{A} \frac{1}{\alpha_i^0} \left[y_i \sum_{j=1}^N \alpha_j^0(y_j - P_r y_{jA}) - \alpha_i^0(y_i - P_r y_{iA}) \right], \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Вид функции $y_{iA} = f(y_i)$, необходимой для решения системы уравнений (5.112), зависит от организации потоков в напорном и дренажном каналах мембранного модуля.

Идеальное вытеснение в напорном канале при поперечном токе. Связь между y_{iA} и y_i в уравнении (5.106) можно представить в безразмерной форме:

$$y_{iA} = \alpha_i^0 (y_i - P_r y_{iA}) / \sum_{j=1}^N \alpha_j^0 (y_j - P_r y_{jA}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (5.113)$$

Интегрирование системы (5.112) совместно с (5.113) и граничными условиями (5.104) позволяет получить искомые значения концентраций ретанта и пермеата $y_{ir} = y_i (f^* = 1)$ и $\theta = 1 - q_1' (f^* = 1)$.

Идеальное вытеснение при параллельном движении в напорном и дренажном каналах. Функция $y_{iA} = f(y_i)$ имеет следующий вид [2]:

для прямотока

$$y_{iA} = (y_{if} - y_{iq_1'}) / (1 - q_1'), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.114)$$

в любом сечении аппарата, кроме $f^* = 0$, в котором $y_{iA} = f(y_i)$ определяется по уравнению (5.113);

для противотока

$$y_{iA} = (y_i q_1' - y_{if} + \theta y_{ip}) / [q_1' - (1 - \theta)], \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.115)$$

для любого сечения, кроме $f^* = 1$, в котором $y_{iA} = f(y_i)$ определяется по уравнению (5.113).

При расчете необходимо предварительно решить уравнения материального баланса (5.107) относительно y_{ip} и θ . При этом на каждой итерации требуется определять y_{ir} и θ совместным интегрированием системы уравнений (5.112) и (5.115) с начальными условиями (5.104).

Вернемся к проектной задаче. Если по условиям анализа величина θ задана, рекомендуется [23] систему уравнений (5.112) привести к следующему виду:

$$\frac{dy_i}{dq_1'} = - \frac{y_i \sum_{j=1}^N \alpha_j^0 (y_j - y_{jA} P_r) - \alpha_i^0 (y_i - P_r y_{iA})}{q_1' \sum_{j=1}^N \alpha_j^* (y_j - P_r y_{jA})}, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (5.116)$$

$$\frac{dF}{dq_1'} = - \frac{q_1' \delta}{\Delta P_1} \frac{1}{\sum_{j=1}^N \alpha_j^0 (y_j - P_r y_{jA})}, \quad (1 - \theta) < q_1' < 1.$$

Решение этой системы уравнений совместно с (5.114) или (5.115) при начальных условиях

$$y_i (q_1' = 1) = y_{if}, \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad F(q_1' = 1) = 0 \quad (5.117)$$

позволяет определить концентрации y_{ir} и необходимую поверхность мембран F_m при заданных q_1' , y_{if} , θ .

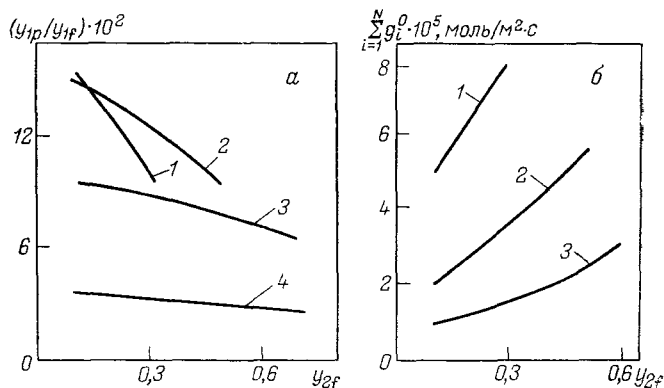


Рис. 5.17. Влияние концентраций первого и второго (по значению коэффициента газопроницаемости) компонентов на обогащение (а) и удельный поток через мембрану (б):

$\Lambda_1/\Lambda_2=5$; $\theta=0.5$; $P_1=0.5$; трехкомпонентная смесь; 1 — $y_{1f}=0.7$; 2 — 0.5; 3 — 0.3; 4 — $y_{1f}=0.1$

5.4.3. Эффективность выделения селективнопроникающего компонента

На эффективность выделения селективнопроникающего компонента (имеющего наибольший коэффициент проницаемости) существенно влияют содержание второго компонента в смеси и соотношение между коэффициентами проницаемости газов. Естественно, что с увеличением коэффициента проницаемости второго (имеющего промежуточное значение Λ) компонента и (или) содержания его в исходной смеси концентрация его в пермеате будет расти. С ростом концентрации второго компонента величина обогащения селективнопроникающего (первого) газа (y_{1p}/y_{1f}) падает тем быстрее, чем больше его содержание в исходной смеси y_{1f} (рис. 5.17, а). Влияние концентраций y_{1f} и y_{2f} на удельный поток через мембрану при разделении трехкомпонентной смеси газов представлено на рис. 5.17, б. Из рисунка видно, что увеличение удельного потока $\sum g_i^0$ ($i=\overline{1, N}$) через мембрану связано с возрастанием доли легкопроникающих компонентов в смеси.

Следует отметить, что степень выделения селективнопроникающего газа связана и со структурой потоков в напорном и дренажном пространствах модуля. Наиболее эффективна структура, близкая к идеальному вытеснению в полостях модуля, а наименьшее разделение достигается при идеальном перемешивании в напорном пространстве [20].

Разделение многокомпонентных смесей в единичном модуле с однотипными (сплошными или микропористыми) мембранами, разумеется невозможно. Поэтому некоторые авторы видят выход в создании двухмембранных модулей либо на основе

сплошной и микропористой полимерных мембран, обладающих противоположными селективными свойствами [24, 25], либо на основе двух квазижидких (или полимерных) мембран, каждая из которых селективна к определенному компоненту газовой смеси [26]. Однако на практике для разделения многокомпонентных газовых смесей обычно прибегают к многоступенчатым системам (каскадам) или к установкам колонного типа (см. гл. 6).

5.5. ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА МЕМБРАННЫХ МОДУЛЕЙ

Перед проектированием мембранных установок разделения необходимо составить предварительное технико-экономическое обоснование проекта. Поэтому часто нужно оценить требуемую поверхность мембран в установке.

Для оценочных расчетов принимают следующие допущения: структура потоков в напорном пространстве приближается к модели идеального вытеснения, и концентрация селективно-проникающего компонента в полости высокого давления изменяется от y_f до y_r ;

состав пермеата во всех точках дренажного пространства постоянен и равен y_p ;

коэффициенты проницаемости компонентов в течение процесса постоянны и не зависят от парциального давления;

давления в напорном и дренажном пространствах постоянны и равны соответственно P_1 и P_2 .

Разделение бинарных смесей. Скорость переноса g_i [моль/(м²·с·Па)] компонентов A и B через мембрану описывается известными феноменологическими соотношениями:

$$g_A = \frac{Q_A}{F(P_1 y - P_2 y_p)} = \frac{q_p y_p}{F(P_1 y - P_2 y_p)}; \quad (5.118)$$

$$g_B = \frac{Q_B}{F[P_1(1-y) - P_2(1-y_p)]} = \frac{q_p(1-y_p)}{F[P_1(1-y) - P_2(1-y_p)]}, \quad (5.119)$$

где y , y_p — текущие концентрации в напорном и дренажном пространствах, мольн. доли; Q_A , Q_B — массовые потоки компонентов A и B через мембрану, моль/с; q_p — общий поток массы через мембрану, моль/с.

Совместное решение (5.118) и (5.119) приводит к квадратному уравнению

$$\alpha^0 = \frac{g_A}{g_B} = \frac{y_p}{1-y_p} \left[\frac{P_1(1-y) - P_2(1-y_p)}{P_1 y - P_2 y_p} \right], \quad (5.120)$$

решение которого относительно y_p позволит определить состав пермеата.

Концентрация селективнопроникающего компонента в напорном пространстве аппарата изменяется от y_f до y_r . Среднее значение ее с достаточной для инженерных расчетов степенью точности можно выразить как [27]

$$y = (y_f - y_r) / \ln(y_f/y_r). \quad (5.121)$$

Потоки пермеата q_p и ретанта q_r связаны с заданной производительностью по исходной газовой смеси и концентрациями y_f , y_r и y_p следующими балансовыми соотношениями:

$$q_p = q_f(y_f - y_r)/(y_p - y_r); \quad (5.122)$$

$$q_r = q_f(y_p - y_f)/(y_p - y_r). \quad (5.123)$$

Необходимую поверхность мембран в аппарате можно рассчитать по уравнениям (5.118) или (5.119):

$$F = \frac{q_p y_p}{q_A \left[P_1 \left(\frac{y_f - y_r}{\ln(y_f/y_r)} \right) - P_2 y_p \right]}; \quad (5.124)$$

$$F = \frac{q_p(1 - y_p)}{q_B \left[P_1 \left(1 - \frac{y_f - y_r}{\ln(y_f/y_r)} \right) - P_2(1 - y_p) \right]}. \quad (5.125)$$

При отношении $y_f/y_r > 2$ рекомендуется [27] провести расчет в несколько приемов, чтобы на каждой стадии соотношение концентраций y_f/y_r было меньше двух.

Этот метод можно применить и при упрощенном расчете модуля для разделения многокомпонентных газовых смесей. Его проводят в несколько этапов:

1) все компоненты газовой смеси условно относят к быстро- и медленнопроникающим; при этом коэффициенты проницаемости «быстрых» газов должны не менее чем в 15 раз превышать коэффициент «медленных»;

2) определяют средние значения газопроницаемости каждой из двух групп — g_A и g_B ;

3) выполняют расчет необходимой поверхности мембран, причем материальные балансы составляют для каждой из двух групп.

Разделение многокомпонентных смесей. Расчет составов пермеата и ретанта можно проводить методом последовательных приближений, учитывая относительные скорости массопереноса через мембрану каждого из компонентов газовой смеси:

$$g_i = \frac{Q_i}{F(P_1 y_i - P_2 y_{ip})} = \frac{q_p y_{ip}}{F(P_1 y_i - P_2 y_{ip})}. \quad (5.126)$$

Пример расчета составов и расходов пермеата и ретанта при разделении трехкомпонентной газовой смеси приведен в табл. 5.2 [27]. Отношение газопроницаемостей компонентов смеси через

Таблица 5.2. Составы и расходы пермеата при разделении трехкомпонентной смеси*

Приближе- ние	Состав, мольн. доли			Расход, м³/ч			Суммарный поток пер- меата, м³/(м² ч)
	А	В	С	А	В	С	
1-е	0,2564	0,6410	0,1026	0,283	0,708	0,113	1,104
2-е	0,2245	0,6579	0,1176	0,210	0,617	0,110	0,937
3-е	0,2325	0,6510	0,1164	0,219	0,614	0,110	0,943
4-е	0,2304	0,6530	0,1166	0,217	0,616	0,110	0,943
Результат	0,2309	0,6525	0,1166	0,218	0,615	0,110	0,943

* На разделение поступает 5,66 м³/(м²·ч) исходной смеси.

данную мембрану составляет 10:5:1. Содержание компонен-
тов А, В и С в смеси равно соответственно 0,1; 0,5 и 0,4 мольн.
доли. Давление исходной смеси 7,0 МПа, пермеата — 0,7 МПа.

В первом приближении принимают парциальное давление
всех компонентов газовой смеси в полости низкого давления
равным нулю. Рассчитав потоки каждого из компонентов через
мембрану, определяют парциальные давления газов в пермеа-
те. Полученные данные о составе пермеата используют во вто-
ром приближении, и т. д. Поток пермеата (23,04 об. % А,
65,3 об. % В, 11,06 об. % С), определенный в результате расче-
та, оказался равным 0,943 м³/(м²·ч).

При более тщательном расчете необходимо учесть изменение
состава газовой смеси в напорном канале аппарата; в каждом
приближении требуется рассчитать состав газовой смеси в об-
ласти высокого давления на выходе из единичной площади мем-
браны. Таким образом, в расчете используют среднее значение
концентрации $y_{\text{ср}}$ в напорном канале модуля единичной площа-
ди (табл. 5.3).

Результаты уточненных расчетов показывают, что при раз-
делении 5,66 м³/(м²·ч) трехкомпонентной газовой смеси, харак-
теристики которой приведены выше, ретант состоит из (об. %):
7,85 компонента А, 47,01 В, 45,13 С. При этом пермеат имеет
следующий состав (об. %): 21,31 А, 65,75 В, 12,94 С; поток пер-
меата через единицу площади мембраны равен 0,903 м³/(м²·ч).

Рассчитав удельный поток пермеата, можно при заданном
коэффициенте деления потока θ определить необходимую по-
верхность мембран в одноступенчатой установке заданной про-
изводительности по исходной газовой смеси.

5.6. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

Промышленные аппараты для мембранного разделения газов
должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую
плотность упаковки, т. е. возможно большую поверхность мем-

Таблица 5.3. Расчет составов (y) и расходов (q) пермеата и ретанта при разделении трехкомпонентной смеси состава $A : B : C = 0,1 : 0,5 : 0,4$ (мольн. доли)

у, q	Компоненты смеси			Суммарные потоки пермеата и ретанта, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
	A	B	C	
1-е приближение				
y_p	0,2564	0,6410	0,1026	—
y_r	0,0621	0,4658	0,4720	—
q_p	0,283	0,708	0,113	1,104
q_r	0,283	2,124	2,152	4,559
2-е приближение				
y_{cp}	0,0811*	0,4829	0,4360	—
y_p	0,1803	0,6812	0,1385	—
y_r	0,0854	0,4671	0,4475	—
q_p	0,157	0,593	0,121	0,871
q_r	0,409	0,237	0,143	4,789
3-е приближение				
y_{cp}	0,027**	0,4835	0,4237	—
y_p	0,2309	0,6423	0,1268	—
y_r	0,0747	0,4726	0,4527	—
q_p	0,211	0,588	0,116	0,915
q_r	0,355	2,242	2,148	4,745
4-е приближение (окончательный результат)				
y_{cp}	0,0893	0,4851	0,4257	—
y_p	0,2131	0,6575	0,1294	—
y_r	0,0785	0,4701	0,4513	—
q_p	0,192	0,594	0,117	0,903
q_r	0,374	2,236	2,147	4,757

* $y_{cp} = 0,0811 = (0,10 + 0,0621)/2$.

** $y_{cp} = 0,0927 = (0,10 + 0,0854)/2$.

бран в единице объема аппарата; быть технологичными в сборке, доступными для осмотра и ремонта, надежными и работоспособными в течение длительного времени; обеспечивать равномерное распределение газовых потоков в напорном и дренажном пространствах мембранных элементов; иметь невысокое гидравлическое сопротивление и быть герметичными.

Наибольшая плотность упаковки мембран — до $60000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ рабочего объема аппарата — достигается в аппаратах с мембранами в виде полых волокон или стеклянных капилляров. Так, например, плотность упаковки мембран в аппарате на основе полых волокон диаметром 36 мкм с толщиной стенок 9—10 мкм равна $50000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [14, 15]. Полые волокна, применяемые в аппаратах этого типа, могут быть как изотропными, так и анизотропными (асимметричными или композиционными) по структуре. Существует несколько вариантов конструкции модулей на полых волокнах. Первый по устройству аналогичен од-

ноходовому и кожухотрубному теплообменнику с двумя неподвижными трубными решетками. Пучок волокон (их число в модуле может достигать нескольких миллионов) с двух сторон помещают в блоки (трубные решетки) из эпоксидной смолы, после отверждения которой концы полых волокон обрезают. Пространство между трубными решетками и внутренней поверхностью кожуха аппарата герметизируют. Газовую смесь на разделение вводят внутрь капилляров, пермеат выводят из «межтрубного» пространства.

По второму варианту конструкции одна из двух трубных решеток является «заглушкой» и в корпусе модуля не закрепляется, а другая герметично уплотняется с корпусом аппарата. Корпус такого аппарата обычно устанавливают вертикально; под тяжестью «заглушки» внешние волокна в пучке прижимаются к стенке корпуса, обеспечивая равномерное распределение газового потока по сечению аппарата. Возможен и вариант конструкции, аналогичный кожухотрубному теплообменнику с U-образными трубами. Исходный газ на разделение подают в межтрубное, а пермеат выводят из трубного пространства аппарата.

Модули половолоконного типа, несмотря на высокую плотность упаковки, имеют ряд недостатков, главным из которых является высокое (0,7—1,0 МПа) гидравлическое сопротивление. Поэтому аппараты этого типа нашли промышленное применение в процессах, протекающих при относительно высоких давлениях (извлечение водорода из продувочных газов синтеза аммиака, очистка природного газа). Существенным недостатком таких аппаратов является также неразъемность конструкции, поэтому их осмотр и ремонт весьма затруднительны или невозможны вообще.

Этих недостатков лишены аппараты плоскокамерного типа, имеющие, однако, невысокую — от 300 до 700 (по некоторым сведениям до 1000) $\text{м}^2/\text{м}^3$ — плотность упаковки мембран. Типичным примером таких аппаратов являются конструкции НПО «Криогенмаш» [28—30] на основе двойных мембранных элементов. Каждый элемент состоит из двух мембран с двумя подложками, причем одна из сторон подложки, на которую укладывается мембрана, имеет гладкую поверхность, а другая — проточки, образующие дренажное пространство. В качестве подложек используют пористые материалы из пластмасс или металлокерамики. Элемент герметизируют с помощью клеевых композиций. Мембранные элементы, имеющие в центре отверстия для выхода газа из дренажного пространства, собирают на коллекторе пермеата (перфорированной трубе) и вставляют в кожух аппарата, выполненный в форме параллелепипеда или цилиндра.

Аппарат имеет невысокое гидравлическое сопротивление; вышедшие из строя элементы легко заменяемы; велика надежность и длительность непрерывной работы аппарата; при

использовании асимметричных или композиционных мембран к перечисленным достоинствам добавляется и высокая удельная производительность аппарата [31]. Недостатком является большая доля ручного труда при сборке и монтаже элементов.

Ниже приведены сравнительные характеристики мембранных аппаратов конструкции НПО «Криогенмаш» (мембрана — асимметричная ПВТМС) и «Монсанто» (полые композиционные волокна на основе полисульфона и полиорганосилоксана) применительно к реализованному в СССР и США процессу извлечения водорода из газов синтеза аммиака [29, 30]:

Параметры	«Криогенмаш»	«Монсанто»
Толщина мембраны, мкм	200	200
Толщина диффузионного слоя, мкм	0,1—0,2	—
Производительность по водороду: единицы объема аппарата, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{МПа} \cdot \text{м}^3)$	7200	240
1 кг полимера, $\text{м}^3/(\text{ч} \cdot \text{МПа} \cdot \text{кг})$	480	1,74
Достигнутая плотность упаковки мембран, $\text{м}^2/\text{м}^3$	300	3000
Гарантированный рабочий перепад давлений на мембране, МПа	3,0	15,0
Особенности конструкций	Возможна разборная и неразборная	Неразборная

Анализ этих данных показывает, что несмотря на то, что плотность упаковки мембран в аппарате «Монсанто» в 10 раз выше, чем в аппарате с плоской асимметричной мембраной из ПВТМС, производительность его значительно меньше.

В промышленных установках часто используют аппараты с рулонными мембранными элементами. Каждый аппарат состоит из нескольких стандартных рулонных модулей (число их может достигать 6), вставленных последовательно в стальной кожух высокого давления. Основные типоразмеры такого модуля: диаметр 0,1 и 0,2 м; длина — 0,7; 1,0 и 1,2 м; поверхность мембран в модуле — от 10 до 30 м^2 . Модуль состоит из нескольких мембранных элементов, каждый из которых, в свою очередь, представляет собой две склеенные с трех сторон между собой мембраны, разделенные пористым дренажным слоем, по которому движется пермеат. С четвертой стороны мембранный элемент крепится к расположенной на оси аппарата полой перфорированной дренажной трубе — коллектору пермеата. Пространство между модулями и внутренней стенкой кожуха заполняют изолирующим составом на основе клеевых композиций или эпоксидной смолы. Суммарная поверхность мембран в аппарате может достигать 180 м^2 , плотность упаковки — 800 $\text{м}^2/\text{м}^3$.

Достоинствами рулонных аппаратов являются разборность конструкции и возможность замены вышедших из строя модулей (и элементов) непосредственно на рабочей площадке, в цеху; относительно невысокое (по сравнению с аппаратами на

полых волокнах) гидравлическое сопротивление; возможность механизации многих операций при сборке и малая металлоемкость.

К недостаткам рулонных аппаратов следует отнести сложность монтажа элементов, высокое гидравлическое сопротивление дренажного пространства, возможность образования застойных зон в напорном пространстве модуля.

Необходимо отметить, что выбор конструкции аппарата для осуществления конкретного процесса разделения определяется, в первую очередь, типом и характеристиками избранной для этих целей промышленно выпускаемой мембраны и, что не менее важно, технологическими параметрами процесса — давлением (и абсолютным перепадом давлений), температурой, составом газовой смеси, коррозионной активностью ее компонентов, нагрузкой по исходному газу и др.

Следует иметь в виду, что конструкционные и технологические характеристики мембранных элементов и модулей (независимо от типа) определяют необходимость предварительной обработки газовой смеси перед подачей ее в аппарат.

ГЛАВА 6

РАСЧЕТ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

6.1. ОДНОСТУПЕНЧАТЫЕ УСТАНОВКИ

Разделение в одноступенчатых установках осуществляют в тех случаях, когда требуется выделить из газового потока основную массу целевого компонента. Газовая смесь, подаваемая на разделение, должна иметь относительно высокое давление; содержание извлекаемого компонента в ретанте, как правило, строго не ограничивается. В отношении технологии (и экономии) промышленного применения одноступенчатое разделение наиболее привлекательно, причем экономика процесса сильно зависит от производительности и селективности мембран.

Процесс разделения в одноступенчатых установках можно проводить в одном или (чаще) в нескольких аппаратах, соединенных между собой параллельно, последовательно или комбинированно.

При параллельном соединении аппаратов на каждый мембранный модуль в установке подается примерно равное количество исходной смеси одного и того же состава (рис. 6.1). Потоки ретанта и пермеата после разделения направляются в общие коллекторы. При изменении нагрузки, например при ее уменьшении, часть модулей может быть отключена, и поскольку все модули в установке работают при одинаковых условиях, изме-

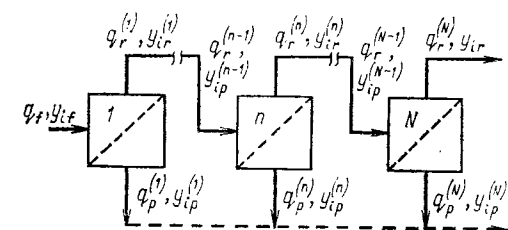
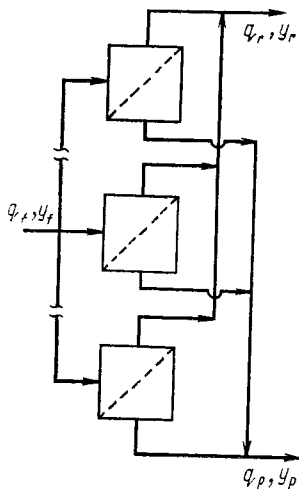


Рис. 6.1. Схема одноступенчатой установки с параллельным расположением мембранных модулей

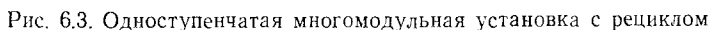
Рис. 6.2. Схема одноступенчатой установки с последовательным расположением мембранных модулей:

пунктир — коллектор пермеата при необходимости получения потока одного состава y_p

нение нагрузки по исходному газу не окажет влияния на параметры процесса мембранного разделения. Такое расположение модулей позволяет без риска осуществлять масштабный переход, т. е. использовать результаты полупромышленных испытаний одного модуля (или аппарата) при проектировании крупномасштабной промышленной установки. Подобная компоновка одноступенчатой установки не лишена недостатков, главный из которых — необходимость тщательного контроля распределения исходного газового потока на мембранные модули [1]. Возрастают при этом и требования к качеству модулей. Любое перераспределение газовых потоков в установке может привести к изменению степени выделения целевого компонента и, в конечном итоге, отразится на концентрациях пермеата и ретанта. Причем в этом случае неизбежна ситуация, когда увеличится степень выделения селективнопроникающего компонента в одном из модулей; как следствие, возможны частичная конденсация газов, образование пленки жидкости на мембранах и резкое уменьшение эффективности работы установки в целом. Применение такой схемы соединения модулей в установке наиболее эффективно при невысоких значениях коэффициента деления потока θ и использовании высокоселективных высокопроизводительных мембран.

При последовательном соединении мембранных модулей отпадает необходимость в тщательном контроле нагрузки каждого модуля (рис. 6.2). Кроме того, возможно получение пермеата неодинакового состава, а это открывает путь к разделению в одноступенчатой установке многокомпонентных газовых смесей.

В установке с подобным расположением модулей пермеат первых по ходу модулей будет обогащен компонентом, имеющим наибольшую проницаемость, потоки пермеатов последних



При необходимости высокой степени разделения компонентов смеси процесс ведут в одноступенчатой многомодульной установке с рециркуляцией (рис. 6.3). По этой схеме исходным потоком каждой стадии, кроме первой, является смесь ретанта с предыдущего (по ходу установки) аппарата и пермеата — последующего. В качестве целевых продуктов получают ретант последней и пермеат первой стадии. Неизбежная плата за высокую степень разделения, достигаемую в этой установке, — повышенные капитальные и эксплуатационные затраты.

Наиболее часто в промышленных одноступенчатых установках встречается комбинированное (параллельно-последовательное) соединение мембранных модулей (рис. 6.4). При таком расположении модулей обеспечиваются простота и легкость изменения нагрузки по исходной газовой смеси, возможность разделения многокомпонентной смеси, достижения высокой степени извлечения целевого компонента и пр.

Следует отметить, что схема организации одноступенчатого процесса мембранного разделения зависит от конкретной технологической задачи. Чем меньше число модулей в установке и больше единичная площадь мембран в этих аппаратах, тем меньше габаритные размеры и стоимость установки, более проста и надежна ее эксплуатация. В то же время большое число модулей одного типоразмера с малой единичной площадью мембран обеспечивает большую гибкость в работе установки,

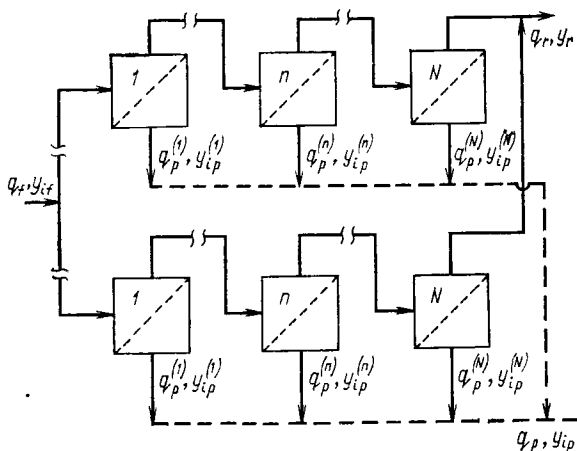


Рис. 6.4. Комбинированная параллельно-последовательная схема расположения мембранных модулей в одноступенчатой установке:
пунктир — коллектор пермеата при необходимости получения потока одного состава y_p .

что особенно привлекательно при работе с изменяющимися нагрузками по исходной смеси.

Расчет одноступенчатых установок аналогичен расчету мембранных модулей (см. гл. 5) и базируется на совместном решении уравнений материального баланса и проницаемости (а при использовании высокоселективных и высокопроизводительных мембран — и массоотдачи).

Например, при последовательном расположении N мембранных модулей (см. рис. 6.2) уравнения материального баланса имеют следующий вид:

$$q_i = \sum_{j=1}^N q_p^{(j)} + q_r; \quad q_i y_{if} = \sum_{j=1}^N q_p^{(j)} y_{ip}^{(j)} + q_r y_{ir}. \quad (6.1)$$

Уравнения проницаемости (по селективнопроницающему компоненту) при условии постоянства давлений в напорных и дренажных пространствах всех N аппаратов можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_i^{(1)} &= \Lambda_i^{(1)} [F_1 (P_1 y_{i1}^{(1)} - P_2 y_{ip}^{(1)})] / \delta = g_i^{(1)} F_1 (P_1 y_{i1}^{(1)} - P_2 y_{ip}^{(1)}); \\ Q_i^{(n)} &= g_i^{(n)} F_n (P_1 y_{i1}^{(n)} - P_2 y_{ip}^{(n)}); \\ Q_i^{(N)} &= g_i^{(N)} F_N (P_1 y_{i1}^{(N)} - P_2 y_{ip}^{(N)}), \end{aligned} \quad (6.2)$$

где $Q_i^{(1)}, \dots, Q_i^{(n)}, \dots, Q_i^{(N)}$ — производительность по извлекаемому компоненту каждого из N аппаратов установки, моль/с; $g_i^{(1)}, \dots, g_i^{(n)}, \dots, g_i^{(N)}$ — проницаемость каждого из модулей по i -му компоненту газовой смеси, моль/(м²·с·Па); $F_1, \dots, F_n, \dots, F_N$ — поверхность мембран в аппаратах, м²; (1), ..., (n), ..., (N) — номера ступеней.

Допустив постоянство коэффициентов газопроницаемости в каждом из аппаратов установки, систему уравнений (6.2) мож-

но с учетом уравнений расхода представить в виде

$$\begin{aligned}(P_1 y_i^{(1)} - P_2 y_{ip}^{(1)}) &= \frac{1}{F_1} \frac{Q_i^{(1)}}{g_i} = \frac{1}{F_1} \frac{y_{ip}^{(1)} \theta_1 q_f}{g_i}; \\(P_1 y_i^{(n)} - P_2 y_{ip}^{(n)}) &= \frac{1}{F_n} \frac{y_{ip}^{(n)} \theta_n q_r^{(n-1)}}{g_i}; \\(P_1 y_i^{(N)} - P_2 y_{ip}^{(N)}) &= \frac{1}{F_N} \frac{y_{ip}^{(N)} \theta_N q_r^{(N-1)}}{g_i}.\end{aligned}\quad (6.3)$$

Суммируя уравнения (6.3) и принимая, что коэффициенты давления потоков в каждом аппарате установки равны между собой ($\theta_1 = \dots = \theta_n = \dots = \theta_N$), можно записать:

$$P_1 \sum_{i=1}^N y_i^{(n)} - P_2 \sum_{ip=1}^N y_{ip}^{(n)} = \frac{\theta}{g_i} \sum_{j=1}^N \frac{y_{ip}^{(n)} q_r^{(n-1)}}{F_n}. \quad (6.4)$$

При равенстве поверхности мембран в каждом из аппаратов система (6.4) еще более упрощается:

$$P_1 \sum_{i=1}^N y_i^{(n)} - P_2 \sum_{ip=1}^N y_{ip}^{(n)} = \frac{\theta}{g_i F} \sum_{j=1}^N y_{ip}^{(n)} q_r^{(n-1)}. \quad (6.5)$$

Необходимые для расчета многостадийной установки уравнения материального баланса для всех стадий, кроме последней, имеют вид:

$$q_f^{(n)} = q_p^{(n+1)} + q_r^{(n-1)} = \theta_{n+1} q_f^{(n+1)} + (1 - \theta_{n-1}) q_f^{(n-1)}; \quad (6.6)$$

для последней стадии

$$q_f^{(N)} = q_r^{(N-1)} = q_f^{(N-1)} \theta_{N-1}. \quad (6.7)$$

Поток пермеата каждой стадии (кроме последней) можно определить из соотношений:

$$\begin{aligned}q_p^{(1)} &= q_f \theta_1 / (1 + \theta_1 \theta_2 - \theta_2); \\q_p^{(2)} &= \frac{q_f (1 - \theta_1) \theta_2}{(1 + \theta_1 \theta_2 - \theta_2)(1 + \theta_2 \theta_3 - \theta_3)};\end{aligned}\quad (6.8)$$

$$q_p^{(n)} = \frac{q_f (1 - \theta_1)(1 - \theta_2) \dots (1 - \theta_{n-1}) \theta_n}{(1 + \theta_1 \theta_2 - \theta_2)(1 + \theta_2 \theta_3 - \theta_3) \dots (1 + \theta_n \theta_{n+1} - \theta_{n+1})};$$

для последней стадии

$$q_p^{(N)} = \frac{q_f (1 - \theta_1)(1 - \theta_2) \dots (1 - \theta_{N-1}) \theta_N}{(1 + \theta_1 \theta_2 - \theta_2)(1 + \theta_2 \theta_3 - \theta_3) \dots (1 + \theta_{N-1} \theta_N - \theta_N)}. \quad (6.9)$$

Затем определяют составы потоков, подаваемых на каждую ступень (после смешения). Зная составы, расходы потоков, ко-

эффиценты проницаемости компонентов смеси, давления в напорном и дренажном пространствах модулей, методом последовательных приближений рассчитывают требуемую для достижения заданной степени разделения поверхность мембран в аппаратах установки.

Способ организации и, следовательно, расчета одноступенчатой установки определяется технологическими целями процесса разделения. Например, если из газовой смеси требуется извлечь какой-либо компонент, обладающий наиболее высокой проницаемостью (CO_2 или H_2 из природного газа и др.), наиболее оптимальным представляется осуществление процесса на одноступенчатой многостадийной (при больших концентрациях извлекаемого компонента) установке с параллельно-последовательным расположением стандартных мембранных модулей одного и того же типоразмера. Исходными данными для расчета в этом случае являются: нагрузка по исходной смеси (q_f); состав газовой смеси, подаваемой на разделение (y_{if}); требуемая концентрация селективнопроникающего компонента в ретанте (y_{ir}); давление разделяемой смеси (P_1) и пермеата (P_2); конструктивный тип стандартного газоразделительного модуля, используемая в нем мембрана, ее характеристики.

Главное затруднение при расчете установки — определение числа модулей на первой и каждой последующей стадии, которое находится делением общей нагрузки по разделяемой смеси q_f на оптимальную производительность стандартного модуля — $q_f^{(I)}$, $q_f^{(II)}$, ..., $q_f^{(N)}$. Например, число соединенных параллельно аппаратов первой ступени равно

$$n_1 = q_f / q_f^{(I)}. \quad (6.10)$$

Величину $q_f^{(I)}$, $q_f^{(II)}$, ..., $q_f^{(N)}$ на каждой стадии можно определить, руководствуясь следующими соображениями: оптимальной скоростью в напорном канале модуля в случае, если общая скорость массопереноса лимитируется как внутренней, так и внешней диффузией; допустимой величиной гидравлических потерь на каждой стадии (модуле); температурой точки росы газовой смеси в напорном канале модуля и возможностью частичной конденсации паров и образования пленки жидкости на поверхности мембран.

Затем определяют потоки ретанта и пермеата ($q_r^{(I)}$ и $q_p^{(I)}$) и концентрации целевого компонента в них ($y_{ir}^{(I)}$ и $y_{ip}^{(I)}$) на первой стадии. Далее число аппаратов на II-й стадии, величины $q_r^{(II)}$, $q_p^{(II)}$, $y_{ir}^{(II)}$, $y_{ip}^{(II)}$ и т. д. до получения очищенного (в данном примере) до требуемых кондиций газа.

6.2. МНОГУСТУПЕНЧАТЫЕ УСТАНОВКИ

Многоступенчатые установки (их чаще называют каскадными) состоят из нескольких последовательно соединенных между собой мембранных модулей. Установки такого типа применяют

обычно в том случае, когда на существующих мембранах при заданных параметрах процесса невозможно получить желаемое разделение в одну ступень. Кроме того, как правило, высокоселективные мембраны имеют низкие значения газопроницаемости по целевому компоненту [2], поэтому иногда применение каскадов на основе модулей с высокопроизводительными, но малоселективными мембранами экономически более выгодно (особенно при извлечении ценных компонентов из смеси), чем одноступенчатый процесс с использованием высокоселективных, но малопроизводительных мембран [3]. Кроме того, использование каскадных установок наиболее эффективно при необходимости возможно более полного разделения газовой смеси.

Каждая ступень состоит из одного или нескольких соединенных между собой модулей (в зависимости от требуемой площади мембран) и вспомогательного оборудования — компрессоров, регулировочных вентилей, КИП и др. К недостаткам каскадов, особенно с рециркуляцией части потоков, следует отнести громоздкость оборудования, необходимость многочисленных компрессоров, контрольно-измерительных приборов и средств автоматического контроля технологических параметров, запорной арматуры и т. д. В целом необходимо отметить, что в промышленной практике, за исключением процессов мембранного выделения изотопов, радиоактивных и благородных (He) газов, установки каскадного типа не нашли широкого применения.

Теория и расчет каскадных установок для разделения изотопов с помощью пористых мембран приведены в работах К. Козна [5], А. М. Розена [6], Г. Пратта [8] и, несмотря на различие в механизме массопереноса, вполне применимы к расчету установок каскадного типа на основе асимметричных или композиционных мембран.

Действие каскадных установок может быть организовано по двум основным вариантам. По одному из них (простые каскады) разделяемая смесь газов поочередно проходит через все ступени без какой-либо рециркуляции промежуточных потоков; по другому варианту (каскады с рециклом) используется рециркуляция промежуточных потоков.

В простом каскаде, основные варианты которого (одноходовой и конический) представлены на рис. 6.5, исходным потоком каждой ступени является пермеат предыдущей ступени. Естественно, что объемные расходы пермеата от ступени к ступени уменьшаются. При этом одновременно уменьшаются размеры мембранных модулей (рис. 6.5, а), а при коническом расположении однотипных (по конструкции и размеру) мембранных модулей — число их на каждой ступени (рис. 6.5, б). Производительность подобных установок зависит от коэффициентов деления потока на каждой ступени θ_j :

$$\theta_j = q_p^{(j)} / q_f^{(j)} = q_p^{(j)} / q_p^{(j-1)}. \quad (6.11)$$

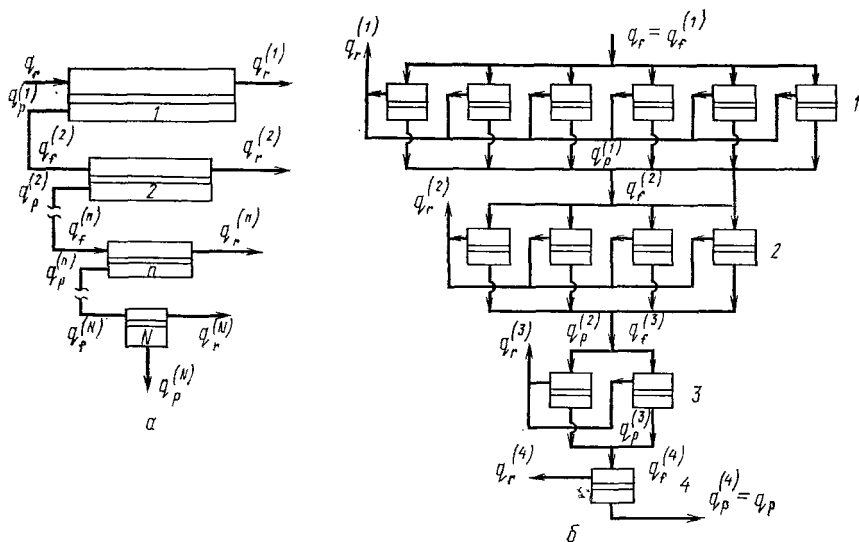


Рис. 6.5. Схема одноходового (а) и конического (б) простых каскадов

Например, для конического каскада, принципиальная схема которого представлена на рис. 6.5, б, коэффициент деления потока на первой ступени равен $\theta_1 = 0,67$, на последующих $\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 0,5$. Работа многоступенчатых установок по схеме простых каскадов выгодна только в том случае, когда разделяемая смесь достаточно дешева, например в случае разделения воздуха для получения обогащенного кислородом газа.

Основная проблема расчета простых каскадов заключается в определении оптимальных значений коэффициентов деления потока θ_i на каждой стадии. Значения θ_i определяют из технико-экономических соображений.

Если разделяемая смесь газов достаточно дорога, для увеличения степени разделения прибегают к многоступенчатым установкам (каскадам) с рециркуляцией частично обедненных (целевым компонентом) потоков [7—10]. Для этого ретант каждой ступени, кроме первой (рис. 6.6), направляют на вход предыдущей, где он смешивается с пермеатом последующей ступени. Ступень (тарелка) питания многоступенчатой установки с рециркуляцией делит всю установку на две части: укрепляющую, в которой происходит обогащение газового потока легкопроникающим компонентом, и исчерпывающую, на выходе из которой можно выделить практически чистый труднопроникающий компонент. По аналогии с процессом дистилляции верхний продукт иногда называют дистиллятом, нижний — кубовым остатком, а поток рециркуляции — газовой флегмой. В случае, если целевым продуктом является только труднопроникающий компонент, каскад может состоять только из исчерпывающей части; если же целевым компонентом является только легкопро-

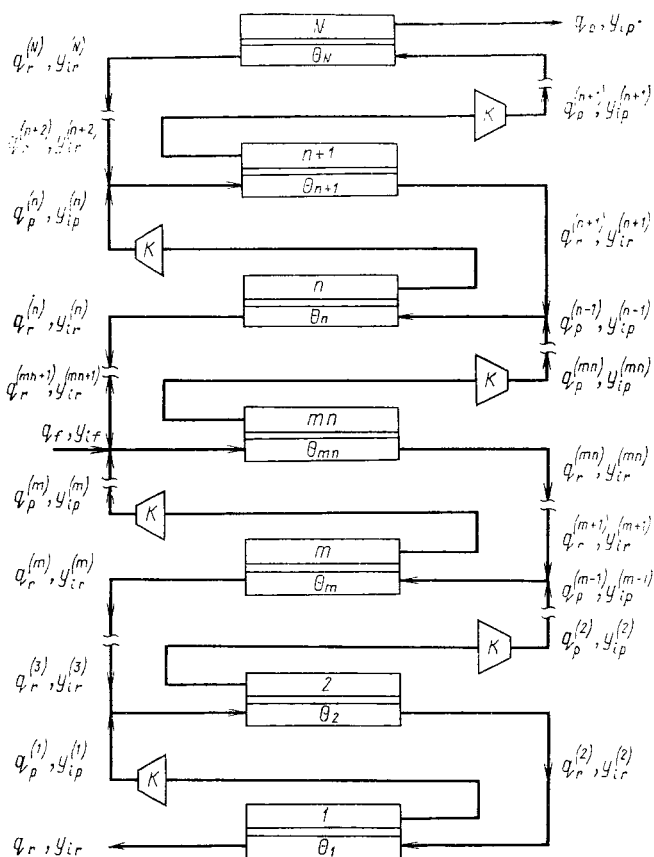


Рис. 6.6. Принципиальная схема каскада мембранных модулей с рециркуляцией:
 mn — ступень питания; К — компрессоры

никающий газ, то, соответственно, можно обойтись без исчерпывающей части каскада.

При организации многоступенчатого (каскадного) процесса разделения бинарной смеси наибольший практический интерес представляет так называемый идеальный каскад [8, 10—12], в котором на входе в любую промежуточную ступень все потоки имеют один и тот же состав. Иными словами, идеальным является каскад, в котором отсутствуют термодинамические потери на межступенчатое смешение и, следовательно, работа по разделению компонентов смеси минимальна.

Достоинствами идеального каскада по сравнению с другими вариантами многоступенчатого разделения являются наименьший объем мембранного оборудования и минимум потребляемой энергии на межступенчатое сжатие. Это, однако, не относится к стоимости капитальных затрат, так как размер мембранных аппаратов на каждой ступени неодинаков [3, 12].

При разделении многокомпонентных смесей практически невозможно в межступенчатых точках смешения подобрать условия, при которых составы всех потоков одинаковы. Идеальными такие каскады могут быть только по отношению к какому-либо одному, ключевому, компоненту газовой смеси, т. е. в межступенчатых точках смешения необходимо контролировать концентрацию только одного из компонентов. Это означает, что на каждой ступени должно выполняться условие

$$y_{ip}^{(n-1)} = y_{ir}^{(n+1)} = y_{ip}^{(n)}. \quad (6.12)$$

Кроме идеального, возможны и другие варианты работы каскадных установок [10, 13] (определяемые значениями коэффициентов деления потоков на каждой ступени θ_j и флегмовым числом R_j , равным отношению потоков рецикла и пермеата каждой ступени): работа каскада с постоянным флегмовым числом

$$R_j = q_r^{(j)} / q_p^{(j)} = R = \text{const}; \quad (6.13)$$

работа с постоянным по всем ступеням каскада коэффициентом деления потока $\theta_j = \theta = \text{const}$ и переменным флегмовым числом; работа с переменными θ_j и R_j .

Следует отметить, что при использовании в каскадах высокопроизводительных и высокоселективных композиционных полимерных мембран вместо малоселективных пористых составы фаз на каждой ступени меняются скачкообразно.

6.2.1. Простые каскадные установки

Проектирование каскадных установок требует поступенчатого решения (по аналогии с потарелочным расчетом в ректификационных, абсорбционных и экстракционных колоннах). При расчете таких каскадов (как и при расчете других процессов массопередачи) используют такие понятия, как «кинетическая кривая» и «рабочая линия».

Уравнение кинетической кривой связывает составы потоков, пермеата и ретанта, выходящих из одной и той же ступени. Кинетическую кривую в процессах мембранного разделения чаще называют «линией равновесия» [12—15], оговариваясь при этом, что понятие «равновесие» ни в коем случае не является термодинамическим, а «используется только по аналогии с дистилляцией» [12, 16]. Вид уравнения кинетической кривой определяется соотношением скоростей массопереноса компонентов газовой смеси через мембранный аппарат данной ступени, структурой потоков в модуле. Например, при идеальном перемешивании в напорном и дренажном каналах уравнение кинетической кривой имеет вид:

$$\frac{y_{ip}^{(n)}}{1 - y_{ip}^{(n)}} = \alpha^0 \frac{y_{ir}^{(n)} - P_r y_{ip}^{(n)}}{(1 - y_{ir}^{(n)})(1 - y_{ip}^{(n)})}. \quad (6.14)$$

Для других форм организации потоков в мембранном модуле функцию $y_{ip}^{(n)} = f(y_{ir}^{(n)})$ определяют численными методами. Из соотношения (6.14) следует, что при идеальном перемешивании вид уравнения кинетической кривой не зависит от скорости движения потоков, а определяется только фактором разделения α^0 и отношением давлений в дренажном и напорном каналах.

В общем случае «кинетическое» соотношение между концентрациями в напорном ($y^{(n)}$) и дренажном ($y_A^{(n)}$) каналах каждой ступени каскада зависит и от коэффициента деления потоков θ_n :

$$y_{if}^{(n)} = \theta_n y_{iA}^{(n)} + (1 - \theta_n) y_{ir}^{(n)}. \quad (6.15)$$

Решение уравнений материального баланса для простого одноходового каскада

$$q_p^{(n-1)} - q_p^{(n)} - q_r^{(n)} = 0$$

и

$$q_p^{(n-1)} y_p^{(n-1)} - q_p^{(n)} y_p^{(n)} - q_r^{(n)} y_r^{(n)} = 0 \quad (6.16)$$

совместно с уравнением (6.11) приводит к уравнению рабочей линии, связывающему концентрации газовых потоков на входе и выходе из мембранного модуля:

$$y_p^{(n-1)} = [1 + \theta_n (y_p^{(n)} / y_r^{(n)} - 1)] y_r^{(n)} = [1 + \theta_n (\varphi_n - 1)] y_r^{(n)}, \quad (6.17)$$

где отношение концентраций целевого компонента соответственно в пермеате и сбросном потоке — не что иное как селективность:

$$\varphi_n = y_p^{(n)} / y_r^{(n)}; \quad 1 \leq \varphi_n < \infty. \quad (6.18)$$

Задача расчета простых одноходовых каскадных установок при известных расходе и составе исходной смеси и заданной концентрации целевого продукта сводится к определению числа ступеней каскада, расходов газовой смеси между ступенями, поверхности мембран в аппаратах [13]:

$$q_o^{(n)} = q_f \prod_{j=1}^n \theta_j; \quad (6.19)$$

$$y^{(n)}_p = y_f \prod_{j=1}^n \left[\frac{\varphi_j}{1 + \theta_j (\varphi_j - 1)} \right]. \quad (6.20)$$

Из уравнения (6.19) видно, что расход пермеата от ступени к ступени уменьшается.

При постоянных коэффициенте деления потока $\theta_j = \theta$ и селективности $\varphi_j = \varphi$ уравнения (6.17), (6.19) и (6.20) можно представить в виде:

$$y_p^{(n-1)} = [1 + \theta (\varphi - 1)] y_r^{(n)}; \quad (6.21)$$

$$q_p^{(n)} = q_f \theta^n; \quad (6.22)$$

$$y^{(n)}_p = y_f \left[\frac{\varphi}{1 + \theta (\varphi - 1)} \right]^n. \quad (6.23)$$

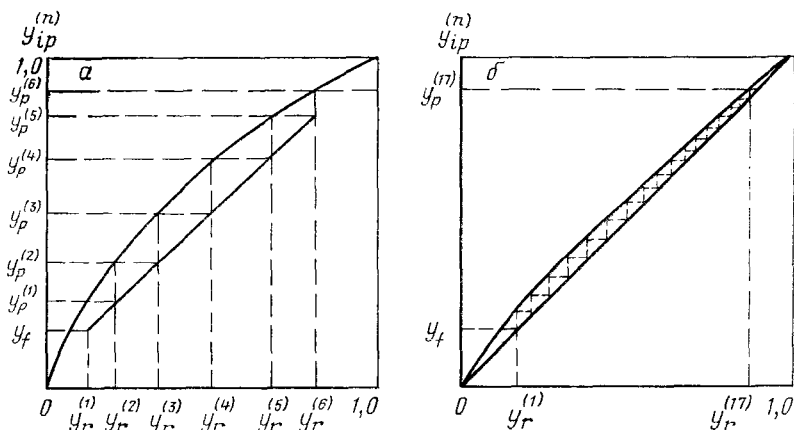


Рис. 6.7. Диаграмма Мак-Кеба — Тилля для определения числа ступеней разделения в каскаде:

$a - \varphi \gg 1$; $b - \varphi \approx 1$ ($\varphi \rightarrow 1$)

В уравнениях (6.22) и (6.23) — показатель степени \bar{n} равен порядковому номеру ступени разделения. Число ступеней в каскаде можно определить и с использованием диаграммы Мак-Кеба — Тилля (рис. 6.7). На рисунке 6.7 представлены графически кинетическая и рабочая линии простого каскада. Видно, что с уменьшением селективности число необходимых (для заданной степени разделения) ступеней возрастает; при $\varphi = 1$ рабочая линия совпадает с диагональю диаграммы Мак-Кеба — Тилля, а кинетическая линия является практически прямой и расположена очень близко к рабочей (рис. 6.7, б).

6.2.2. Каскадные установки с рециркуляцией

Наиболее точный метод расчета многоступенчатых установок с рециркуляцией — поступенчатый (по аналогии с потарелочным при расчете абсорбционных, ректификационных и экстракционных аппаратов). Задачей вычислений является определение числа ступеней разделения (и числа аппаратов в каждой ступени) для достижения заданной степени разделения смеси (или необходимой степени выделения целевого продукта) при известных нагрузке по газовой смеси, концентрации целевого компонента, давлениях P_1 и P_2 , характеристиках мембраны Δ_i, α_{ij}^0 .

При решении этой задачи, как и при расчете простых каскадов, используют понятия кинетической кривой и рабочей линии. Как и в простых каскадах, уравнение кинетической линии связывает составы потоков пермеата и ретанта на одной ступени [см. уравнения (6.14) и (6.15)].

В каскадах с рециркуляцией каждой части установки — укрепляющей и исчерпывающей — соответствует своя рабочая

линия. Уравнение рабочей линии связывает составы межступенчатых потоков пермеата ($y_{ip}^{(n)}$) и ретанта следующей ступени ($y_{ir}^{(n+1)}$) и выводится из уравнений материального баланса.

Для укрепляющей части идеального каскада общее уравнение материального баланса, связывающее массовые потоки верхней (N -й) и $(n+1)$ -й ступеней каскада, имеет вид (см. рис. 6.6):

$$q_p^{(n)} = q_p + q_r^{(n+1)}. \quad (6.24)$$

Материальный баланс по i -му компоненту (целевому):

$$q_p^{(n)} y_{ip}^{(n)} = q_p y_{ip} + q_r^{(n+1)} y_{ir}^{n+1}. \quad (6.25)$$

Деление уравнения (6.25) на $q_p^{(n)}$ приводит к искомому виду уравнения рабочей линии:

$$y_{ip}^{(n)} = (q_p/q_p^{(n)}) y_{ip} + (q_r^{(n+1)}/q_p^{(n)}) y_{ir}^{n+1}. \quad (6.26)$$

Коэффициент деления θ_n для n -й ступени равен:

$$\theta_n = q_p^{(n)} / (q_r^{(n)} + q_p^{(n)}); \quad (6.27)$$

тогда

$$q_r^{(n)} = (1 - \theta_n) q_p^{(n)} / \theta_n = \gamma_n q_p^{(n)}. \quad (6.28)$$

Для исчерпывающей части каскада подобные уравнения для нижней и m -й ступени каскада имеют вид:

$$q_r^{(m)} = q_r + q_p^{(m-1)}. \quad (6.29)$$

Уравнение материального баланса по i -му компоненту:

$$q_r^{(m)} y_{ir}^{(m)} = q_r y_{ir} + q_p^{(m-1)} y_{ip}^{(m-1)}. \quad (6.30)$$

Уравнение рабочей линии:

$$y_{ir}^{(m)} = (q_r/q_r^{(m)}) y_{ir} + (q_p^{(m-1)}/q_r^{(m)}) y_{ip}^{(m-1)} \quad (6.31)$$

Коэффициент деления θ_m для m -й ступени:

$$\theta_m = q_p^{(m)} / (q_p^{(m)} + q_r^{(m)}). \quad (6.32)$$

Тогда

$$q_p^{(m)} = \theta_m q_r^{(m)} / (1 - \theta_m) = q_r^{(m)} / \gamma_m. \quad (6.33)$$

В общем случае уравнения рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей частей каскада представляют собой прямые, проходящие через точки, соответствующие концентрациям потоков на выходе из N -й и 1-й ступеней каскада (рис. 6.8). Если каскад состоит из двух частей, точка пересечения рабочих линий на диаграмме Мак-Кеба — Тилля соответствует исходной концентрации y_{if} в том случае, если в точке смешения потоков, подаваемых на ступень питания, концентрации по целевому компоненту равны.

При работе каскада с постоянным флегмовым числом уравнение рабочей линии для укрепляющей части установки, полученное преобразованием уравнений материальных балансов, имеет вид:

$$y_{ip}^{(n)} = R y_{ir}^{(n+1)} / (R + 1) + y_{ip} / (R + 1) \quad (6.34)$$

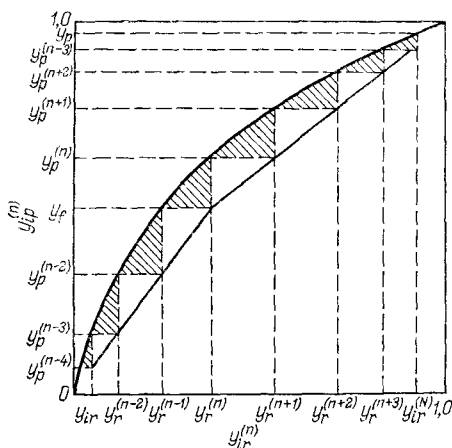


Рис. 6.8. Определение числа ступеней разделения в идеальном каскаде

Задача определения числа ступеней в такой каскадной установке легко решается графически при известном положении кинетической кривой (рис. 6.9).

При постоянном коэффициенте деления потока ($\theta_i = \text{const}$) и переменном флегмовом числе поток пермента n -й ступени связан с расходом продукта (дистиллята) соотношением:

$$q_p^{(n)} = q_p(1 + \gamma + \gamma^2 + \gamma^3 + \dots + \gamma^{\bar{n}-1}) \quad (6.35)$$

или

$$q_p^{(n)} = q_p(1 - \gamma^{\bar{n}})/(1 - \gamma), \quad (6.36)$$

где $2, 3, \dots, \bar{n}-1, \bar{n}$ — показатели степени. С учетом уравнения материального баланса по селективнопроникающему компоненту смеси, получим следующее выражение для рабочей линии:

$$y_{ip}^{(n)} = (\gamma - \gamma^{\bar{n}})y_{ir}^{(n+1)}/(1 - \gamma^{\bar{n}}) + (1 - \gamma)y_{ip}/(1 - \gamma^{\bar{n}}). \quad (6.37)$$

Из уравнения (6.37) видно, что наклон рабочих линий каскада, работающего в этом режиме, изменяется от ступени к ступени, т. е. каждой ступени разделения в каскаде соответствует своя рабочая линия (рис. 6.10).

Расход полученного дистиллята можно определить из соотношения

$$q_p/q_f = (1 - \gamma)/(1 - \gamma^{\bar{N}+1}), \quad (6.38)$$

откуда

$$q_p = (1 - \gamma)q_f/(1 - \gamma^{\bar{N}+1}) \quad (6.39)$$

и число ступеней разделения

$$N = \bar{N} = \ln[1 - (1 - \gamma)q_p/q_f]/(\ln \gamma - 1). \quad (6.40)$$

В уравнениях (6.35) — (6.39) $1, 2, \dots, \bar{n}-1, \bar{n}, \dots, \bar{N}+1$ — показатели степени.

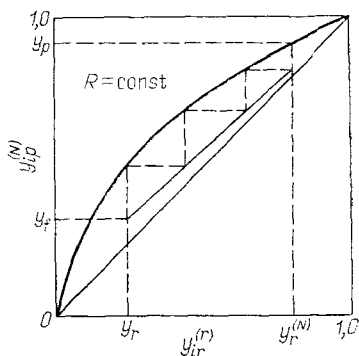
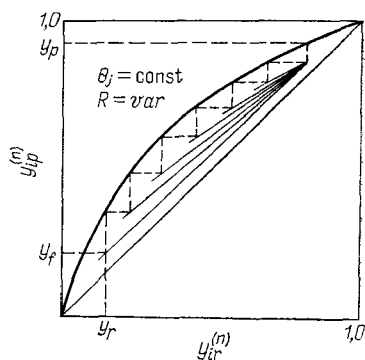


Рис. 6.9. Кинетическая и рабочая линии для укрепляющей части каскада при постоянном флегмовом числе

Рис. 6.10. Кинетическая и рабочая линии для каскада при постоянном коэффициенте деления потока и переменном флегмовом числе



Число ступеней в каскаде можно определить и графически (см. рис. 6.10).

При работе каскадной установки с переменными θ_j и R_j расчет затрудняется тем, что необходимо учитывать изменение положения и кинетической кривой (определяемого, кроме всего прочего, и значением θ_j), и рабочей линии. Задавшись законами изменения θ_j и R_j , можно рассчитать число ступеней разделения как графически, так и аналитическими методами.

Разделение бинарной смеси. Н. И. Николаев и др. [2, 17] разработали метод расчета каскадов без потерь на смешение (идеальный каскад) на основе системы уравнений, позволяющей определить концентрации на входе в каждую j -ю ступень, коэффициенты деления потоков θ_j и расходы поступающей на ступень газовой смеси $q_f^{(j)}$:

$$y_p^{(j+1)} - y_p^{(j)} = f(y_p^{(j)}, \theta_j); \quad (6.41)$$

$$\theta_j = (y_p^{(j)} - y_p^{(j-1)}) / (y_p^{(j+1)} - y_p^{(j-1)}); \quad (6.42)$$

$$q_f^{(j)} = q_p \frac{y_p - y_p^{(j)}}{\theta_j f(y_p^{(j)}, \theta_j)}, \quad (6.43)$$

где $f(y_p^{(j)}, \theta)$ — функция обогащения мембранной ступени, полученная [17] в неявном виде:

$$\ln(1 - \theta_j) = I(y_r^{(j)}) - I(y_f^{(j)}). \quad (6.44)$$

Здесь I — аналитическая функция, зависящая от концентрации и параметров процесса разделения на ступени, но не зависящая от коэффициента деления потока θ_j .

Результаты расчетов мембранных многоступенчатых установок с рециркуляцией (идеальные каскады) для разделения бинарной смеси (воздух) приведены в табл. 6.1 [3]. В качестве мембраны использовали силиконовую пленку толщиной $\delta = 10^{-6}$ м; коэффициенты газопроницаемости кислорода и азота через мембрану соответственно равны: $\Lambda_{O_2} = 113,8 \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па) и $\Lambda_{N_2} = 51,9 \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па). Давления в напорных и дренажном каналах мембранных модулей поддерживали равными $P_1 = 0,6$ МПа, $P_2 = 0,1$ МПа. Цель процесса — получение 1 м³/с обогащенного до 91—92% (об.) O₂ газового потока, поэтому установка представляет собой только укрепляющую часть каскада.

Таблица 6.1. Параметры многоступенчатых установок с рециркуляцией (идеальный каскад) для получения обогащенного кислородом газового потока

Параметры работы установки	Номер ступени, j								Суммарная поверхность мембран, м^2
	1	2	3	4	5	6	7	8	
θ_j	0,10	0,56	0,43	0,52	0,52	0,55	0,57	0,58	34900
$q_f^{(j)}$, $\text{м}^3/\text{с}$	62,2	11,9	9,96	6,91	5,43	4,11	2,98	1,70	
$F_m^{(j)}$, м^2	8920	8970	5350	4080	2950	2210	1550	870	
$y_f^{(j)}$, мол. доли	0,21	0,32	0,42	0,53	0,64	0,74	0,82	0,88	
e_j	0,30	0,50	0,46	0,51	0,52	0,55	0,57	0,58	37080
$q_f^{(j)}$, $\text{м}^3/\text{с}$	24,6	12,8	9,97	7,18	5,52	4,18	3,00	1,70	
$F_m^{(j)}$, м^2	10700	8770	5700	4190	3040	2240	1570	870	
$y_f^{(j)}$, мол. доли	0,21	0,31	0,40	0,51	0,62	0,73	0,81	0,87	
θ_j	0,50	0,42	0,48	0,49	0,52	0,54	0,57	0,58	40820
$q_f^{(j)}$, $\text{м}^3/\text{с}$	18,9	14,6	10,0	7,52	5,63	4,25	3,03	1,72	
$F_m^{(j)}$, м^2	13900	8550	6150	4310	3150	2290	1590	880	
$y_f^{(j)}$, мол. доли	0,21	0,28	0,38	0,49	0,61	0,71	0,80	0,86	

Из данных табл. 6.1 следует, что с уменьшением коэффициента деления потока на питающей ступени каскада θ_1 (в общем случае θ_{mn}) от 0,5 до 0,1 суммарная площадь мембран в каскаде уменьшается более чем на 15%, причем в основном за счет уменьшения поверхности мембран в первой ступени. Более подробно влияние на параметры работы каскада рассмотрено ниже.

Предложенный метод расчета прост и надежен, однако для расчетов необходимо знать функцию обогащения (6.41). Кроме того, данный метод применим только для поперечного тока в напорном и дренажном каналах мембранных модулей. Если же вид функции обогащения неизвестен, расчет ступеней каскада ведут следующим образом [18].

Задаются определенным значением коэффициента деления потока на ступени питания θ_1 (в общем случае θ_{mn}) и по выражению

$$q_j = P_1 \sum_{i=1}^2 (\Lambda^{(i)} y_f^{(i)} / \delta) \quad (6.45)$$

рассчитывают приведенный к единичной площади мембраны исходный поток на первую ступень q_f , моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Проводят расчет модуля (или модулей) данной ступени, определяют расходы выходящих из ступени потоков, их концентрации (см. гл. 4), коэффициент деления потока на данной ступени θ_1 , сравнивают его с заданным на первом шаге значением.

Расчет на этой стадии повторяют до совпадения с заданной степенью точности выбранной и расчетной величин θ_1 , после чего определяют $q_r^{(1)}$, $q_p^{(1)}$, $y_p^{(1)}$, $y_r^{(1)}$.

Для расчета второй (и последующих) стадий каскада концентрация исходного потока равна концентрации пермеата предыдущей ступени, а приведенный исходный поток на эту ступень $q_r^{(j)}$ рассчитывают по уравнению, аналогичному (6.45).

Далее при расчетах сравнивают концентрацию ретанта второй (и последующих) ступеней с составом исходного потока предыдущей ступени — условие идеальности каскада (6.12). Величину исходного потока на данную ступень и последующий расчет повторяют до тех пор, пока не выполнится условие идеальности.

Расчет укрепляющей части каскада проводят до тех пор, пока концентрация селективнопроникающего компонента в верхнем продукте не достигнет заданной, т. е. до достижения условия $y_p^{(N)} \geq y_p$.

Расчет исчерпывающей части каскада проводят аналогичным образом при заданном значении y_r — концентрации селективнопроникающего компонента в ретанте (кубовом остатке). При этом исходной величиной для расчета j -й ступени является концентрация ретанта предыдущей $(j+1)$ -й ступени. В расчете сравнивают концентрацию пермеата $y_p^{(j)}$ данной ступени с составом исходной смеси предыдущей $(j+1)$ -й ступени. В результате расчета получают приведенные к единичной площади мембраны значения расходов исходных потоков на каждую ступень исчерпывающей части, коэффициенты деления потока, составы потоков на каждой ступени. При выполнении условия $y_r^{(1)} \leq y_r$ вычисления завершают, определив таким образом число ступеней исчерпывающей части и каскада в целом. После этого, зная профили концентраций по ступеням каскада, значения θ_j , значения приведенных расходов исходных (по ступеням) потоков $q_r^{(j)}$, производительность исходной смеси газов, рассчитывают поверхность мембран каждой ступени и всего каскада.

Разделение многокомпонентных смесей в идеальном каскаде. Расчет каскада для разделения многокомпонентных смесей (в отличие от методики расчета для бинарной смеси) проводят таким образом, что переход к каждой новой ступени каскада требует пересчета значений θ_j , $q_{if}^{(j)}$ и профиля концентраций $y_{if}^{(j)}$, $y_{ip}^{(j)}$, $y_{ir}^{(j)}$ всех ступеней, начиная с точки питания [19]. Таким образом, на каждом шаге одновременно пересчитывают все ступени каскада, чтобы выполнить условие идеальности каскада. Все это значительно усложняет расчет.

С. Стерн и С. Уанг [12] предлагают проводить расчет идеального каскада для разделения многокомпонентных смесей газов при известных расходе и концентрации всех компонентов в исходной смеси q_f , y_{if} и концентрации ключевого компонента j в кубовом остатке следующим образом.

1. Задаются расходом дистиллята q_p и концентрациями всех компонентов, кроме j -го, в потоке остатка (y_{ir}). По уравнениям материальных балансов по всему веществу и по каждому компоненту рассчитывают расход кубового продукта q_r и состав y_{ip} всех компонентов в дистилляте.

2. Задаются коэффициентом деления потока на N -й ступени θ_N (см. рис. 6.6) и рассчитывают по уравнению (6.27) величину $q_r^{(N)}$; затем, используя уравнения кинетической линии для расчета состава сбросного потока N -й ступени, — величину $y_{ir}^{(N)}$.

3. С помощью уравнения (6.24) и уравнения рабочей линии укрепляющей части (6.26) рассчитывают $q_p^{(N-1)}$ и состав пермеата $(N-1)$ -й ступени — $y_{ip}^{(N-1)}$.

4. Процедура расчета для n -й ступени укрепляющей части состоит в следующем: определив $q_p^{(n)}$ и $y_{ip}^{(n)}$ для всех компонентов (так же, как в шаге 3 для ступени $(N-1)$), задаются значением θ_n .

5. Рассчитывают $q_r^{(n)}$ с помощью уравнения (6.27); затем, используя уравнения кинетической кривой, определяют состав $y_{ir}^{(n)}$ ретанта n -й ступени.

6. По уравнению (6.24) и (6.26) рассчитывают соответственно $q_p^{(n-1)}$ и $y_{ip}^{(n-1)}$.

7. Принимая новые значения θ_n , повторяют шаги 4—6 до достижения условия идеальности каскада $y_{ir}^{(n+1)} \approx y_{ip}^{(n-1)}$ по ключевому компоненту.

8. Процедуру итерации повторяют для каждой ниже расположенной ступени каскада до ступени питания mn с получением значений $q_r^{(mn)}$ и $y_{ir}^{(mn)}$. Далее по уравнению (6.24), заменив $q_p^{(n)}$ на $(q_p^{(mn-1)} + q_f)$, определяют $q_p^{(mn-1)}$; по уравнению (5.25), заменив произведение $q_p^{(n)} \cdot y_{ip}^{(n)}$ на $(y_{ip}^{(mn-1)} \cdot q_p^{(mn-1)} + q_f \cdot y_{if})$, находят концентрации всех компонентов $y_{ip}^{(mn-1)}$.

9. Задаются коэффициентом деления потока θ_1 на 1-й ступени каскада и, используя рассчитанное на 1-м шаге значение q_r , по уравнению (6.33) рассчитывают поток пермеата 1-й ступени исчерпывающей части каскада $q_p^{(1)}$; определяют по уравнениям кинетической линии состав $y_{ip}^{(1)}$ всех компонентов в потоке пермеата.

10. Зная q_r и $q_p^{(1)}$, по уравнению (6.29) находят $q_r^{(2)}$; зная $y_{ip}^{(1)}$ (шаг 9), по уравнению рабочей линии исчерпывающей части каскада (6.31) находят концентрации $y_{ir}^{(2)}$ в сбросном потоке 2-й ступени.

11. Затем следует процедура расчета для m -й ступени исчерпывающей части: определив $q_r^{(m)}$ и $y_{ir}^{(m)}$ для всех компонентов смеси (так же, как в шаге 10 для $(m-1)$ -й ступени, задаются значением θ_m .

12. Рассчитывают $q_p^{(m)}$ из уравнения (6.33); далее используют уравнения кинетической линии для определения состава $y_{ip}^{(m)}$ потока пермеата m -й ступени.

13. По соотношению (6.29) и уравнению рабочей линии (6.31) находят $q_r^{(m+1)}$ и $y_{ir}^{(m+1)}$ ретанта $(m+1)$ -й ступени.

14. Шаги 11—13 повторяют, принимая новые значения θ_m , до достижения условия идеальности по ключевому компоненту в исчерпывающей части каскада ($y_{ir}^{(m+1)} \approx y_{ip}^{(m-1)}$).

15. Повторяют процедуру итерации вплоть до $(mn+1)$ -й ступени (т. е. до ступени, расположенной над точкой питания), в которой величины $q_r^{(mn)}$, $y_{ir}^{(mn)}$, $q_p^{(mn-1)}$ и $y_{ip}^{(mn-1)}$ известны.

16. Корректируют величины q_p , концентрации y_{ir} всех компонентов смеси, кроме ключевого j -го (который задан по условиям расчета), θ_N и θ_1 до тех пор, пока значения $y_{ip}^{(mn-1)}$ и $q_p^{(mn-1)}$, полученные при шагах 8 и 15 (т. е. итерационными вычислениями укрепляющей и исчерпывающей частей каскада), не совпадут с достаточной для данного расчета степенью точности. Если это требование удовлетворено, выполняется условие по ключевому компоненту газовой смеси на ступени питания:

$$y_{if} \approx y_{ir}^{mn+1} \approx y_{ip}^{mn-1}.$$

Пример расчета идеального каскада для разделения тройной смеси радиоактивных газов Xe—Kr—Ar с помощью аппаратов полуволоконного типа представлен в гл. 8.

Расчет неидеальных каскадов с постоянными значениями коэффициентов деления потока в каждой из двух частей каскада (θ_n и θ_m) можно проводить с использованием приведенной методики, исключив из нее шаги 7 и 14.

Влияние коэффициента деления потока на параметры установки. Следует отметить (это было показано выше), что важную роль для расчета мембранных модулей и установок (особенно многоступенчатых каскадных) играет коэффициент деления потока мембранной ступени разделения θ_j .

Влияние θ_j на характеристики многоступенчатых мембранных установок проанализируем на примере работы идеального каскада. Н. И. Лагунцов [20] показал, что из всех коэффициентов определяющим распределение по ступеням каскада потоков и концентраций является коэффициент деления потоков на ступени питания m (см. рис. 6.6). В зависимости от θ_m , значения коэффициента деления потоков на последующих ступенях колеблются вокруг некоторой усредненной величины θ , определяемой схемой соединения ступеней в каскаде и диапазоном изменения концентраций в установке. Определяющий технологический параметр многоступенчатой мембранной установки θ_m необходимо находить из технико-экономических оценок. Поскольку капитальные и эксплуатационные затраты зависят в основном от суммарной поверхности мембран в установке F_m [21], то ее и целесообразно использовать в качестве критерия оптимизации при проектировании и расчете мембранных установок.

Установлено [3, 17], что поскольку поверхность мембран в единичном модуле практически пропорциональна потоку пермеата на этой ступени или «проникающей функции» $q_f^{(j)}\theta_j$, то оптимальным будет каскад, у которого сумма потоков пермеата на каждой ступени минимальна

$$\sum_{j=1}^N F_m^{(j)} = \sum_{j=1}^N \theta_j q_f^{(j)} = \sum_{j=1}^N \frac{q_p(y_p - y_f^{(j)})}{f(y_f^{(j)}, \theta_j)}, \quad (6.46)$$

где $q_f^{(j)}$ — исходный поток, подаваемый на мембранную ступень и равный

$$q_f^{(j)} = q_r^{(j+1)} + q_p^{(j-1)}. \quad (6.47)$$

При отклонениях θ_m от θ коэффициенты деления потока на последующих ступенях быстро сходятся к θ с увеличением номера ступени и, как правило, уже к 4-й или 5-й ступени каскада $\theta_j = \theta$ [2] (см. табл. 6.1). Авторы [22] провели исследование каскадов с исчерпывающей частью при разделении трехкомпонентной смеси $\text{CO}_2\text{—O}_2\text{—CO}$ состава: $y_{\text{CO}_2} = 0,85$; $y_{\text{O}_2} = 0,05$; $y_{\text{CO}} = 0,10$. Проницаемость компонентов смеси через мембрану составляла: $\Lambda_{\text{CO}_2} = 77,0 \cdot 10^{-17}$, $\Lambda_{\text{O}_2} = 16,2 \cdot 10^{-17}$, $\Lambda_{\text{CO}} = 7,1 \cdot 10^{-17}$ $\text{нм}^3 \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$. Результаты расчетов, проведенных от ступени питания к последней, с произвольно выбранным значе-

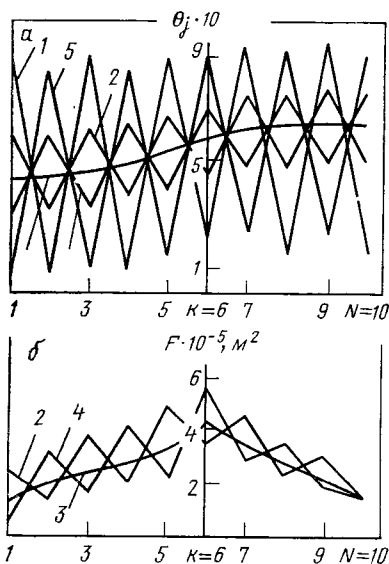


Рис. 6.11. Распределение θ_j (а) и площади мембраны (б) по ступеням каскада при различных значениях θ_1 :
1 — $\theta_1=0,9$; 2 — $0,6$; 3 — $\theta_1=0$; 4 — $0,3$; 5 — $\theta_1=0,1$

нием θ_1 на первой ступени (питания), представлены на рис. 6.11. При вычислениях принимали толщину селективного слоя мембраны $\delta=10 \cdot 10^{-6}$ м, $P_r=P_2/P_1=0,5$, расход дистиллята $q_p=1,0$ м³/с.

Из рис. 6.11, а видно, что в зависимости от выбора θ_1 величины θ_j колеблются с постоянной по всему каскаду амплитудой вокруг некоторой усредненной величины θ . «Пилообразную» [22] зависимость распределения площадей мембран по ступеням каскада (рис. 6.11, б) можно объяснить тем, что поверхность мембран на ступени пропорциональна потоку пермеата $\theta_j q_f^{(j)}$ [см. уравнение (6.47)] и зависит от коэффициента θ_1 первой (питающей) ступени каскада и от концентрации промежуточного (по проницаемости) компонента газовой смеси (рис. 6.12).

Анализ рис. 6.12 показывает, что значение суммарной поверхности мембран в каскаде увеличивается с возрастанием концентрации кислорода — промежуточного компонента в смеси (ключевым компонентом, для которого выполняется условие идеальности, является оксид углерода). Объясняется это тем, что с повышением концентрации оксида углерода в смеси функция обогащения уменьшается и, следовательно, возрастают суммарный поток $\sum_{j=1}^N \theta_j q_f^{(j)}$ и суммарная поверхность мембран

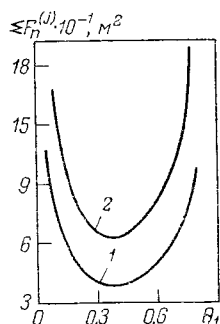
$$\sum_{j=1}^N F_M^{(j)} \quad [22, 23].$$

6.3. УСТАНОВКИ КОЛОННОГО ТИПА

Степень разделения газовых смесей с помощью мембран определяется, в первую очередь, значением фактора разделения — соотношением коэффициентов проницаемости компонентов газовой смеси через данную мембрану. Разумеется, достижения в области синтеза полимерных материалов и композиций позволяют надеяться на создание новых поколений высокоселективных и одновременно высокопроизводительных мембран. Однако существующие промышленные мембраны, используемые для разделения газовых смесей, обладают зачастую недостаточ-

Рис. 6.12. Зависимость суммарной поверхности мембран в каскаде от θ_1 при концентрациях промежуточного по проницаемости компонента:

1 — $y_{1f}=0,1$; $y_{2f}=0,05$; $y_{3f}=0,85$; 2 — $y_{1f}=0,1$; $y_{2f}=0,4$; $y_{3f}=0,5$



ной селективностью. Поэтому для более полного разделения газов приходится прибегать к созданию многостадийных установок (каскадов) с промежуточным компримированием и рециркуляцией части потоков, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях процессов мембранного разделения. Качественно новой концепцией является принцип разделения с использованием установок «колонного» типа — мембранных колонн непрерывного действия*. Следует отметить, что принцип действия таких установок аналогичен работе массообменных аппаратов с непрерывным контактом фаз, широко применяемых в процессах ректификации, экстракции, абсорбции (рис. 6.13) [24].

Мембранная колонна состоит из двух частей или секций (укрепляющей и исчерпывающей), разделенных точкой питания, и компрессора. Исходную газовую смесь под давлением подают в точку питания. По мере движения смеси сверху вниз в напорном пространстве колонны происходит обеднение или исчерпывание газовой смеси селективнопроницающим компонентом; таким образом, на выходе исчерпывающей части колонны можно получить продукт (остаток) желаемой степени чистоты. В дренажном пространстве (зоне низкого давления) поток (пермеат), движущийся противотоком по отношению к разделяемой смеси, обогащается компонентом с большим коэффициентом проницаемости и, следовательно, на выходе из укрепляющей части колонны поток представляет собой практически чистый селективнопроницающий компонент. Часть этого потока после сжатия в компрессоре в виде газовой флегмы возвращается в колонну, а оставшаяся часть (дистиллят) отводится в качестве продукта. Достижимая степень разделения в мембранной колонне определяется флегмовым числом, скоростью потоков, селективностью мембраны, перепадом давлений в напорном и дренажном пространствах аппарата и геометрией мембран. В случае, если из газовой смеси требуется выделить только селективнопроницающий компонент, число частей колонны можно свести к одной укрепляющей. Если же целью процесса является получение компонента с меньшей проницаемостью, ограничиваются исчерпывающей частью колонны.

* Термин «колонна» или «мембранный аппарат колонного типа» не следует понимать буквально. Мембранная колонна может состоять как из одного, так и из нескольких последовательно соединенных стандартных модулей.

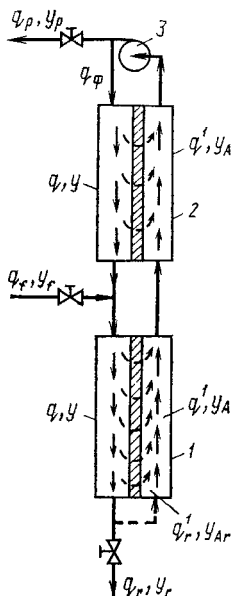


Рис. 6.13. Мембранная колонна непрерывного действия:

1 — истощающаяся часть колонны; 2 — укрепляющая часть колонны; 3 — компрессор

Следует отметить, что высокую степень разделения газовой смеси с помощью мембранной колонны можно получить, используя мембраны с относительно низкими значениями проницаемости и селективности. Предпочтительным представляется использование в аппаратах колонного типа мембран в виде полых волокон, сочетающих высокую плотность упаковки с достаточно хорошими технологическими характеристиками.

6.3.1. Разделение бинарных смесей

Анализ работы мембранной колонны (представленный ниже) проводился С.-Т. Хвангом и Дж. М. Торманом на примере мембранного колонного аппарата на полых волокнах [24, 25] при условии противоточного движения потоков в напорных и дренажных каналах в режиме идеального вытеснения. При этом принимали следующие допущения: исходная смесь газов подается внутрь полых волокон — в трубное пространство колонны; геометрические размеры волокон, вязкость и плотность газовой смеси, коэффициенты проницаемости компонентов являются функцией изменяющегося давления в напорном пространстве аппарата (P_1); температура в колонне и давление в дренажном пространстве (P_2) постоянны.

Процесс разделения описывается дифференциальными уравнениями проницаемости и материального баланса, а также зависимостью, которая учитывает изменение давления по длине (высоте) аппарата:

$$\frac{dq}{dh} = \frac{2\pi n}{\ln(d_H/d_{BH})} \{ \Lambda_1(P_1 y - P_2 y_A) + \Lambda_2[P_1(1-y) - P_2(1-y_A)] \}; \quad (6.48)$$

$$\frac{dy}{dh} = \left[\frac{2\pi n \Lambda_1(P_1 y - P_2 y_A)}{\ln(d_H/d_{BH})} - \frac{y dq}{dh} \right] / q; \quad (6.49)$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{16 \bar{K}_1 \mu q R T}{\pi d_{BH}^4 P_1} \left(\frac{1}{K_2} - \frac{8 Re_{ст} h}{Re_h d_{BH}} \right), \quad (6.50)$$

где y и y_A — текущие концентрации селективнопроницающего компонента соответственно в напорном и дренажном простран-

стве, мольн. доли; h — координата по вертикальной оси колонны, м; Λ_1, Λ_2 — коэффициенты газопроницаемости соответственно селективнопроницающего и второго компонентов бинарной смеси, моль·м/(м²·с·Па); $Re_{ст}$ — число Рейнольдса у стенки волокна, определяемое радиальной скоростью $v_{rст}$ и равное $Re_{ст} = v_{rст} r_{вн} \rho / \mu$; Re_h — число Рейнольдса, определяемое осевой скоростью u_h ; \bar{K}_1 и \bar{K}_2 — величины, определяемые радиальной скоростью; $\bar{K}_1 = 8(1 + 0,75Re_{ст} - 0,0407Re_{ст}^2 + 0,0125Re_{ст}^3 + \dots)$; $\bar{K}_2 = -1 + 0,056Re_{ст} - 0,0153Re_{ст}^2 + \dots$.

Уравнения материального баланса можно записать как для всей колонны:

$$q_f = q_p + q_r; \quad q_f y_f = q_p y_p + q_r y_r,$$

так и для исчерпывающей части колонны:

$$q - q_r = q^1 - q_r^1; \quad qy - q_r y_r = q^1 y_A - q_r^1 y_{Ar},$$

причем расчет обычно проводят, начиная с нижней части исчерпывающей колонны.

Значение концентрации y_{Ar} в пермеате в самой нижней части колонны можно определить из известного соотношения, учитывающего скорость переноса через мембрану компонентов смеси:

$$\frac{y_{Ar}}{1 - y_{Ar}} = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \left[\frac{P_1 y_r - P_2 y_{Ar}}{P_1 (1 - y_r) - P_2 (1 - y_{Ar})} \right].$$

Определив граничные условия, решают систему уравнений (6.48) — (6.50) методом Рунге — Кутта, причем интегрирование проводят по известной длине (высоте) исчерпывающей части колонны. В точке питания необходимо определить новые граничные условия для расчета укрепляющей части мембранной колонны, решая совместно уравнения материального баланса по всему веществу и по целевому компоненту. Далее систему уравнений (6.48) — (6.50) решают интегрированием по длине (высоте) укрепляющей колонны. Численные методы решения этих уравнений позволяют определить профили концентраций, скоростей и давлений по высоте колонны, знание которых позволяет выбрать, исходя из принятого определяющего критерия (например, предельное гидравлическое сопротивление), скорость (точнее, диаметр) колонны.

Высоту колонны С.-Т. Хванг и Дж. М. Торман предлагают определять методом чисел единиц переноса, решая совместно уравнения (6.48) и (6.49):

$$\frac{dy}{dh} = \frac{2\pi_n \Lambda_1 P_1}{q_{ln}(d_H/d_{вн})} \left\{ y - y_A P_1 - y \left[\left(1 - \frac{1}{\alpha^0} \right) (y - y_A P_r) + \frac{1}{\alpha^0} (1 - P_r) \right] \right\}$$

Разделение переменных и интегрирование этого уравнения

дает следующее выражение:

$$\int_{y_r, y_{Ar}}^{y_p} \frac{dy}{\{y - y_A P_r - y[(1 - 1/\alpha^0)(y - y_A P_r) + (1 - P_r)\alpha^0]\}} = \\ = \int_{h=0}^{h=H} \frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{q \ln(d_H/d_{BH})} dh. \quad (6.51)$$

Выражение в левой части уравнения (6.51) — не что иное, как число единиц переноса:

$$\text{ЧЕП} = n_{0y} = \int_{y_r, y_{Ar}}^{y_p} \frac{dy}{\{y - y_A P_r - y[(1 - 1/\alpha^0)(y - y_A P_r) + (1 - P_r)\alpha^0]\}}. \quad (6.52)$$

Тогда высота единицы переноса будет равна:

$$\text{ВЕП} = h_{0y} = H / \int_{h=0}^{h=H} \frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{q \ln(d_H/d_{BH})} dh. \quad (6.53)$$

Высоту колонны можно рассчитать по выражению

$$H = h_{0y} n_{0y}. \quad (6.54)$$

В общем случае, учитывая изменение многих из входящих в уравнения (6.51)–(6.53) параметров, использование метода чисел единиц переноса для расчета высоты мембранной колонны весьма затруднительно. Поэтому прибегают к упрощениям. Например, в случае незначительной потери давления в напорном пространстве аппарата можно с достаточной для инженерных расчетов точностью допустить постоянство газопроницаемой и геометрических размеров волокон по высоте колонны. Тогда уравнение (6.53) можно представить следующим образом:

$$h_{0y} = \frac{H}{\left[\frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{\ln(d_H/d_{BH})} \int_0^H \frac{dh}{q} \frac{dq}{dq} \right]} = \\ = \frac{H}{\left[\frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{\ln(d_H/d_{BH})} \frac{H}{q_\Phi - q_r} (\ln q_\Phi - \ln q_r) \right]} = \frac{(q_\Phi - q_r) \ln(d_H/d_{BH})}{2\pi n \Lambda_1 P_1 \ln(q_\Phi/q_r)}. \quad (6.55)$$

Определить высоту единицы переноса с использованием уравнения (6.55) можно, используя лишь граничные значения потоков.

В уравнении (6.55) $q_{\phi} = Rq_p$, где R — флегмовое число (по аналогии с флегмовым числом при ректификации), равное отношению расходов флегмы и дистиллята и определяющее эффективность работы мембранной колонны.

Труднее упростить выражение для расчета числа единиц переноса, так как для этого необходимо знать соотношение между концентрациями селективнопроникающего компонента по обе стороны мембраны. Однако в частном случае, например при вакууме в дренажном пространстве колонны, соотношение давлений P_r практически равно нулю, и выражение (6.52) для расчета числа единиц переноса приобретает вид:

$$n_{0y} = \int_{y_r}^{y_p} \frac{dy}{(1 - 1/\alpha^0)y(1-y)} = \frac{1}{1 - 1/\alpha^0} \int_{y_r}^{y_p} \frac{dy}{y(1-y)} =$$

$$= \frac{1}{1 - 1/\alpha^0} \ln \left[\left(\frac{y_p}{y_r} \right) \left(\frac{1 - y_r}{1 - y_p} \right) \right]. \quad (6.56)$$

Тогда высота колонны равна:

$$H = n_{0y} h_{0y} = \frac{(Rq_p - q_r) \ln(d_H/d_{вн}) \ln \left[\left(\frac{y_p}{y_r} \right) \left(\frac{1 - y_r}{1 - y_p} \right) \right]}{2\pi n \Lambda_1 P_1 (1 - 1/\alpha^0) \ln(Rq_p/q_r)}. \quad (6.57)$$

При $P_r = 0$ совместное решение уравнений (6.48) и (6.49) позволило получить выражение, связывающее составы газовой смеси в колонне (в напорном пространстве) с соотношением коэффициентов проницаемости и скоростями потоков в аппарате:

$$\int_{y_r}^{y_p} \frac{1/\alpha^0 + (1 - 1/\alpha^0)y}{(1 - 1/\alpha^0)y(1-y)} dy = \int_{q_r}^{q_p} \frac{dq}{q},$$

которое после интегрирования имеет вид:

$$\frac{y_p}{y_r} \left(\frac{1 - y_r}{1 - y_p} \right)^{\alpha^0} = \frac{Rq_p^{(\alpha^0-1)}}{q_r}. \quad (6.58)$$

С увеличением флегмового числа, как и при ректификации, возрастает степень разделения и уменьшается высота мембранной колонны; в пределе ($R = \infty$) можно получить максимально возможное при данных условиях разделение бинарной смеси. При этом высота колонны минимальна. Составы газовых потоков в каждом сечении напорного и дренажного прост-

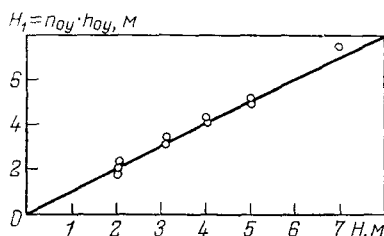


Рис. 6.14. Сравнение реальной H и расчетной H_1 высоты мембранной колонны:

$q_{\Phi} = 0,933 \cdot 10^{-3}$ моль/с; $y_p = 41,7\%$ (об.);
 $q_r = 12,92 \cdot 10^{-3}$ моль/с; $y_r = 19,6\%$ (об.)

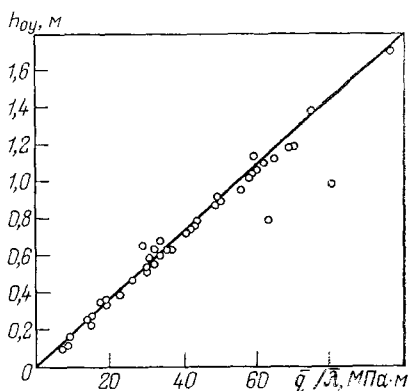


Рис. 6.15. Высота единиц переноса в колонне, рассчитанная по уравнениям (6.61) и (6.63)

ранств выравниваются, т. е. $y(h) = y_A(h)$, и уравнение (6.52) приводится к виду:

$$n_{0y} = \int_{y_r}^{y_p} \frac{dy}{(1 - 1/\alpha^0)(1 - P_r)y(1 - y)} =$$

$$= \frac{1}{(1 - 1/\alpha^0)(1 - P_r)} \ln \left[\left(\frac{y_p}{y_r} \right) \left(\frac{1 - y_r}{1 - y_p} \right) \right]. \quad (6.59)$$

При $P_1 = \text{const}$ и бесконечно большом флегмовом числе высота колонны равна

$$H = h_{0y} n_{0y} = \frac{(q_{\Phi} - q_r) \ln \left(\frac{d_H}{d_{BH}} \right) \ln \left[\left(\frac{y_p}{y_r} \right) \left(\frac{1 - y_r}{1 - y_p} \right) \right]}{2\pi n \Lambda_1 P_1 (1 - 1/\alpha^0)(1 - P_r) \ln(q_{\Phi}/q_r)}. \quad (6.60)$$

На рис. 6.14 дано сравнение экспериментальных и расчетных значений высоты мембранной колонны для разделения воздуха при работе с бесконечно большим флегмовым числом [24]. В качестве мембран ($n = 35$ шт.) использованы полые волокна из силиконового каучука $\varnothing 610 \times 186$ мкм. Внутренний диаметр опытной ячейки (мембранной колонны) 7,94 мм, толщина стенки 1,59 мм. Давление на выходе из компрессора поддерживали равным 0,223—0,227 МПа; в дренажном (межтрубном) пространстве давление было равно атмосферному. Интересно отметить, что в напорном пространстве колонны давление изменялось не более чем на 0,009 МПа.

Рис. 6.14 иллюстрирует хорошее совпадение между рассчитанными по уравнению (6.60) и реальными значениями высоты мембранной колонны. Экспериментальные и расчетные данные, полученные при исследовании мембранной опытной колонны

применительно к разделению бинарных смесей (O_2-N_2 , CO_2-O_2 , CO_2-N_2), представлены на рис. 6.15 [24]. На оси ординат отложены расчетные значения высоты единицы переноса в колонне; на оси абсцисс — отношение среднелогарифмического значения потока в напорном пространстве к усредненной проницаемости селективнопроникающего компонента, т. е. \bar{q}/\bar{A}_1 (МПа·м). Точками представлены величины, рассчитанные по уравнению (6.53) с учетом профилей концентраций, скоростей и давлений, полученных из решения системы уравнений (6.48—(6.50). Прямая линия на графике рассчитана по упрощенному уравнению (6.55) с учетом ряда допущений. Из рисунка видно, что допущения, принятые при выводе уравнения (6.55), вполне корректны.

Расчет мембранной колонны можно проводить по методам матричного исчисления [26]. С.-Т. Хванг и Ш. Галчи [27] исследовали процесс выделения метана из бинарных и тройных смесей в системах CO_2-CH_4 , CH_4-N_2 и $CO_2-CH_4-N_2$ на мембранной колонне общей высотой 5,5 м (высота укрепляющей и исчерпывающей частей соответственно 2,76 и 2,74 м). В качестве мембран использовали полые волокна из силиконового каучука (34 волокна в аппарате), средний внутренний и внешний диаметры которых составляли соответственно 0,123 и 0,310 мм.

Выбор компонентов газовых смесей имеет и практическое, и теоретическое значение. Факторы разделения в ряду $CO_2-CH_4-N_2$ для мембран из силиконового каучука невысоки и равны соответственно 3,6 (CO_2-CH_4) и 3,3 (CH_4-N_2); как известно, применение мембранной колонны особенно эффективно при разделении смесей, имеющих невысокие значения фактора разделения.

На рис. 6.16 представлены расчетные и экспериментальные данные, полученные при разделении смеси состава 50,7% (об.)

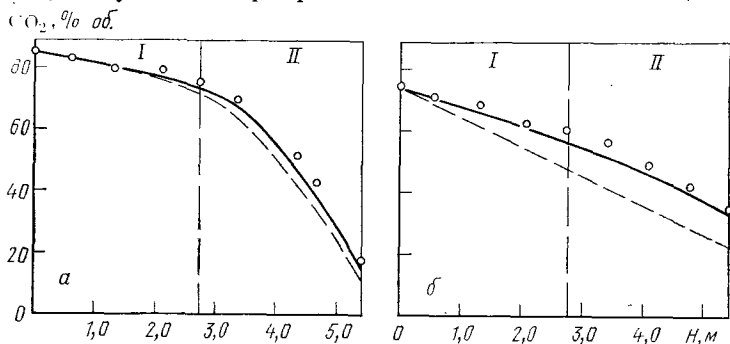


Рис. 6.16. Профиль концентрации в мембранной колонне разделения исходной смеси CO_2-CH_4 [50,7% (об.) CO_2 , 40,3% (об.) CH_4]:

сплошная линия — рассчитанный профиль концентраций в межтрубном пространстве (дренаж), пунктир — в трубном пространстве; точки — экспериментальные значения концентрации в межтрубном пространстве; I — укрепляющая часть колонны; II — исчерпывающая часть;

$a - q_p = 1,71 \cdot 10^{-3}$ моль/с; $b - q_p = 10,6 \cdot 10^{-3}$ моль/с

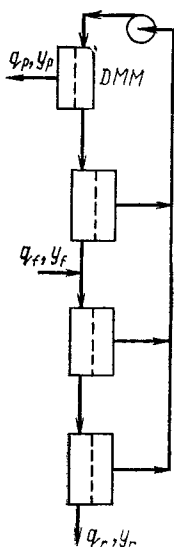


Рис. 6.17. Аппарат колонного типа из нескольких последовательно соединенных модулей с дополнительным мембранным модулем (ДММ)

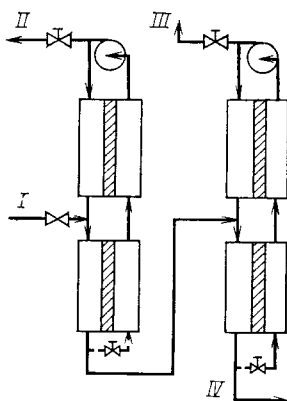


Рис. 6.18. Мембранная колонная установка для разделения трехкомпонентной газовой смеси:

I — исходная смесь; *II* — компонент с наибольшей проницаемостью; *III* — компонент с промежуточным значением проницаемости; *IV* — компонент с наименьшей проницаемостью

CO_2 и 49,3% (об.) CH_4 при различных нагрузках колонны по исходному газу [27]. Давление на выходе из компрессора поддерживали равным 0,23 МПа, давление в межтрубном пространстве не отличалось от атмосферного. Потери давления внутри полых волокон не превышали 0,017 МПа.

Оказалось, что с возрастанием скорости потоков в одной и той же колонне (увеличение нагрузки по исходной газовой смеси) степень разделения исходной смеси уменьшается. Например, при $q_p = 1,73 \cdot 10^{-3}$ моль/с концентрация CO_2 в верхнем продукте — дистилляте — составляла 87,3% (об.), а концентрация метана в кубовом остатке — 89,0% (об.) (рассчитанная величина).

С увеличением скорости до $q_p = 10,6 \cdot 10^{-3}$ моль/с степень разделения падает, концентрация диоксида углерода в дистилляте уменьшается до 77% (об.), а содержание метана в кубовом остатке составляет 24% (об.). Не следует, однако, забывать, что с увеличением скорости потоков возрастает эффективность разделения (производительность колонны) вследствие уменьшения толщины вязкого пограничного слоя и снижения отрицательного влияния концентрационной поляризации на скорость процесса массопереноса.

Недостатком, снижающим эффективность работы мембранной колонны, является тот факт, что с увеличением требуемой степени разделения резко возрастают высота (площадь мембран) колонны, флегмовое число и связанные с этим энергозатраты на компрессор. Этого можно избежать, если газовую флегму (или часть потока флегмы) направить после компрессора

ра в напорное пространство дополнительного мембранного модуля (ДММ) (рис. 6.17). Сбросной поток ДММ направляют в верхнюю часть напорного пространства колонны, а пермеат ДММ отводится в качестве дистиллята. При этом требуемая концентрация в дистилляте достигается при меньшей (по сравнению с обычной колонной) концентрации селективнопроницающего компонента в верхней части укрепляющей колонны. Соответственно уменьшаются суммарная площадь мембран в установке и энергозатраты на циркуляцию газовой флегмы.

Мембранная «колонна» может быть составлена и из нескольких последовательно соединенных между собой модулей плоскокамерного типа (см. рис. 6.17). В этом случае можно гибко регулировать нагрузку (производительность) установки по разделяемой смеси газов и степень разделения и использовать серийно выпускаемые стандартные модули.

6.3.2. Разделение многокомпонентных смесей

В общем случае организация процесса мембранного разделения многокомпонентных смесей газов аналогична ректификации — количество колонн (ректификационных, мембранных) должно быть на единицу меньше числа компонентов смеси [28, 29] (рис. 6.18).

Рассмотрим принцип действия такой установки на примере разделения смеси, состоящей из трех компонентов, отличающихся газопроводностью через данную мембрану. Исходную смесь под давлением подают в точку питания первой колонны установки. Компонент с наибольшей проницаемостью отводится в качестве дистиллята с верхней части первой колонны. Кубовый остаток этой колонны подают на разделение во вторую, дистиллят которой представляет собой в основном компонент с промежуточным значением проницаемости, а кубовый остаток — газ с наименьшей проницаемостью. (По другому варианту во вторую колонну на разделение подают дистиллят первой, а компонент с наименьшей проницаемостью выводят в качестве кубового остатка первой колонны.) Расчет мембранных колонн для разделения многокомпонентных смесей можно проводить по уравнениям, выведенным для разделения как двухкомпонентных [24, 25, 26], так и многокомпонентных смесей [30].

На рис. 6.19 представлены экспериментальные и расчетные профили концентрации в первой и второй колоннах мембранной установки разделения $12,9 \cdot 10^{-3}$ моль/с трехкомпонентной смеси состава, % (об.): 4,8 CO_2 , 60,5 CH_4 , 34,7 N_2 . В результате проведения процесса в качестве верхнего продукта первой колонны получили $6,44 \cdot 10^{-3}$ моль/с смеси, содержащей 9% (об.) CO_2 , 76,4% CH_4 и 14,6% N_2 . Потоки и составы дистиллята и кубового остатка второй колонны следующие: дистиллят — $1,06 \cdot 10^{-3}$ моль/с, 6,4% (об.) CO_2 , 76,6% CH_4 , 17,0% N_2 ; кубовый остаток — $5,41 \cdot 10^{-3}$ моль/с, 0,1% (об.) CO_2 , 39,3% CH_4 , 60,6% N_2 .

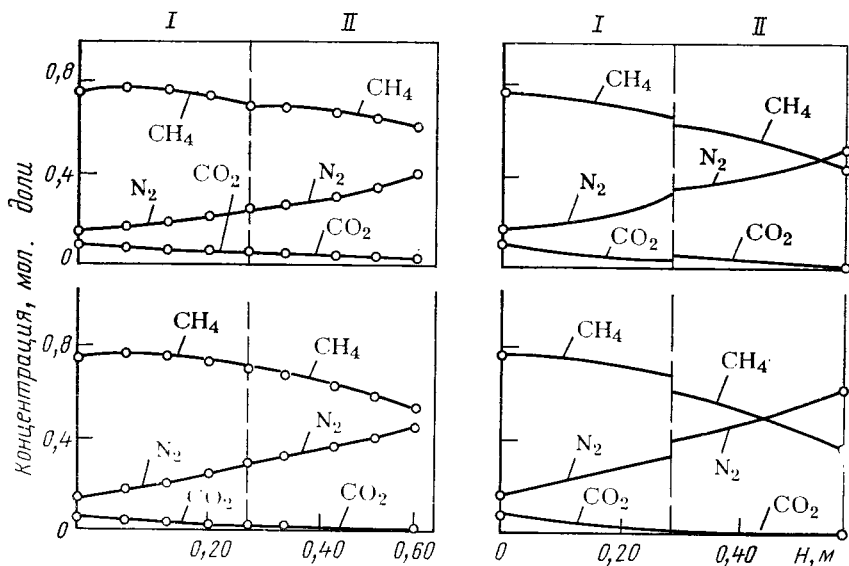


Рис. 6.19. Профили концентрации по высоте первой (а) и второй (б) колонн установки [27]:

сплошная линия — расчетные значения; точки — экспериментальные величины; слева — межтрубное пространство; справа — трубное пространство; I — укрепляющая часть колонны; II — исчерпывающая часть

Разделение многокомпонентных смесей можно производить, модифицируя обычную колонную установку. При этом возможно несколько вариантов организации процесса. По одному из них производят дополнительный отбор из той точки напорного пространства колонны, в которой достаточно высока концентрация промежуточного (по проницаемости) компонента газовой смеси. Отобранный поток направляют в дополнительный мембранный модуль (ДММ), получая в качестве пермеата высококонцентрированный промежуточный компонент (рис. 6.20).

По другому варианту компонент смеси с промежуточным значением проницаемости отбирается в виде сбросного потока ДММ, установленного в укрепляющей части колонны, причем схема позволяет получать высококонцентрированный промежуточный компонент без существенного снижения степени извлечения селективнопроникающего компонента.

По данным Г. А. Сулаберидзе, Н. И. Лагунцова и др., соотношения потоков в схемах «колонна с ДММ» выбирают, исходя из условия получения максимально возможных концентраций компонентов в соответствующих потоках отбора. Для смеси, состоящей из N компонентов, значение внешних потоков (q_p , $q_{p\text{доп}}$, q_r) можно определить из условий:

$$\frac{q_p}{q_f} = \sum_{i=1}^{i=j} y_{if} \quad \frac{q_{p\text{доп}}}{q_f} = \sum_{i=j+1}^{i=j+k} y_{if} \quad j, k < N, j+k < N, \quad (6.61)$$

Рис. 6.20. Мембранная колонна для разделения многокомпонентных смесей с отбором компонента, имеющего промежуточное значение проницаемости, из дополнительного мембранного модуля (ДММ) в исчерпывающей (а) или укрепляющей (б) части колонны

где j, k — число компонентов, выделяющихся в потоках q_p и $q_{p \text{ доп.}}$.

Расчет процесса разделения многокомпонентной газовой смеси в мембранной колонне с ДММ обычно проводят при заданных потоке питания и концентрации исходной смеси q_f и y_{if} ; коэффициентах деления потоков $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ и θ_4 ; давлениях в напорном (P_1) и дренажном (P_2) пространствах колонны (причем допускают, что для любого из модулей колонны эти давления постоянны); коэффициентах проницаемости компонентов смеси Λ_i .

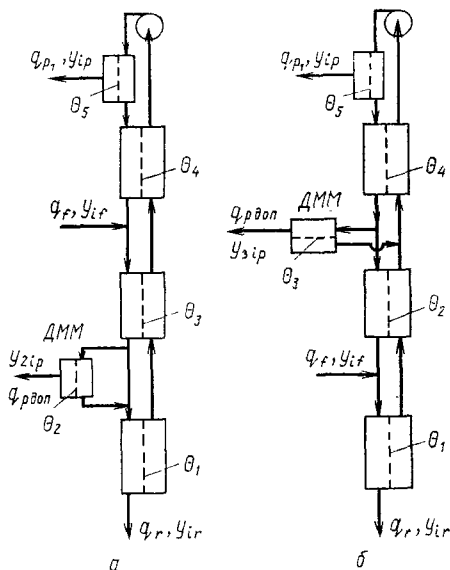
В результате расчетов необходимо определить значения как внешних ($q_p, q_{p \text{ доп.}}, q_r$), так и циркуляционных потоков, составы продуктов (дистиллята и кубового остатка), необходимые площади мембран в каждом модуле и в колонной установке в целом. Например, для схемы с дополнительным отбором ретанта с ДММ (рис. 5.20, б) после определения внешних потоков ($q_p, q_{p \text{ доп.}}, q_r$), решая уравнения (6.61) совместно с общим уравнением материального баланса по всей установке, находят циркуляционные потоки:

$$\begin{aligned} q_f^{(1)} &= q_r / (1 - \theta_1); & q_f^{(2)} &= [q_r / (1 - \theta_1) - q_f] / (1 - \theta_2); \\ q_f^{(3)} &= q_{p \text{ доп.}} / (1 - \theta_3); \\ q_f^{(4)} &= q_f^{(2)} + q_f^{(3)} / (1 - \theta_4); & q_r^{(4)} &= \frac{q_f^{(4)}}{(1 - \theta_4)(1 - \theta_5)}; \dots, \end{aligned} \quad (6.62)$$

где потоки на входе в напорное пространство соответствующих модулей обозначены индексом f с порядковым номером аппарата, на выходе из напорного пространства — индексом r ; потоки пермеата — индексом p .

Остальные потоки в мембранной колонне можно определить, составив дополнительные уравнения балансов, подобные (6.62).

Сечение потока в пятом модуле (θ_5) определяют из соотно-



$$\theta_5 = \left(1 + \frac{q_{p \text{ доп}}/(1-\theta_5) + [q_r/(1-\theta_1) - q_f]/(1-\theta_2)}{(1-\theta_4)q_p} \right)^{-1}$$

Поскольку поток на входе в напорный канал первого модуля ($q_f^{(1)}$) больше, чем производительность колонны по исходной смеси (q_f), т. е. $q_r(1-\theta_1) > q_f$, то значение коэффициента θ_1 будет определяться в интервале $1 - q_r/q_f < \theta_1 < 1$. Остальные коэффициенты деления потоков могут принимать любые значения в интервале от нуля до единицы.

Расчет составов внешних потоков и необходимых площадей мембран в модулях и колонне проводят на основании уравнений материальных балансов по соответствующим компонентам газовой смеси:

$$\begin{aligned} y_{ip}^{(4)} &= (q_f^{(4)}y_{if}^{(4)} + q_i y_{if} - q_r y_{ir} - q_{p \text{ доп}} y_{ip}^{(3)})/q_r^{(4)}; \\ y_{ip}^{(3)} &= (q_f^{(3)}y_{ir}^{(4)} - q_{p \text{ доп}} y_{ip}^{(3)})/(q_f^{(3)} - q_{p \text{ доп}}); \\ y_{ip}^{(2)} &= (q_f^{(2)}y_{ir}^{(4)} + q_i y_{if} - q_r y_{ir})/(q_f^{(2)} + q_i - q_r); \\ y_{if}^{(1)} &= [q_f y_{if} + (1-\theta_2)q_f^{(2)}y_{ir}^{(2)}]/q_f^{(1)}; \\ y_{ip}^{(1)} &= (q_f^{(1)}y_{if}^{(1)} - q_r y_{ir})/(q_f^{(1)} - q_r), \quad i = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (6.63)$$

где

$$\begin{aligned} y_{if}^{(4)} &= f(\theta_5, y_{ir}^{(4)}), & y_{ir}^{(4)} &= f(\theta_4, y_{if}^{(4)}); \\ y_{ip}^{(3)} &= f(\theta_3, y_{ir}^{(4)}), & y_{ir}^{(2)} &= f(\theta_2, y_{ir}^{(4)}); \\ y_{ir} &= f(\theta_1, y_{if}^{(1)}), & i &= 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Вид функций в системе уравнений (6.64) определяется структурой и организацией движения потоков в напорном и дренажном пространствах модулей (см. гл. 5).

Анализ работы мембранной колонны с ДММ, проведенный Г. А. Сулаберидзе, Н. И. Лагунцовым и др., при разделении реальной трехкомпонентной смеси $\text{CO}_2\text{—CO—O}_2$ (мембраны — полые волокна из поли-4-мстилпентена-1) показал, что концентрация промежуточного компонента при соответствующем подборе коэффициентов деления потоков превышает предельно достижимую концентрацию этого компонента в обычной мембранной колонне ($\sim 0,67$). При этом увеличиваются и концентрации селективно- и труднопроникающего компонентов в дистилляте и кубовом остатке колонной установки.

6.4. СРАВНЕНИЕ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ УСТАНОВКИ С РЕЦИРКУЛЯЦИЕЙ И МЕМБРАННОЙ КОЛОННЫ

Очевидным преимуществом мембранной колонны перед многоступенчатыми (каскадными) установками является возможность значительного сокращения капитальных затрат на стадии компримирования: вместо нескольких межступенчатых компрессоров в мембранной колонне устанавливают один компрессор-дефлегматор. Кроме того, сильно упрощаются аппара-

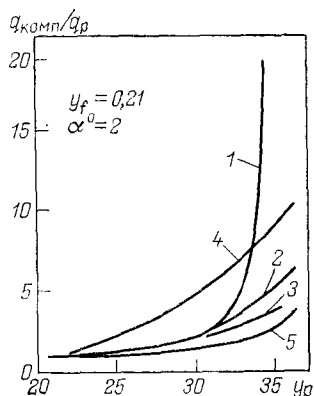
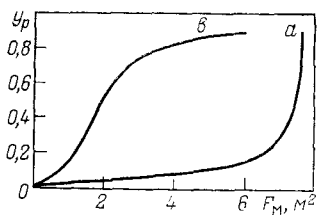


Рис. 6.21. Зависимость концентрации кислорода в пермеате от мембранной поверхности:

а — для многоступенчатой установки; б — для колонного аппарата

Рис. 6.22. Зависимость отношения нагрузки компрессора к производительности по пермеату $q_{\text{компл}}/q_p$ от концентрации O_2 в пермеате:

1 — мембранная ступень каскада (без рецикла); 2 — мембранная ступень каскада с рециклом части пермеата; 3 — двухстадийная установка с рециркуляцией; 4 — мембранная колонна (укрепляющая часть); 5 — мембранная колонна с ДММ (укрепляющая часть)

турное оформление, схема автоматического контроля и регулирования процесса (особенно по сравнению с идеальными каскадами, с их жесткими требованиями по концентрациям целевого компонента в межступенчатых точках смешения и т. д.). Следствием этого является высокая надежность принципа мембранной колонны, и вопрос внедрения данного способа организации процесса в промышленную практику представляется делом недалекого будущего. В то же время осуществление процесса разделения газов в каскадах позволяет разделить газовую смесь практически нацело (см. разделение изотопов в гл. 8), и в этом несомненное преимущество многоступенчатых установок с рециркуляцией.

Детальное технико-экономическое сравнение двух способов мембранного процесса разделения провел У. Вернер с сотр. на примере обогащения воздуха кислородом [31—33]. Проведенный ими на основании экспериментальных данных (мембранная колонна высотой 14,4 м на основе полых волокон диаметром 2 мм суммарной поверхностью мембран 2,5 м²) и теоретических расчетов анализ показал, что применение принципа мембранной ректификации позволяет, кроме всего прочего, экономить и на поверхности мембран в установках (по сравнению с многоступенчатыми установками с рециркуляцией). Причем разделение мембран в колонных аппаратах выгодно проводить вплоть до относительно высоких концентраций целевого продукта (кислорода) в пермеате (рис. 6.21).

Сравнивая профили концентраций в каскаде и мембранной колонне, можно оптимизировать процесс разделения совмещением двух этих методов в одной комбинированной установке. Частным случаем такой комбинированной схемы является мембранная колонна с дополнительным мембранным элементом (см. рис. 6.17).

Авторы [33] сравнили пять вариантов организации процесса разделения газов на примере получения обогащенного кислородом потока с помощью мембран из силиконового каучука ($\alpha^0=2$): 1) мембранную ступень каскада (без рецикла); 2) мембранную ступень каскада с рециклом части пермеата; 3) двухстадийную установку с рециркуляцией; 4) мембранную колонну (укрепляющая часть); 5) то же, но с ДММ.

Критерием оптимизации вариантов служило отношение нагрузки компрессора к производительности по потоку пермеата ($q_{\text{комп}}/q_p$), характеризующее удельные энергозатраты на процесс разделения. Результаты расчетов, проведенных из допущения бесконечно большого соотношения давлений в напорном и дренажном каналах, представлены на рис. 6.22.

Разумеется, чем меньше отношение $q_{\text{комп}}/q_p$, тем экономичнее процесс, и в этом отношении вариант мембранной колонны с ДММ представляется наиболее целесообразным. Однако при сравнении вариантов организации процесса с помощью высоко-селективных мембран ($\alpha^0=40$) положение существенно изменилось. Оказалось [33], что в этом случае наиболее эффективно осуществление процесса разделения в многоступенчатой (каскадной) установке.

Следует отметить, однако, что выбор схемы процесса мембранного разделения газов определяется, в первую очередь, конкретными условиями производства, видом и характеристиками промышленно выпускаемых мембран, оборудования, индексом цен и многими другими технико-экономическими факторами.

ГЛАВА 7

ЭНЕРГЕТИКА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

7.1. ИДЕАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Анализ энергетической эффективности мембранной разделительной системы предполагает как интегральную оценку энергетических затрат на реализацию процесса в целом, так и изучение распределения этих затрат по отдельным стадиям технологического процесса с целью его оптимизации. Для решения этой задачи необходимо установить зависимость критерия энергетической эффективности от проницаемости и селективности мембран, термодинамических и гидродинамических параметров газовых потоков в мембранном модуле и других конструктивных и эксплуатационных характеристик. Анализ сложной мембранной установки включает выявление связи между интегральными энергетическими затратами на разделение газовой смеси и различными вариантами организации газовых потоков. В лю-

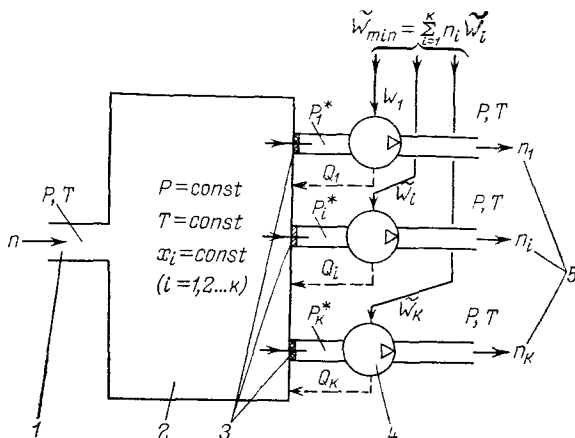


Рис. 7.1. Идеальное устройство для полного разделения газовой смеси:

1 — ввод исходной смеси; 2 — камера исходной смеси; 3 — идеальные полупроницаемые мембраны; 4 — изотермический идеальный компрессор; 5 — выход продуктов разделения; Q_i , w_i — соответственно теплота и внешняя работа обратимого процесса сжатия; i — компонент; n , n_i — число молей исходной смеси и чистых продуктов

бом случае для достижения этих целей необходимо располагать энергетическими показателями эталонного процесса разделения, поскольку степень совершенства определяется сопоставлением характеристик реального и эталонного процессов. Очевидно, в качестве эталона целесообразно взять идеальный процесс разделения газовой смеси, в котором все физико-химические превращения термодинамически обратимы и сопровождаются минимальной затратой работы.

Как известно, любые процессы разделения не могут протекать самопроизвольно и должны, в соответствии со вторым началом термодинамики, сопровождаться затратой работы извне. В идеальных процессах величина этих затрат определяется только состояниями исходной смеси и продуктов разделения, в реальных процессах непременно возникают дополнительные затраты работы, связанные с необратимостью физико-химических превращений и зависящие от способа их реализации, т. е. от ряда внутренних характеристик процесса. В настоящем разделе приведены соотношения для расчета энергетических затрат в эталонном процессе на основе понятий минимальной работы и эксергии экстракции компонента или фракции из смеси газов.

7.1.1. Минимальная работа

Рассмотрим идеальную модель разделения газовой смеси и определим величину минимальной работы. Схема такого обратимого устройства для полного разделения газовой смеси из k компонентов показана на рис. 7.1. Принцип разделения осно-

ван на использовании гипотетических полупроницаемых мембран, обладающих двумя важными свойствами — идеальной селективностью и термодинамической обратимостью проникания компонента смеси. Первое означает, что мембрана проницаема только для одного компонента, второе указывает, что процесс внутри мембраны не сопровождается какими-либо диссипативными эффектами.

Условия равновесия включают равенство температур и химических потенциалов в газовых фазах, разделенных полупроницаемой мембраной

$$T = T^* \quad \text{и} \quad \mu_i(T, P, x_1, \dots, x_k) = \mu_{0i}(T, p_i^*) \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (7.1)$$

Здесь и далее верхний индекс * означает равновесное состояние чистого компонента за мембраной. Величину p_i^* принято называть мембранным парциальным давлением [1], причем для газовых смесей, подчиняющихся закону Гиббса — Дальтона, имеем:

$$P = \sum_i p_i^* \quad \text{и} \quad p_i^* = P x_i \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (7.2)$$

Другие термодинамические параметры смеси также могут быть выражены через мембранные молярные характеристики, в частности для энтропии, энтальпии и функции Гиббса верны (при соблюдении закона Гиббса — Дальтона) следующие соотношения:

$$\begin{aligned} S(T, P, n_1, \dots, n_k) &= \sum_i n_i \tilde{S}_{0i}(T, p_i^*); \\ \tilde{S}(T, P, x_1, \dots, x_k) &= \sum_i x_i \tilde{S}_{0i}(T, p_i^*); \\ H(T, P, n_1, \dots, n_k) &= \sum_i n_i \tilde{H}_{0i}(T, p_i^*); \\ \tilde{H}(T, P, x_1, \dots, x_k) &= \sum_i x_i \tilde{H}_{0i}(T, p_i^*); \\ G(T, P, n_1, \dots, n_k) &= \sum_i \tilde{G}_{0i}(T, p_i^*); \\ \tilde{G}(T, P, x_1, \dots, x_k) &= \sum_i x_i \tilde{G}_{0i}(T, p_i^*) \quad (i = 1, 2, \dots, k), \end{aligned} \quad (7.3)$$

где n_i и x_i — число молей и молярная доля компонента в смеси; $S(T, P, n_1, \dots, n_k)$, $\tilde{S}(T, P, x_1, \dots, x_k)$, $\tilde{S}_{0i}(T, p_i^*)$; $H(T, P, n_1, \dots, n_k)$, $\tilde{H}(T, P, x_1, \dots, x_k)$, $\tilde{H}_{0i}(T, p_i^*)$; $G(T, P, n_1, \dots, n_k)$, $\tilde{G}(T, P, x_1, \dots, x_k)$, $\tilde{G}_{0i}(T, p_i^*)$ — соответственно полные, молярные и молярные мембранные энтропия, энтальпия и функция Гиббса.

В более общем случае, когда закон Гиббса — Дальтона некорректен, для расчета параметров смеси используют парциальные молярные величины, однако шестое соотношение (7.3) остается в силе для любой смеси, поскольку понятия химиче-

ского потенциала, мембранной молярной и парциальной молярной функции Гиббса тождественны:

$$\mu_i(T, P, x_1, \dots, x_k) = \tilde{G}_{oi}(T, p_i^*) = \tilde{H}_{oi}(T, p_i^*) - T\tilde{S}_{oi}(T, p_i^*). \quad (7.4)$$

Рассмотрим процессы в идеальном разделительном устройстве. Исходная газовая смесь компонентов с параметрами T и P поступает в разделительную камеру достаточно большой емкости — это условие позволит считать параметры смеси неизменными в процессе разделения, а саму газовую смесь в камере рассматривать как внешнюю среду. Проницание компонентов через идеальные полупроницаемые мембраны не требует, согласно второму свойству, затрат работы, чистый компонент за мембраной находится в состоянии равновесия с газовой смесью, т. е. характеризуется значениями мембранных молярных величин p_i^* , $T^*=T$, $\tilde{S}_{oi}(T, p_i^*)$, $\tilde{H}_{oi}(T, p_i^*)$ и $\mu_{oi}(T, p_i^*)$.

Для получения чистых продуктов при параметрах исходной смеси необходимо повысить давление каждого проникшего потока от p_i^* до P в обратимом изотермическом компрессоре. Теплота процесса сжатия отводится в окружающую среду (в данном случае к исходной газовой смеси), а необходимая работа подводится извне. Очевидно, сумма работ, затраченных на изотермическое сжатие проникших потоков чистых газов от их мембранного парциального давления до исходного давления P , определит минимальную работу полного разделения смеси. Используя термодинамическое тождество

$$TdS = dH - VdP \quad (7.5)$$

и определение затраченной извне работы обратимого процесса как

$$W_{1,2}^{\text{обп}} = \int_1^2 VdP \quad (7.6)$$

(здесь 1 и 2 — начальное и конечное состояния системы), получим выражения для минимальной работы полного разделения 1 моля исходной смеси:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{\min} = & - \sum_i x_i \{ \tilde{H}_{oi}(T, P) - \tilde{H}_{oi}(T, p_i^*) - \\ & - T[\tilde{S}_{oi}(T, P) - \tilde{S}_{oi}(T, p_i^*)] \}, \quad i = 1, 2, \dots, k. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Минимальная работа полного разделения смеси идеальных газов пропорциональна энтропии смешения:

$$\tilde{W}_{\min} = -T[\tilde{S}(T, P, x_1, \dots, x_k) - \sum_i x_i \tilde{S}_{oi}(T, P)]. \quad (7.8)$$

Это следует из соотношений (7.3) и условия $\tilde{H}_{oi}(T, P) - \tilde{H}_{oi}(T, p_i^*) = 0$, поскольку энтальпия идеальных газов не за-

висит от давления. Выражение (7.8) можно записать иначе, используя уравнения (7.1), (7.3) и (7.4):

$$\tilde{W}_{\min} = - \sum_i x_i [\mu_{0i}(T, P) - \mu_{0i}(T, p_i^*)], \quad (7.9)$$

$$\tilde{W}'_{\min} = - [\sum_i x_i \mu_{0i}(T, P) - \tilde{G}(T, P, x_1, \dots, x_k)].$$

Последнее уравнение трактует минимальную работу полного разделения как разность изобарно-изотермических потенциалов смеси и продуктов разделения. Эта величина отрицательна, что соответствует затратам работы извне. Уравнения (7.7) — (7.9) для практических расчетов целесообразно преобразовать, используя известные соотношения для изменения энтропии в изотермическом процессе и уравнения для химического потенциала (2.2) и (3.2). Тогда получим:

для смеси идеальных газов

$$\tilde{W}_{\min} = -RT \sum_i x_i \ln x_i^{-1}$$

или

$$\tilde{W}_{\min} = -RT \sum_i x_i \ln (P/p_i^*); \quad (7.10)$$

для смеси неидеальных газов

$$\tilde{W}_{\min} = -RT \sum_i x_i \ln [\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_k) x_i]^{-1}, \quad (7.11)$$

где $\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_k)$ — коэффициент активности компонента в разделяемой смеси. Иногда удобнее представить минимальную работу полного разделения неидеальной газовой смеси через энтальпию и энтропию смешения в форме соотношения, следующего из (7.9):

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{\min} = & [\tilde{H}(T, P, x_1, \dots, x_k) - \sum_i x_i \tilde{H}_{0i}(T, P)] - \\ & - T [\tilde{S}(T, P, x_1, \dots, x_k) - \sum_i x_i \tilde{S}_{0i}(T, P)]. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Минимальная работа полного извлечения одного компонента в расчете на моль определится как затраченная работа обратимого изотермического сжатия этого вещества от его мембранного парциального давления до давления смеси. Необходимые расчетные соотношения можно получить из уравнений (7.7), (7.9) — (7.11):

$$\begin{aligned} \tilde{W}_i = & - \{ \tilde{H}_{0i}(T, P) - \tilde{H}_{0i}(T, p_i^*) - T [\tilde{S}_{0i}(T, P) - \tilde{S}_{0i}(T, p_i^*)] \}, \\ \tilde{W}_i = & - [\mu_{0i}(T, P) - \mu_{0i}(T, p_i^*)], \\ \tilde{W}_i = & -RT \ln [\gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_k) x_i]^{-1}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

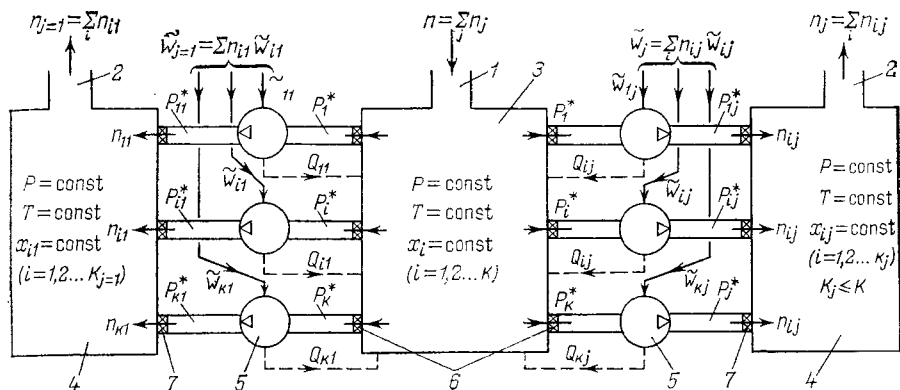


Рис. 7.2. Идеальное устройство для разделения смеси на фракции:

1 — ввод исходной смеси; 2 — выход продуктов разделения (фракций); 3 — камера исходной смеси; 4 — камеры продуктов разделения; 5 — изотермический идеальный компрессор; 6 — идеальные полупроницаемые мембраны, выделяющие из исходной смеси чистые компоненты; 7 — идеальные полупроницаемые мембраны для обратимого смешения чистых компонентов и образования фракций; Q_{ij} , W_{ij} — соответственно теплота и внешняя работа обратимого процесса сжатия i -го компонента; \tilde{W}_j — минимальная работа извлечения j -й фракции; n , n_j , n_{ij} — число молей соответственно исходной смеси, j -й фракции и i -го компонента в j -й фракции

Для идеальных газов эти соотношения упрощаются:

$$\tilde{W}_i = -RT \ln(x_i)^{-1} = -RT \ln(p_i/p_i^*). \quad (7.14)$$

Рассмотрим идеальный процесс разделения исходной смеси на фракции. На рис. 7.2 показана схема идеального устройства для разделения смеси на фракции, включающие соответственно k_j компонентов ($k_j < k$). В отличие от схемы полного разделения, полупроницаемые мембраны установлены на входе в приемные камеры и обеспечивают обратимое смешение компонентов фракции. Температура во всех элементах системы одинакова. Давления в камерах также одинаковы и равны давлению исходной смеси. Мембранные парциальные давления p_i^* и p_{ij}^* соответствуют условиям мембранного равновесия чистого вещества и смесей в соответствующих камерах, затраченная извне минимальная работа разделения n молей исходной смеси на фракции с числом молей n_j определится как сумма затраченных работ обратимого изотермического сжатия чистых газов от их мембранных парциальных давлений p_i^* , соответствующих равновесию с исходной смесью, до аналогичных характеристик p_{ij}^* , равновесных газовым фазам фракций. Для одного моля исходной смеси минимальная работа разделения на фракции определится суммой

$$\tilde{W}_{\min} = \sum_j (n_j/n) \tilde{W}_j, \quad (7.15)$$

где \tilde{W}_j — минимальная работа извлечения одного моля фракции из исходной смеси. Величины \tilde{W}_j определяют по уравнению

ям, которые можно получить из (7.7), (7.9), (7.11) и (7.12) для смесей неидеальных газов и (7.10) для идеальных газов. При этом необходимо вместо x_i использовать мольные доли компонентов в соответствующей фракции x_{ij} ; вместо энтальпии, энтропии, химического потенциала чистых газов при T и P использовать аналогичные параметры при T и p_{ij}^* , т. е. при условиях мембранного равновесия с фракцией.

Расчетные соотношения для \tilde{W}_j имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\tilde{W}_j &= - \sum_i x_{ij} \{ \tilde{H}_{oi}(T, p_{ij}^*) - \tilde{H}_{oi}(T, p_i^*) - T [\tilde{S}_{oi}(T, p_{ij}^*) - \tilde{S}_{oi}(T, p_i^*)] \}, \\ \tilde{W}_j &= - \sum_i x_{ij} [\mu_{oi}(T, p_{ij}^*) - \mu_{oi}(T, p_i^*)],\end{aligned}\quad (7.16)$$

$$\tilde{W}_j = -RT \sum_i x_{ij} \ln(p_{ij}^*/p_i^*) = -RT \sum_i x_{ij} \ln(x_{ij}/x_i). \quad (7.17)$$

Уравнения (7.16) пригодны для любых газовых смесей, уравнение (7.17) — только для идеальных газов.

Если продукты разделения в виде чистых газов или фракций выводятся при давлениях, отличных от давления исходной смеси, т. е. $p_j \neq P$, необходимо учесть дополнительные затраты работы $\tilde{W}_{из}(P \rightarrow p_j)$ в обратимом изотермическом процессе сжатия этих газов от P до p_j :

$$\tilde{W}_j(p_j) = \tilde{W}_j(P) + \tilde{W}_{из}(P \rightarrow p_j). \quad (7.18)$$

Для идеальных газов получим:

$$\tilde{W}_j(p_j) = \tilde{W}_j(P) - RT \ln(p_j/P). \quad (7.19)$$

На рис. 7.3 приведена зависимость минимальной работы разделения бинарной идеальноегазовой смеси от ее состава. Там показано определение \tilde{W}_{\min} при разделении смеси с мольной долей x_0 на две фракции, состав которых определяется x_A и x_B .

7.1.2. Эксергия экстракции

При анализе процессов разделения в условиях стационарного потока часто используют понятие эксергии экстракции отдельного компонента или фракции из исходной смеси [1].

Напомним, что эксергией называют часть энергии системы, способную к превращению в полезную работу при обратимом переходе в состояние равновесия с окружающей средой, которое определяется равенством всех интенсивных параметров, характеризующих систему и внешнюю среду:

$$T_0 = T_{ср}, \quad P_0 = P_{ср} \quad \text{и} \quad \mu_{oi}(T_0, p_{oi}^*) = \mu_{oi}(T_{ср}, p_{iср}^*) \quad (i = 1, 2, \dots, k). \quad (7.20)$$

Поскольку максимальная полученная или минимальная затраченная полезная работа такого процесса при фиксированных

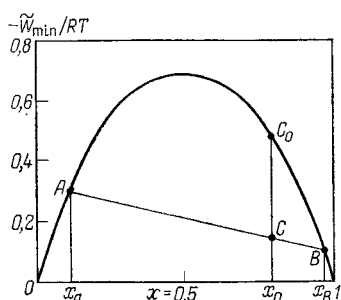


Рис. 7.3. Минимальная работа разделения бинарной идеальной газовой смеси:

x_0 , x_A , x_B — составы исходной смеси и продуктов разделения; ординаты точек C , A , B характеризуют минимальную работу полного разделения исходной смеси и фракции; отрезок CC_0 пропорционален минимальной работе разделения исходной смеси на фракции A и B

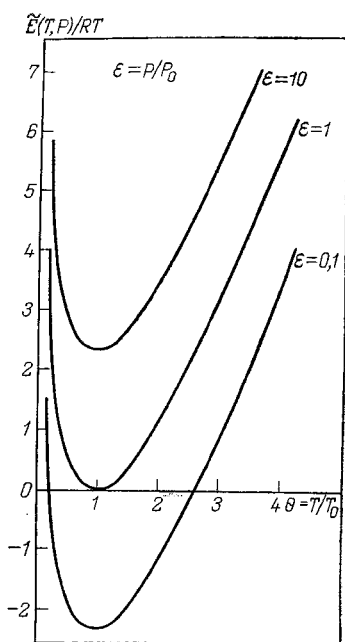


Рис. 7.4. Эксергия энтальпии совершенного идеального газа ($k^0=1,4$): состояние $\theta=1$ и $\epsilon=1$ — начало отсчета эксергии энтальпии [1]

параметрах внешней среды определяется однозначно, эксергию можно считать функцией состояния системы. В отличие от изобарно-изотермического потенциала G , аналитические выражения для эксергии E обязательно включают параметры внешней среды.

Молярная эксергия газовой смеси как функция состояния определяется соотношением:

$$\begin{aligned} \tilde{E}(T, P, x_1, \dots, x_k) = & \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial T} \right)_{P, x_i} dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial P} \right)_{T, x_i} dP + \\ & + \sum_i \int_{x_{i0}}^{x_i} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial x_i} \right)_{P, T, x_j} dx_i. \quad (i=1, 2, \dots, k; j \neq i). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Первые два члена уравнения (7.21) определяют часть эксергии, связанную с отличием термических параметров исходного состояния смеси от P_0 и T_0 ; эту составляющую эксергии можно назвать физической эксергией или, в условиях стационарного потока, — эксергией энтальпии (по аналогии с термином свободная энтальпия для функции Гиббса). Для расчета эксергии

энтальпии смеси постоянного состава можно использовать уравнения (7.5) и (7.6), полагая, по определению эксергии, что

$$\tilde{E}(T_1, P_1) = \tilde{W}_{1 \rightarrow 0} = \int_1^0 -VdP. \quad (7.22)$$

Расчетное соотношение для эксергии энтальпии вещества постоянного состава может быть выражено через энтальпию и энтропию

$$\tilde{E}(T, P) = \tilde{H}(T, P) - \tilde{H}(T_0, P_0) - T_0 [\tilde{S}(T, P) - \tilde{S}(T_0, P_0)]. \quad (7.23)$$

Для идеального газа при $T = T_{\text{ср}}$ эксергия энтальпии является функцией давления:

$$\tilde{E}(T, P) = RT \ln(P/P_0). \quad (7.24)$$

Методы расчета энтальпии, энтропии и функции Гиббса для смесей неидеальных газов изложены в [2], для идеального газа с постоянной теплоемкостью ($c_p^0 = \text{const}$) уравнение (7.23) можно упростить и преобразовать к безразмерному виду [1]:

$$\tilde{E}^0(T, P)/(RT_0) = [k^0/(k^0 - 1)](\theta - 1 - \ln \theta) + \ln \varepsilon, \quad (7.25)$$

где $\theta = T/T_0$ и $\varepsilon = P/P_0$ — безразмерные значения соответственно температуры и давления; $k^0 = c_p^0/c_v^0$ — показатель изоэнтропы, для совершенного идеального газа однозначно определяемый числом степеней свободы молекулы газа.

Рис. 7.4 дает представление об изменении эксергии энтальпии идеального газа постоянного состава и постоянной теплоемкости при различных P и T . Видно, что эксергия при $P > P_0$ и любой температуре $T \leq T_0$ всегда положительна, т. е. газ в этих состояниях располагает запасом возможной полезной работы. Это относится и к области $T < T_0$, где безразмерная энтальпия отрицательна. Отрицательные значения эксергии энтальпии возможны только при давлениях ниже давления внешней среды $P < P_0$ — это соответствует затратам работы извне для извлечения газа во внешнюю среду.

Вернемся к анализу уравнения (7.21), третий член которого определяет часть эксергии, обусловленной отличием химического состава смеси от равновесного с внешней средой (x_{i0}). Частная производная $(\partial \tilde{E}/\partial x_i)_{P, T, x_j}$ при $j \neq i$ представляет парциальную молярную эксергию компонента в смеси данного состава при P и T . Связь парциальной эксергии компонента с парциальной энтальпией и химическим потенциалом определяется соотношением:

$$\begin{aligned} \bar{E}_i(T, P, x_1, \dots, x_k) &= (1 - T_0/T) \bar{H}_i(T, P, x_1, \dots, x_k) + \\ &+ [T_0 \mu_i(P, T, x_1, \dots, x_k)/T - \mu_i(P_0, T_0, x_{1,0}, \dots, x_{k,0})]. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Химический потенциал, как известно, имеет смысл работы, необходимой для изменения состава смеси на 1 моль компонента при постоянных значениях P и T , парциальная энтальпия

характеризует энергию, подведенную или отведенную при таком же изменении состава смеси. Первый член правой части уравнения (7.26) представляет работу, которая может быть получена за счет этого количества энергии, поскольку температурный множитель $(1 - T_0/T)$ равен термическому к.п.д. цикла Карно. Второй член уравнения определяет работу, затраченную на перемещение 1 моля компонента из внешней среды в смесь заданного состава. Тогда сумма этих величин определяет максимальную полезную работу в процессе изменения состава смеси на 1 моль компонента, извлеченного из внешней среды, что соответствует определению эксергии.

С учетом сказанного, третий член уравнения (7.21), представляющий разность эксергий смесей заданного состава и состава, соответствующего химическому равновесию с внешней средой, можно представить в виде

$$\sum_i \int_{x_{i,0}}^{x_i} \bar{E}_i(T, P, x_i, \dots, x_k) dx_i = \tilde{E}(T, P, x_1, \dots, x_k) - \tilde{E}(T, P, x_{1,0}, \dots, x_{k,0}). \quad (7.27)$$

Эту величину принято называть эксергией экстракции [1], которая определяет затраты работы на извлечение 1 моля смеси заданного состава из внешней среды при P и T .

Используя уравнения (7.26) и (7.27), можно получить расчетные соотношения для эксергии экстракции, в частности, при $T = T_0$ и $P = P_0$ имеем:

$$\begin{aligned} E^*(T_0, P_0, x_1, \dots, x_k) &= \sum_i \int_{x_{i,0}}^{x_i} [\mu_i(P_0, T_0, x_1, \dots, x_k) - \\ &- \mu_i(P_0, T_0, x_{1,0}, \dots, x_{k,0})] dx_i. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Далее, подставляя выражения для химического потенциала как функции состава или активности (2.2), получим для эксергии экстракции смеси:

$$\tilde{E}^*(T_0, P_0, x_1, \dots, x_k) = RT_0 \sum_i \int_{x_{i,0}}^{x_i} \left[\ln \frac{\gamma_i(P_0, T_0, x_1, \dots, x_k) x_i}{\gamma_i(P_0, T_0, x_{1,0}, \dots, x_{k,0}) x_{i,0}} \right] \cdot dx_i \quad (7.29)$$

или

$$\tilde{E}^*(T_0, P_0, x_1, \dots, x_k) = RT_0 \sum_i x_i \ln \frac{x_i}{x_{i,0}}, \quad (7.30)$$

причем последнее уравнение пригодно только для идеальных смесей.

Полная эксергия смеси при произвольных значениях P и T находится как сумма эксергии энтальпии смеси постоянного

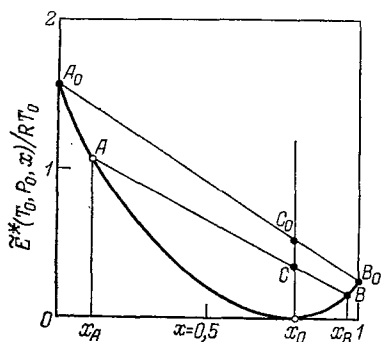


Рис. 7.5. Эксергия экстракции бинарной идеальной газовой смеси:

состояние T_0 , P_0 , X_0 — начало отсчета эксергии экстракции; ординаты точек A_0 , B_0 , A , B — эксергии экстракции чистых компонентов и фракций A и B ; ординаты точек C_0 , C пропорциональны минимальной работе разделения исходной смеси на чистые продукты и фракции A и B

состава, эксергии экстракции и некоторой постоянной отсчета эксергий:

$$\begin{aligned} \tilde{E}(T, P, x_1, \dots, x_k) &= \tilde{E}(T, P) + \tilde{E}^*(T_0, P_0, x_1, \dots, x_k) + \\ &+ \tilde{E}(T_0, P_0, x_{1,0}, \dots, x_{k,0}). \end{aligned} \quad (7.31)$$

Расчет постоянной отсчета предельно прост, если все компоненты смеси имеются в универсальной внешней среде — атмосферном воздухе, в этом случае $\tilde{E}(T_0, P_0, x_{1,0}, \dots, x_{k,0}) = 0$. Если некоторые компоненты смеси не содержатся в атмосфере, необходимо использовать метод Я. Шаргута, позволяющий рассчитать эксергии этих веществ по реакции отсчета, в результате которой образуется вещество, достаточно распространенное в атмосфере [3, 4]. Наиболее часто используют реакции горения с образованием воды и диоксида углерода. Следует заметить, что столь детальное определение постоянной отсчета эксергий имеет смысл при термодинамическом анализе сложных систем, включающих несколько технологических установок различного назначения, в том числе химические реакторы, где возникают новые вещества.

При анализе газоразделительных установок в качестве внешней среды можно условно принять исходную газовую смесь с параметрами T_0 , P_0 и составом $x_{i,0}$. В этом случае константа отсчета и эксергия исходной смеси принимается равной нулю, а эксергии продуктов разделения определяются как сумма эксергии энтальпии и эксергии экстракции продуктов разделения, отсчитанные от параметров, равновесных исходной газовой смеси.

На рис. 7.5 показана зависимость эксергии экстракции бинарной идеальной газовой смеси от ее состава, начало отсчета соответствует составу x_0 .

Минимальные работы извлечения чистых веществ \tilde{W}_i или фракций \tilde{W}_j , вычисляемые по уравнениям разд. 7.1.1, могут определяться также как эксергии продуктов разделения, взятые с обратным знаком:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_i &= -\tilde{E}_i(T, P), \\ \tilde{W}_j &= -\tilde{E}_j(T, P, x_{1j}, \dots, x_{kj}). \end{aligned} \quad (7.32)$$

Минимальная работа разделения 1 моля исходной смеси определится как сумма эксергий продуктов разделения

$$\dot{W}_{\min} = - \sum_j n_j \tilde{E}_j(T, P, x_{1j}, \dots, x_{kj}) / \eta. \quad (7.33)$$

Таким образом, расчет затрат работы на разделение смеси в идеальном процессе сводится к вычислению эксергий продуктов разделения, при этом для отсчета эксергий удобно принять параметры, равновесные исходной газовой смеси. Затраты работы в реальном процессе разделения значительно выше, что вызвано необратимостью всех процессов в мембранном газоразделительном устройстве. Анализ этих потерь посвящен следующий раздел главы 7.

7.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ В МЕМБРАННОМ МОДУЛЕ

Энергетическое совершенство процессов в этом основном элементе во многом определяет эксплуатационные затраты и экономическую эффективность технологической системы разделения в целом. Проведем анализ в следующей последовательности: вначале введем понятие эксергетического к. п. д. как меры термодинамического совершенства процесса и далее используем это представление для анализа селективного проницания газов через мембрану и оценки потерь от необратимости в напорных и дренажных каналах и в мембранном модуле в целом.

7.2.1. Эксергетический к. п. д.

Термодинамическое совершенство реального технологического процесса разделения можно оценить, сравнивая затраты работы в идеальном и реальном разделительном устройствах:

$$\eta = \dot{W}_{\min} / \dot{W} \quad (7.34)$$

или в форме эксергетического к. п. д.

$$\eta = (\dot{E}_{\text{вых}} - \dot{E}_{\text{тр}}) / (\dot{E}_{\text{вх}} - \dot{E}_{\text{тр}}), \quad (7.35)$$

где $\dot{E}_{\text{вх}}$ и $\dot{E}_{\text{вых}}$ — потоки эксергии, вводимые и выводимые через контрольную поверхность, ограничивающую разделительное устройство; $\dot{E}_{\text{тр}}$ — транзитная часть эксергии, следующая через контрольный объем исследуемого объекта без изменения. Выбор величины $\dot{E}_{\text{тр}}$ достаточно условен и будет обсуждаться далее.

Потоки вводимой и выводимой эксергии связаны балансовым соотношением

$$\dot{E}_{\text{вх}} = \dot{E}_{\text{вых}} + \sum_n \dot{D}_n, \quad (7.36)$$

где $\sum_n \dot{D}_n$ — сумма потерь эксергии во всех n стадиях сложного процесса.

Потери эксергии обычно подразделяют на внутренние, связанные с производством энтропии в контрольном объеме за счет необратимости процессов, и внешние, которые определяются эксергиями массовых и тепловых потоков, полезно не используемых вне контрольного объема (например, сбросного потока). Эксергетический к.п.д. можно, используя уравнение (7.36), представить как функцию потерь в отдельных стадиях процесса

$$\eta = 1 - \sum_n \dot{D}_n / (\dot{E}^{\text{вх}} - \dot{E}^{\text{тр}}) \quad (7.37)$$

или в безразмерной форме

$$\eta = 1 - \sum_n (1 - \eta_n) y_n. \quad (7.38)$$

Величины $y_n = \dot{E}_n / (\dot{E}^{\text{вх}} - \dot{E}^{\text{тр}})$ и $(1 - \eta_n) = \dot{D}_n / \dot{E}_n$ характеризуют соответственно долю вводимой эксергии и коэффициент потерь в отдельной подсистеме. Если представить y_n и η_n как функции параметров, появляется возможность анализа и оптимизации технологического режима в целом.

Расчет внутренних потерь эксергии основан на использовании уравнения

$$\dot{D}_n = T_0 \dot{S}_n^{\text{необр}}, \quad (7.39)$$

где $\dot{S}_n^{\text{необр}}$ — поток энтропии, произведенной в n -подсистеме за счет необратимости протекающих в ней процессов.

Расчет потока произведенной энтропии сводится к интегрированию локального производства энтропии $\dot{S}_v^{\text{необр}}$ по контрольному объему подсистемы, где протекает процесс:

$$\dot{S}^{\text{необр}} = \int_V \dot{S}_v^{\text{необр}} dV. \quad (7.40)$$

Локальное производство энтропии, определяемое как скорость возникновения энтропии в единице объема $\dot{S}_v^{\text{необр}} = \lim_{V \rightarrow 0} \dot{S}_v^{\text{необр}}$ и связанная с этим диссипативная функция $\dot{\Psi}_v = T \dot{S}_v^{\text{необр}}$ являются мерой оценки необратимости процессов в данной точке контрольного объема. Если процесс протекает при температуре внешней среды, диссипативная функция и плотность потерянной эксергии \dot{D}_v тождественны, что следует из уравнения (7.39):

$$\dot{D}_v = \lim_{V \rightarrow 0} (\dot{D}/V) = T_{\text{ср}} \dot{S}_v^{\text{необр}}.$$

При других температурных режимах ($T \geq T_{\text{ср}}$) соотношение

между потерями эксергии и диссипативной функции имеет вид

$$\dot{D}_v = T_{cp} \dot{\Psi}_v / T. \quad (7.41)$$

Локальное производство энтропии, т. е. плотность источника энтропии, определяется по уравнению для диссипативной функции, которая в изотропных средах имеет вид [5]:

$$\dot{\Psi}_v = J_q X_q + \sum_k J_k X_k + \sum_r \dot{V}_r A_r + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 P_{ij} X_{ij} \geq 0, \quad (7.42)$$

где J_q , J_k — плотности теплового и диффузионных потоков; \dot{V}_r — скорость химической реакции; P_{ij} — силы трения; X_q , X_k , X_{ij} — движущие силы процессов переноса тепла, массы и импульса; A_r — химическое сродство.

В изотермических процессах без химических превращений при $T = T_{cp}$ диссипативная функция и, следовательно, плотность потерь эксергии, равны сумме произведений плотностей потоков массы J_k и импульса P_{ij} на соответствующие движущие силы:

$$X_k = F_k - (\text{grad } \mu_k)_r, \quad (7.43)$$

$$X_{ij} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial z_i} + \frac{\partial v_i}{\partial z_j} \right) (i, j = 1, 2, 3). \quad (7.44)$$

Уравнение (7.43) определяет движущую силу диффузионного переноса k -го компонента как разность внешней массовой силы F_k , действующей на частицы сорта k , и градиента химического потенциала этого компонента μ_k . Диффузионный поток J_k находится по уравнению Фика.

Величина $X_{i,j}$ характеризует движущую силу переноса импульса и определяется комбинацией перепадов скорости в среде. Силы трения $P_{i,j}$ находятся как линейные функции перепадов скорости по известным коэффициентам вязкости [5].

7.2.2. Потери эксергии при селективном проницании

Расчет потерь эксергии в процессе селективного проницания газов через мембрану сводится к интегрированию диссипативной функции $\dot{\Psi}_v$ по всему объему мембраны, которое можно представить в форме последовательного интегрирования по толщине (вдоль координаты z) и площади поверхности мембраны A :

$$\dot{D}_{cp} = T_{cp} \int_A \int_0^{\delta_m} \frac{\dot{\Psi}_v}{T} dz dA. \quad (7.45)$$

В изотермических условиях при несопряженном диффузионном

массопереносе выражение (7.42) для диссипативной функции имеет вид

$$\dot{\Psi}_v = \sum_i J_i (-\text{grad } \mu_i).$$

Далее, используя известные соотношения для химического потенциала (3.1) и для диффузионного потока в мембране, получим

$$\dot{D}_{\text{пр}} = RT_{\text{ср}} \int_A \int_0^{\delta_m} \sum_i D_{im} (\text{grad } C_i)^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{im} C_i}{\partial C_i} \right)_{P,T} dz dA. \quad (7.46)$$

Для идеальных растворов компонента в мембране коэффициент активности $\gamma_{im} \rightarrow 1$, тогда уравнение (7.46) можно упростить

$$\dot{D}_{\text{пр}} = RT_{\text{ср}} \int_A \int_0^{\delta_m} \sum_i D_{im} (\text{grad } C_i)^2 \frac{1}{C_i} dz dA. \quad (7.47)$$

Значение градиента концентрации компонента в мембране находят решением дифференциального уравнения диффузии, которое получено при различных граничных условиях на поверхности мембраны [6]. В частности, для плоской мембраны в стационарном процессе градиент концентрации постоянен в сечении мембраны, если коэффициент диффузии D_{im} не зависит от концентрации:

$$\text{grad } C_i = (C_i'' - C_i') / \delta_m = \text{const}. \quad (7.48)$$

Концентрации растворенного компонента на поверхности мембраны C' и C'' определяются сорбционным равновесием с объемной газовой фазой в напорном и дренажном каналах модуля (см. раздел 3.2.1), составы последних обычно являются результатом численного расчета модуля (см. главу 4). Таким образом, соотношения (7.46) и (7.47) позволяют дать расчет и анализ потерь эксергии при селективном проницании газов через мембрану, если известно распределение концентраций на поверхности и в сечении мембраны.

Для практических расчетов удобнее использовать несколько иной подход для вычисления диссипативной функции, рассматривая мембрану как одномерную систему с распределенными по ее поверхности параметрами, в сечении мембрана представит как точечная система с конечным значением перепада параметров (см. главу 1). В этом случае диссипативная функция характеризует локальное рассеяние свободной энергии, отнесенное к единице поверхности мембраны, ее вычисляют по уравнению:

$$\dot{\Psi}_A = \sum_i J_i (\mu_i' - \mu_i''), \quad (7.49)$$

где μ' и μ'' — значения химического потенциала растворенного компонента на поверхности мембраны. Далее, используя условия равновесия на поверхности и общее выражение для химического потенциала компонента в объемной газовой фазе (см. раздел 2.2.1), получим

$$\dot{\Psi}_A = \sum_i J_i [\mu_i(P', T, x_{1,\omega}, \dots, x_{k,\omega}) - \mu_i(P'', T, y_{1,\omega}, \dots, y_{k,\omega})] \quad (7.50)$$

или

$$\dot{\Psi}_A = RTJ_p [\ln(P'/P'') - \sum_i y_{i,\omega} \ln(y_{i,\omega}/x_{i,\omega})]. \quad (7.51)$$

Здесь параметры P' и P'' , $x_{i,\omega}$ и $y_{i,\omega}$, $\mu_i(P', T, x_{1,\omega}, \dots, x_{k,\omega})$ и $\mu_i(P'', T, y_{1,\omega}, \dots, y_{k,\omega})$ соответствуют состоянию газовой фазы в напорном и дренажном каналах около поверхности мембраны, кроме того, при получении выражения (7.51) использовано условие идеальных смесей ($\gamma_i \rightarrow 1$).

Потери эксергии в мембране находят с учетом (7.41) интегрированием диссипативной функции по всей поверхности мембраны в модуле

$$\dot{D}_{np} = RT_{cp} \int_A J_p [\ln(P'/P'') - \sum_i y_{i,\omega} \ln(y_{i,\omega}/x_{i,\omega})] dA. \quad (7.52)$$

В уравнениях (7.51) и (7.52) J_p — плотность проникшего потока.

Несложно заметить, что выражение (7.52) представляет алгебраическую сумму убыли эксергии энтальпии проникшего потока и обратимой работы извлечения ($\tilde{W}_p < 0$) фракции проникшего потока из смеси в напорном канале, причем разделяемая смесь принята идеальной. Более общее выражение может быть получено из (7.50) с учетом соотношений (7.16) для обратимой работы извлечения фракции неидеальной смеси \tilde{W}_p и (7.23) для молярной эксергии энтальпии проникшего потока $\tilde{E}_p(T, P)$:

$$\dot{D}_{np} = \int_A J_p [\tilde{E}_p(T, P') - \tilde{E}_p(T, P'') + \tilde{W}_p] dA. \quad (7.53)$$

Термодинамическое совершенство процесса проницания оценивает эксергетический к.п.д. по уравнению (7.37), причем в качестве затрат эксергии целесообразно использовать убыль эксергии энтальпии проникшего потока, равную располагаемой работе процесса проницания:

$$\eta_{np} = \frac{\int_A J_p (-\tilde{W}_p) dA}{\int_A J_p [\tilde{E}_p(T, P') - \tilde{E}_p(T, P'')] dA}. \quad (7.54)$$

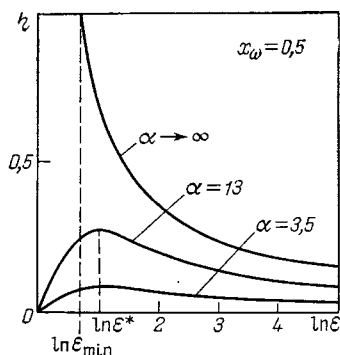
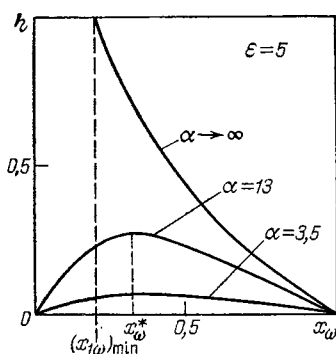


Рис. 7.6. Зависимость эксергетического к. п. д. проницания от состава смеси x_{ω} при различных значениях фактора разделения α и фиксированном отношении давлений $\varepsilon=5$:

$(x_{1,\omega})_{\min}$ — предельный состав исходной смеси при $\varepsilon=\text{const}$ и $\alpha \rightarrow \infty$; x_{ω}^* — состав смеси, соответствующий максимальному значению к. п. д. при $\varepsilon=\text{const}$ и $\alpha=\text{const}$

Рис. 7.7. Зависимость эксергетического к. п. д. проницания от отношения давлений при различных значениях фактора разделения и фиксированном составе разделяемой смеси $x_{\omega}=0,5$:

ε_{\min} — предельное значение отношения давлений при $\alpha=\text{const}$, $x_{1,\omega}=\text{const}$; ε^* — отношение давлений, соответствующие максимальному значению к. п. д. при $\alpha=\text{const}$, $x_{\omega}=\text{const}$

Для идеальных газовых смесей, используя (7.52) и (7.24), получим:

$$\eta_{np} = \frac{\int_A [\sum_i y_{i,\omega} \ln(y_{i,\omega}/x_{i,\omega})] J_p dA}{\int_A [\ln(P'/P'')] J_p dA} \quad (7.55)$$

Исследуем влияние газоразделительных характеристик мембраны и внешних параметров на энергетическое совершенство селективного проницания, используя локальное значение эксергетического к. п. д.

$$\eta_{np} = [\sum_i y_{i,\omega} \ln(y_{i,\omega}/x_{i,\omega})] / \ln \varepsilon, \quad (7.56)$$

где $\varepsilon = P'/P''$ — отношение давлений в напорном и дренажном каналах.

Если мембрана проницаема только для целевого компонента, эксергетический к. п. д. проницания стремится к предельному значению:

$$\alpha_{1,k} \rightarrow \infty \quad (k \neq 1), \quad y_{1,\omega} \rightarrow 1, \quad \eta_{np} (\alpha \rightarrow \infty) = \ln x_{1,\omega}^{-1} / \ln \varepsilon. \quad (7.57)$$

На рис. 7.6 и 7.7 показана зависимость предельного эксергетического к. п. д. от состава разделяемой смеси $x_{1,\omega}$ и отношения давлений ε . На рис. 7.8 и 7.9 линии, соответствующие условию $\alpha_{1,k} \rightarrow \infty$, характеризуют изменение η_{np}^{\max} как функцию

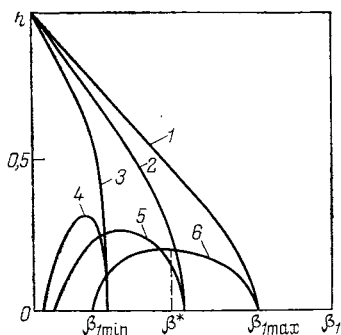


Рис. 7.8. Зависимость эксергетического к. п. д. проницания от приведенной движущей силы β_1 при различных значениях $x_{1\omega}$ и α :

$\beta_{1,\min}$, $\beta_{1,\max}$, β_1^* — минимальное, максимальное и оптимальное значение приведенной движущей силы при $x_{1\omega} = \text{const}$ и $\alpha = \text{const}$; 1 — $x_{1,\omega} = 0,75$; 2 — $x_{1,\omega} = 0,5$; 3 — $x_{1,\omega} = 0,25$; 4 — $x_{1,\omega} = 0,25$; 5 — $x_{1,\omega} = 0,5$; 6 — $x_{1,\omega} = 0,75$; 1-3 — $\alpha \rightarrow \infty$; 4-6 — $\alpha = 13$

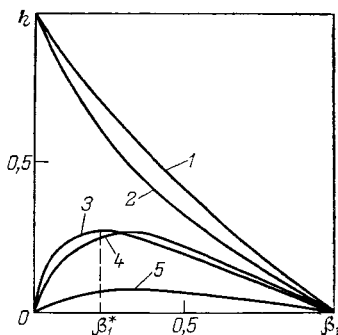


Рис. 7.9. Зависимость эксергетического к. п. д. проницания от приведенной движущей силы β_1 при различных ϵ и α :

1 — $\epsilon = 2$; $\alpha \rightarrow \infty$; 2 — $\epsilon = 5$; $\alpha \rightarrow \infty$; 3 — $\epsilon = 5$; $\alpha = 13$; 4 — $\epsilon = 2$; $\alpha = 13$; 5 — $\epsilon = 5$; $\alpha = 3,5$

приведенной движущей силы проницания целевого компонента $\beta_1 = x_{1,\omega} \epsilon - 1 / (\epsilon - 1)$.

Диагональ квадрата на рис. 7.10 соответствует приведенной плотности проникшего потока

$$\beta_1 = J_1 / J_{1\max}, \quad (7.58)$$

причем в качестве масштабного потока использовано максимальное значение проникшего потока при $\alpha_{1k} \rightarrow \infty$ и $x_{1,\omega} \rightarrow 1$:

$$J_{1\max} = \Lambda_1 \delta_m^{-1} P'' (\epsilon - 1). \quad (7.59)$$

Очевидно, проницание через мембрану исходно чистого газа ($x_1 = 1$) не может дать полезного эффекта в виде работы извлечения и потому является диссипативным процессом (см. рис. 7.6 и 7.9):

$$x_{1,\omega} \rightarrow 1, \quad \beta_1 \rightarrow 1, \quad \eta_{\text{пр}} \rightarrow 0. \quad (7.60)$$

Верхний предел изменения эксергетического к.п.д. определяется условием равновесия на мембране (см. рис. 7.6—7.9):

$$(x_{1,\omega})_{\min} \rightarrow \epsilon^{-1}, \quad p_1' \rightarrow P'', \quad \beta_1 \rightarrow 0, \quad \eta_{\text{пр}} \rightarrow 1. \quad (7.61)$$

Несложно заметить, что характер изменения массообменных ($J_1 / J_{1\max}$) и энергетических характеристик селективного проницания при $\alpha_{1k} \rightarrow \infty$ противоположен во всем диапазоне изменения движущей силы процесса.

Сложнее обстоит дело в мембранах с конечным значением фактора разделения α_{ik} . Преобразуем уравнение (7.55), используя соотношения для состава проникшего потока

$$y_{1,\omega} = J_i / \sum_i J_i = \alpha_{ik} \beta_i / \sum_i \alpha_{ik} \beta_i, \quad (7.62)$$

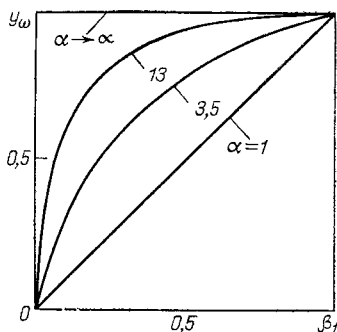
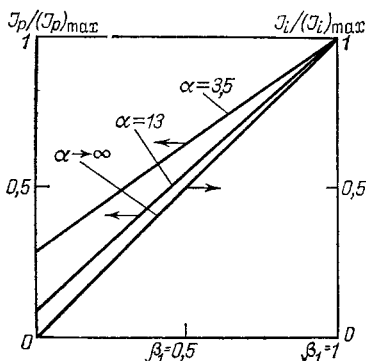


Рис. 7.10. Зависимость приведенной плотности проникшего потока от приведенной движущей силы β_1 при различных значениях фактора разделения α

Рис. 7.11. Зависимость состава проникшего потока от приведенной движущей силы β_1 при различных значениях α

где $\alpha_{ik} = \Lambda_i / \Lambda_k$ и $\beta_i = (p_i' - p_i'') / (P' - P'')$ — фактор разделения и приведенная движущая сила i -го компонента смеси.

В качестве масштабного значения Λ_k удобнее использовать коэффициент проницаемости наиболее труднопроницающего компонента. Выражение приведенной движущей силы как доли общего перепада давлений имеет вид:

$$\beta_1 = (\varepsilon x_{i,\omega} - y_{i,\omega}) / (\varepsilon - 1). \quad (7.63)$$

Эксергетический к. п. д. проникания идеальной газовой смеси с учетом (7.62) запишем для многокомпонентной смеси:

$$\eta_{np} = (\ln \varepsilon)^{-1} (\sum_i \alpha_{ik} \beta_i)^{-1} \sum_i \alpha_{ik} \beta_i \ln \left(\frac{\alpha_{ik} \beta_i}{x_{i,\omega} \sum_i \alpha_{ik} \beta_i} \right). \quad (7.64)$$

Для бинарной идеальной газовой смеси состав проникшего потока и эксергетический к. п. д. селективного проникания [уравнения (7.62) и (7.63)] можно представить как функцию фактора разделения и приведенной движущей силы легкопроницающего компонента:

$$y_\omega = [1 + \alpha_{12}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1)]^{-1}, \quad (7.65)$$

$$\eta_{np} = \frac{-\ln \{x_\omega [1 + \alpha_{12}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1)]\} - \alpha_{12}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1) \ln \{ (1 - x_\omega) [1 + \alpha_{12}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1)] (\beta_1^{-1} - 1) \alpha_{12} \}}{[1 + \alpha_{12}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1)] \ln \varepsilon}. \quad (7.66)$$

На рис. 7.11 показана зависимость состава проникшего потока от β_1 и $\alpha_{1,2}$. Приведенная плотность суммарного проникшего потока является линейной функцией приведенной движущей силы (см. рис. 7.10 и 7.11):

$$J_p / (J_p)_{\max} = \beta_1 [1 + \alpha_{1,2}^{-1} (\beta_1^{-1} - 1)]. \quad (7.67)$$

Здесь в качестве масштабного потока использовано максимальное значение плотности проникшего потока наиболее легкопро-

никающего компонента при $x_{i,\omega} \rightarrow 1$, т. е. $(J_p)_{\max} = (J_1)_{\max}$. Выражение (7.58) для приведенного потока компонента сохраняет силу.

На рис. 7.6 и 7.7 показано изменение энергетической эффективности селективного проникания при $\alpha = 13$ и 3,5, что соответствует разделению смесей $\text{CO}_2\text{—N}_2$ и $\text{O}_2\text{—N}_2$ на мембране из поливинилтриметилсилана. Четко фиксируется максимальное значение $\eta_{\text{пр}}$ при определенных значениях состава исходной смеси x_{ω}^* и отношения давлений ε^* , причем чем выше α , тем ближе эти значения к предельным, определяемым равновесием при $\alpha \rightarrow \infty$. Область значений состава $0 < x_{\omega} < x_{\omega}^*$ и отношения давлений $0 < \varepsilon < \varepsilon^*$ для мембраны с конечным значением фактора разделения ($1 < \alpha_{1,2} < \infty$) соответствует росту энергетической эффективности мембранного разделения с увеличением доли легкопроникающего компонента и отношения давлений. Заметим, что в этой области происходит одновременное улучшение массообменных характеристик разделения. После достижения максимума $\eta_{\text{пр}}$ дальнейший рост x_{ω} и ε приводит к противоположному характеру изменения энергетических и массообменных показателей мембранного разделения, как это наблюдалось при $\alpha \rightarrow \infty$ во всем диапазоне $x_{1,\omega}$ и ε .

Зависимость $\eta_{\text{пр}} = \eta(\beta_1)$ при фиксированных значениях ε или x_{ω} также указывает на существование энергетически оптимального режима разделения (см. рис. 7.8 и 7.9). Значения x_{ω}^* , ε^* и β_1^* , соответствующие максимальному значению эксергетического к. п. д., находят по условию

$$(\partial \eta_{\text{пр}} / \partial \beta_1)_{x_{\omega}} = 0 \quad \text{при} \quad \alpha_{12} = \text{const} \quad \text{и} \quad x_{\omega} = \text{const},$$

$$(\partial \eta_{\text{пр}} / \partial \beta_1)_{\varepsilon} = 0 \quad \text{при} \quad \alpha_{12} = \text{const} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \text{const}.$$

При фиксированном составе смеси над мембраной область возможных значений β_1 ограничена верхним и нижним пределами (см. рис. 7.8):

$$\beta_1 \rightarrow \beta_{1\max} = x_{\omega} \quad \text{при} \quad \varepsilon \rightarrow \infty,$$

$$\beta_1 \rightarrow \beta_{1\min} = (\partial y_{\omega} / \partial \varepsilon)_{x_{\omega}} - x_{\omega} \quad \text{при} \quad \varepsilon \rightarrow 1.$$

Определение нижнего предела β_1 по уравнению (7.63) требует раскрытия неопределенности типа 0/0, значение производной $(\partial y_{\omega} / \partial \varepsilon)_{x_{\omega}}$ может быть найдено, поскольку решение системы уравнений (7.63) и (7.65) относительно состава проникшего потока имеет вид корней квадратного уравнения:

$$y_{\omega} = -\bar{f}_1/2 - \sqrt{(\bar{f}_1/2)^2 - \bar{f}_2},$$

где $\bar{f}_1 = -[x_{\omega}\varepsilon - 1 - \varepsilon/(\alpha - 1)]$; $\bar{f}_2 = \varepsilon x_{\omega} \alpha / (\alpha - 1)$.

При фиксированном отношении давлений значения приведенной движущей силы охватывают всю область от 0 до 1, причем положение максимума функции $\eta_{\text{пр}}(\beta_1)$ смещается в область больших значений β_1 при меньших значениях ε , т. е. соответствуют большим значениям состава смеси над мембраной.

Анализ соотношений для эксергетического к. п. д. и приведенных массообменных характеристик показывает, что эти величины оказываются функцией отношения (а не разности) давлений в напорном и дренажном каналах. Однако масштабный поток, согласно (7.59), непосредственно зависит именно от разности давлений ($P' - P''$), коэффициента проницаемости и толщины диффузионного слоя мембраны. Следовательно, производительность мембранного модуля также окажется функцией этих характеристик мембраны и технологического режима. Повышение разности давлений при сохранении оптимального их отношения ($\epsilon \rightarrow \epsilon^*$) позволит интенсифицировать мембранное разделение при сохранении максимума энергетической эффективности. Разумеется, этот путь интенсификации ограничен возрастающим негативным влиянием внешнедиффузионного сопротивления массообмену (см. гл. 4). Далее будет дана оценка потерь эксергии в результате этого влияния.

Анализ функции $\eta_{\text{пр}}(\beta_1)$ и отыскание оптимальных значений β_1^* , $x_{\text{в}}^*$ и ϵ^* , соответствующих максимуму эксергетического к. п. д., является одной из важных стадий технико-экономической оптимизации мембранных разделительных систем. Наиболее существенно влияние этих параметров в схемах с рециклом, где варьируется состав разделяемой смеси на входе в мембранный модуль и необходимо определить степень рециркуляции, которая позволит улучшить массообменные показатели разделительной ступени с наименьшими энергетическими издержками.

Выполненный выше термодинамический анализ процесса селективного проникания касался несопряженного массопереноса через мембрану при разделении смеси идеальных газов и ограничен локальными характеристиками.

При разделении неидеальных смесей качественно выявленные закономерности изменения эксергетического к. п. д. сохраняют силу, аппарат анализа остается неизменным, однако расчетные соотношения для $\eta_{\text{пр}}$ усложнены необходимостью учета коэффициента активности.

Результаты расчета интегральных потерь эксергии в мембранном модуле будут обсуждаться далее, в разд. 7.3.

Проблеме энергетической эффективности селективного проникания, сопряженного с химической реакцией в мембране, посвящен следующий раздел.

7.2.3. Термодинамическое совершенство сопряженного массопереноса в реакционно-диффузионных мембранах

В гл. 1 показано, что энергетическое сопряжение диффузии и химической реакции в мембране позволяет резко повысить скорость проникания целевого компонента и подавить перенос балластных компонентов разделяемой смеси. Количественной ха-

рактической интенсификации массопереноса служит коэффициент ускорения Φ_i , разделительные свойства мембраны характеризуются фактором разделения $\alpha_{ij}^* = \Phi_i \alpha_{ij} / \Phi_j$ (где α_{ij} — значение фактора разделения при несопряженном переносе). Коэффициент ускорения оказывается функцией степени сопряжения κ и приведенной движущей силы массопереноса ZX_1/A_r и определяется уравнениями (1.18) и (1.19). На рис. 1.4 было показано, что наибольшее изменение скорости переноса за счет сопряжения наблюдается в области малых значений движущей силы.

Можно допустить, что термодинамическое совершенство процесса разделения в реакционно-диффузионных мембранах также окажется функцией величин Φ_i , α_{ij}^* , κ и ZX_1/A_r . Если использовать значения α_{ij}^* и $\Lambda_i^* = \Phi_i \Lambda_i$, то потери эксергии в мембранах такого типа можно вычислить по уравнениям (7.47) и (7.52), эксергетический к. п. д. проницания по соотношениям (7.54) — (7.56), (7.64) и (7.66), приведенные плотности проникшего целевого и суммарного потоков — по уравнениям (7.58), (7.59) и (7.67), состав проникшего потока по выражениям (7.62) и (7.65). Применимость соотношений несопряженного массопереноса для расчета эффективности разделения в реакционно-диффузионных мембранах основано на общности подхода, трактующего мембрану в сечении как точечную систему с конечным значением движущей силы на границах, т. е. как «черный ящик». При этом предполагается, что перенос компонентов смеси сопряжен только с химической реакцией, взаимно их потоки независимы.

При анализе следует учесть, что коэффициент ускорения Φ_i является сильной функцией движущей силы ZX_1/A_r , поэтому изменение состава разделяемой смеси $x_{1,0}$ и отношения давлений ε резко меняет α^* и Λ^* , следовательно и все прочие характеристики разделения. Напомним, что результаты анализа проницания, представленные на рис. 7.6—7.9, получены при условии $\alpha_{12} = \text{const}$ и $\Lambda_1 = \text{const}$ и поэтому непригодны для сопряженного мембранного процесса. Можно лишь утверждать, что увеличение степени сопряжения диффузии i -го компонента с химической реакцией ($\Phi_i > \Phi_j$) будет всегда приводить к росту фактора разделения α_{ij}^* и эксергетического к. п. д. $\eta_{\text{пр}}^*$, причем этот эффект наиболее заметен при малых значениях ZX_1/A_r , т. е. при $x_0 \rightarrow 0$ и $\varepsilon \rightarrow 1$. При $\Phi_i \gg \Phi_j$ и $\alpha_{ij} \gg 1$ область значений x_0 , ε или β_1 , меньших экстремального ($\eta_{\text{пр}}^{\text{max}}$), практически вырождается за счет быстрого падения Φ_i и α_{ij} с ростом x_0 и ε .

Таким образом, расчет и анализ процесса разделения в реакционно-диффузионных мембранах можно выполнить по уравнениям разд. 7.2.2. с учетом селективности и проницаемости мембраны как сильной функции внешних параметров процесса x_0 и ε . Это обстоятельство следует учесть при вычислении интегральных потерь эксергии в мембранном модуле по уравнениям (7.52) и (7.53).

Исследуем влияние степени сопряжения и отношения движущих сил массопереноса и химической реакции на энергетическую эффективность мембранного процесса. Процесс будем считать изотермичным ($T = T_{cp}$), проницание компонентов газовой смеси взаимно независимым, кроме того, допустим, что сопряжение с химической реакцией наблюдается только для целевого компонента 1, все остальные ($i > 1$) мигрируют в матрице мембраны только под действием внешней движущей силы $-\Delta\mu_i$.

Сохраняя уже использованное представление о точечной модели мембраны, запишем уравнение для диссипативной функции (см. 7.42), отнесенное к единице площади поверхности мембраны:

$$\dot{\Psi}_A = \sum_i J_i(\mu_i' - \mu_i'') + \sum_r \dot{V}_r A_r, \quad (7.68)$$

где J_i — плотность потока компонента, μ_i' , μ_i'' — химические потенциалы на входной и выходной поверхностях мембраны, \dot{V}_r и A_r — скорость и химическое сродство реакции.

Скорость реакции определяется числом молей вещества n_k , убывающего или возникающего за счет химического превращения в объеме мембраны, соответствующей единице ее поверхности:

$$\dot{V}_r = \frac{1}{\nu_k} \frac{d}{dt} (n_k). \quad (7.69)$$

В уравнении (7.69) ν_k — стехиометрический коэффициент вещества k в данной реакции. В мембране реализуется цепь химических реакций, в общем случае взаимосвязанных между собой.

Поток компонента 1 [согласно (1.7)] является функцией разности химических потенциалов и химического сродства, потоки остальных компонентов — только функцией разности химических потенциалов. В таком случае диссипативную функцию представим в виде

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}_A = & \sum_{i=2}^n L_{ii}(\mu_i' - \mu_i'')^2 + L_{11}(\mu_1' - \mu_1'')^2 + \\ & + \sum_r L_{1r}(\mu_1' - \mu_1'')2A_r + \sum_r \dot{V}_r A_r. \end{aligned} \quad (7.70)$$

Слагаемые, содержащие собственные коэффициенты проводимости L_{11} и L_{ii} , характеризуют рассеяние свободной энергии в процессе миграции компонентов под действием внешней движущей силы ($-\Delta\mu_i$), эти величины всегда положительны в силу условия $L_{ii} > 0$ [см. (1.10)]. Последняя сумма в выражениях (7.69) и (7.70) оценивает рассеяние свободной энергии в цепи химических превращений. Сумма слагаемых, содержащая перекрестный коэффициент L_{1r} , равна работе перемещения компо-

нента 1 под действием дополнительных движущих сил, возникших при химическом взаимодействии с веществом матрицы мембраны. Эта величина может иметь различный знак, в зависимости от характера сопряжения ($\kappa \leq 0$) и направленности градиента μ_1 (активный или пассивный перенос).

Термодинамическое совершенство такого мембранного процесса при $T = T_{\text{ср}}$ определяется эксергетическим к. п. д.:

$$\eta = 1 - \frac{\dot{\Psi}_A}{J_p[\tilde{E}_p(T, P') - \tilde{E}_p(T, P'')]} \quad (7.71)$$

Здесь, как и ранее в (7.35), в качестве затрат эксергии принята убыль эксергии энтальпии суммарного проникшего потока. Это оправдано, если процесс стационарен, вещества матрицы мембраны, участвующие в реакциях, нелетучи и образуют замкнутую цепь превращений, компоненты газовой смеси на выходе из мембраны сохраняют химическую природу, меняется лишь состав и давление проникающего газового потока.

Потери эксергии при проницании всех компонентов под действием внешней движущей силы можно вычислить по уравнениям (7.50) и (7.51), убыль эксергии энтальпии определяют так же, как это сделано ранее, в разд. 7.2.2. Потери эксергии в химических реакциях и в вызванном ими дополнительном массопереносе оценим позже.

Введем следующие упрощения модели процесса: допустим, что коэффициент ускорения массопереноса целевого компонента Φ_1 достаточно велик, так что $J_1 \gg J_i$ ($i > 1$), т. е. $\alpha_{1i} \rightarrow \infty$. Кроме того, несопряженный перенос целевого компонента в мембране дает незначительный вклад и миграция в мембране в основном определяется сопряженным механизмом. В этом случае первой суммой в уравнении (7.70) можно пренебречь, а в качестве затрат эксергии принять рассеяние свободной энергии в химических реакциях. Тогда соотношение (7.71) преобразуется к виду

$$\eta = - \frac{L_{11}(\mu'_1 - \mu''_1)^2 + \sum_r L_{1r}(\mu'_1 - \mu''_1)A_r}{\sum_r \dot{V}_r A_r} \quad (7.72)$$

Если в целях упрощения ограничиться одной реакцией, то последнее соотношение с использованием понятий степени сопряжения κ и феноменологической стехиометрии Z [см. уравнение (1.11)] можно представить в форме [7]:

$$\eta = - \frac{\kappa + Z(\mu'_1 - \mu''_1)/A_r}{\kappa + [Z(\mu'_1 - \mu''_1)/A_r]^{-1}} \quad (7.73)$$

Величина $Z(\mu_1 - \mu_1'')/A_r$ представляет собой отношение движущих сил массопереноса и химического превращения, приведенное к безразмерному виду с помощью феноменологической стехиометрии Z . Этот комплексный параметр уже использован в гл. 1 для анализа коэффициента ускорения массопереноса [см.

(1.18)]. Приняв положительным направление в сторону дренажного канала, получим следующие неравенства при положительном и отрицательном сопряжении:

$$L_{lr} > 0 \quad \kappa > 0 \quad Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r < 0, \quad (7.74)$$

$$L_{lr} < 0 \quad \kappa < 0 \quad Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r > 0.$$

Соотношения (7.74) означают, что поток массы, сопряженный с химической реакцией, направлен таким образом, что вторая сумма в числителе выражения (7.72) отрицательна, т. е. соответствует затратам работы на перемещение потока массы под действием дополнительных движущих сил, причем

$$|\sum_r L_{lr}(\mu_1' - \mu_1'')A_r| > L_{11}(\mu_1' - \mu_1'')^2.$$

Это соответствует следующей области изменения параметров κ и $Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r$ и эксергетического к. п. д.:

$$-1 \leq Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r \kappa \leq 0 \quad \text{и} \quad 0 \leq \eta \leq 1. \quad (7.75)$$

Напомним, что анализ ограничен условием, исключающим несопряженный перенос массы. Область стационарных состояний, соответствующая условию (7.75), заключена между состояниями с фиксированной силой и фиксированным потоком, т. е. в левом верхнем квадрате рис. 1.2, где показана зависимость приведенной скорости сопряженного массопереноса от κ и $Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r$ (см. разд. 1.3).

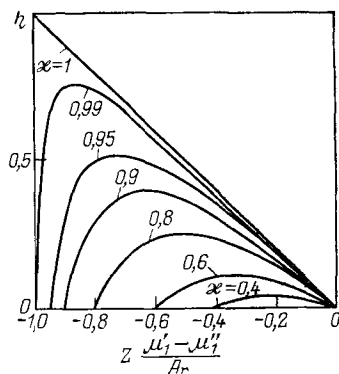
Эксергетический к. п. д. сопряженного процесса обращается в нуль при $J_1 = 0$ и $[\mu_1' - \mu_1''] = 0$, т. е. в предельных состояниях с фиксированной силой и потоком. Максимальное значение к. п. д. оказывается только функцией степени сопряжения [7]:

$$\eta_{\max} = \kappa^2 / (1 + \sqrt{1 - \kappa^2})^2. \quad (7.76)$$

Рис. 7.12 дает представление о характере изменения функции (7.73) при положительном сопряжении: чем выше степень сопряжения массопереноса и химического превращения, тем более совершенен процесс. Следует обратить внимание, что вблизи состояния с фиксированным потоком $[Z(\mu_1' - \mu_1'')/A_r \rightarrow 0]$, где коэффициент ускорения массопереноса Φ_1 наиболее значителен (см. рис. 1.4) энергетическая эффективность падает до нуля. Однако при $\eta \rightarrow \eta_{\max}$ можно получить довольно высокие значения массообменных характеристик процесса J_p и x_1'' , значительно превышающие аналогичные показатели несопряженного массопереноса в мембране.

Уравнение (7.76) можно использовать для оценки степени сопряжения процессов в мембране, если найден режим, соответствующий максимальному значению к. п. д. Заметим, что формально соотношения сопряженного процесса можно применить для описания эксергетического к. п. д. проницания в обычных

Рис. 7.12. Энергетическая эффективность сопряженного массопереноса в реакционно-диффузионных мембранах при различных значениях степени сопряжения



диффузионных мембранах, в этом случае в качестве приведенной движущей силы используют величину $\beta_1 = (p_1' - p_1'') / (P' - P'')$, а значение максимума функции $\eta = \eta(\beta_1)$ позволяет оценить степень сопряжения процессов разделения и проникания газового потока.

При определенных условиях на поверхности реакционно-диффузионной мембраны в дренажном канале можно поддерживать более низкие значения химического потенциала, чем в напорном канале ($\mu_1'' < \mu_1'$) — это соответствует положительным значениям приведенной движущей силы при $\kappa > 0$, т. е. происходит ускоренный реакцией массоперенос в направлении диффузии компонента под действием внешней движущей силы. Область стационарных состояний при $0 < Z(\mu_1' - \mu_1'') / A_r < 1$ и $\kappa > 1$ на рис. 1.2 заключена в правом верхнем квадрате, где происходит монотонное возрастание приведенной скорости массопереноса J_1 / \dot{V}_r с увеличением движущей силы $Z(\mu_1' - \mu_1'') / A_r$, хотя коэффициент ускорения при этом падает (см. рис. 1.4). Энергетическая эффективность такого процесса, определяемая общим соотношением (7.71), при этом также монотонно возрастает, причем сохраняется сильная зависимость к. п. д. от степени сопряжения.

Реальные процессы в реакционно-диффузионных мембранах гораздо сложнее рассмотренной модели, поскольку проникание компонентов взаимозависимо, например, через определенные звенья в цепи химических превращений. Кроме того, в мембране, наряду с сопряженным механизмом, существует пассивный несопряженный массоперенос химически несвязанного компонента газовой смеси. Это усложняет анализ энергетической эффективности мембранного процесса, но основной вывод сохраняется силу, а именно: энергетическое сопряжение массопереноса и химического превращения позволяет радикально улучшить массообменные характеристики при сохранении достаточно высоких значений энергетической эффективности: чем выше степень сопряжения, тем значительнее этот эффект. Справедливости ради следует отметить, что противоположные тенденции изменения массообменных и энергетических показателей мембранного процесса сохраняются в реакционно-диффузионных мембранах, хотя на более высоком уровне совершенства процесса.

В завершение обсудим принципы расчета интегральных потерь эксергии в реакционно-диффузионных мембранах, рассматривая последние как открытые системы с распределенными па-

раметрами. Кинетическая модель такого мембранного процесса описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений диффузии, сопряженной с химическими реакциями (см. уравнения раздела 1.5). Ограничим обсуждение областью стационарных состояний вблизи равновесия, будем считать сопряженным массоперенос только компонента 1, саму мембрану — идеальным раствором, процесс изотермическим ($T = T_{cp}$).

Потери эксергии в мембране определяют интегрированием диссипативной функции по объему мембраны, используя уравнения (7.45). Диссипативная функция, характеризующая скорость рассеяния свободной энергии в единице объема мембраны, вычисляется по уравнению

$$\dot{\Psi}_v = \sum_{i=1}^n L_{ii} [-\text{grad } \mu_i]^2 + \sum_r 2L_{1r} [-\text{grad } \mu_1] A_r + \sum_r L_{rr} A_r^2. \quad (7.77)$$

Уравнение (7.77) получено из общего выражения для диссипативной функции (7.42) с учетом соотношений для сопряженных потоков и перекрестных коэффициентов (см. уравнения разд. 1.2). Первая сумма в уравнении (7.77) оценивает рассеяние свободной энергии в диффузионных процессах в матрице мембраны для всех компонентов, которые приняты взаимно независимыми. Интегральное значение потерь эксергии за счет диффузии каждого компонента может быть вычислено по уравнениям (7.46) или (7.47), следует учесть, что распределение компонента 1 находится решением дифференциального уравнения диффузии, сопряженного с реакцией (см. разд. 1.4.2). Третья сумма в уравнении (7.77) оценивает рассеяние свободной энергии в цепи химических превращений, вторая сумма характеризует изменение свободной энергии в процессах переноса и химических превращениях, обусловленное их взаимным влиянием. Все составляющие первой и третьей сумм положительны — это следует из условия $L_{ii} > 0$ и $L_{rr} > 0$. Составляющие второй суммы могут быть отрицательны, это зависит от знака сопряжения $L_{1r} \geq 0$ и направленности градиента μ_1 .

Химический потенциал веществ, участвующих в реакциях, представим в виде

$$\mu_k = \mu_{0k} + RT \ln(C_k/C_k^*), \quad (7.78)$$

где C_k^+ и μ_{0k} — стандартные значения концентрации и химического потенциала ($C_k^+ = 1$ моль · л⁻¹).

В реакции типа

$$\sum_i \nu_i [M_i] \rightleftharpoons \sum_{k=1}^{k+1} \nu_j [M_j] \quad (7.79)$$

движущую силу и скорость химического превращения можно определить соотношениями [5]

$$A_r = - \sum_k \nu_k \mu_k = RT \ln [K_p(C^+)^{\nu} / (\prod_k C_k^{\nu_k})], \quad (7.80)$$

$$\dot{V}_{rr} = L_{rr} A_r = K_{+1} (\prod_i C_i^{\nu_i}) [1 - \exp(-A_r/RT)]. \quad (7.81)$$

Здесь $[M_i]$, $[M_j]$ и v_i , v_j — соответственно реагенты и стехиометрические коэффициенты; K_{+1} и K_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций; K_p — константа равновесия, определяемая уравнением $RT \ln K_p = -\sum_k v_k \mu_{0k}$. Величина v в выражении (7.80) равна сумме стехиометрических коэффициентов всех реагентов $v = \sum_k v_k$.

Если реакции протекают вблизи равновесия, уравнение скорости химического превращения можно упростить разложением экспоненты в ряд и получить выражение для собственного коэффициента L_{rr} и скорости реакции при $A_r \ll RT$:

$$L_{rr} = K_{+1} \prod_i \bar{C}_i^{v_i}, \quad \dot{V}_{rr} = K_{+1} \prod_i \bar{C}_i^{v_i} A_r, \quad (7.82)$$

где \bar{C}_i — равновесные значения концентраций. Перекрестный коэффициент L_{1r} представим, используя соотношение (1.11) как функцию степени сопряжения χ и собственных коэффициентов L_{11} и L_{rr} :

$$L_{1r} = \chi \sqrt{L_{11} L_{rr}} = \chi \sqrt{D_{1m} [C_1 K_{+1} / (RT)] \prod_i \bar{C}_i^{v_i}}. \quad (7.83)$$

Подставив выражения для химического сродства A_r , скорости реакции \dot{V}_{rr} и перекрестного коэффициента L_{1r} в уравнение диссипативной функции (7.77) и интегрируя $\dot{\psi}_v$ по объему мембраны (см. 7.45), можно получить уравнение для расчета и анализа потерь эксергии в процессе селективного проникания через реакционно-диффузионную мембрану. Необходимое значение степени сопряжения массопереноса и химического превращения находят по уравнению (1.18) на основе опытных значений коэффициента ускорения Φ_1 . Предполагается также, что известно распределение концентраций всех компонентов разделяемой газовой смеси и веществ матрицы мембраны, участвующих в реакциях, как решение системы нелинейных дифференциальных уравнений (1.26). Энергетическая эффективность процесса при $T = T_{cp}$ оценивает эксергетический к. п. д., вычисляемый по уравнению (7.71).

Изложенный метод анализа эффективности сопряженного мембранного процесса достаточно сложен, его применение требует знания локальных характеристик процесса в мембране, обычно неизвестных. Поэтому подобный подход удобен при исследовании частных моделей процесса, например при $K_{+1} \rightarrow \infty$, ограничении числа реакций в цепи, избыточном составе реагентов и т. д. Кроме того, область использования полученных соотношений ограничена допущением об идеальности раствора, образующего мембрану, и линейном характере процессов.

Диссипативную функцию для мембранных процессов вдали от равновесия ($A_r \gg RT$) вычисляют по тому же исходному уравнению (7.42), но скорость переноса и химического превращения

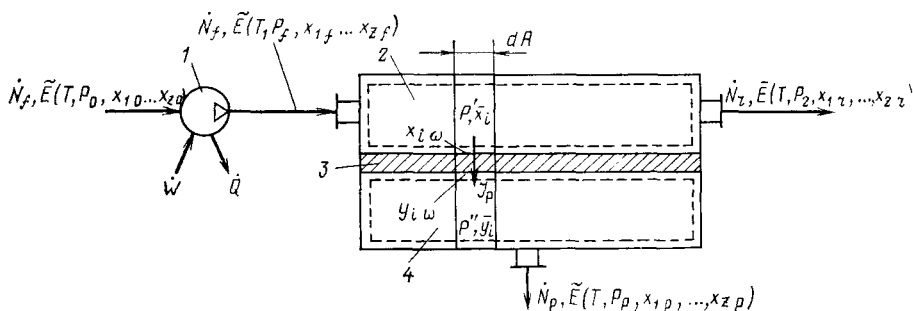


Рис. 7.13. Схема потоков в модуле (к расчету потерь эксергии):

1 — компрессор; 2 — напорный канал; 3 — мембрана; 4 — дренажный канал; пунктир — контрольные объемы, соответствующие области одномерного течения со среднемассовыми значениями состава \bar{x}_i и \bar{y}_i

уже нелинейны относительно движущих сил. В этой области стационарных состояний обязательно исследование кинетической модели мембранного процесса на устойчивость и возможность возникновения диссипативных структур и процессов самоорганизации в объеме мембраны (см. гл. 1). Локальная и интегральная скорость рассеяния свободной энергии в мембране, равно как и кинетические характеристики процесса, окажутся функцией типа возникшей структуры, что может привести к резкому повышению энергетической эффективности мембранного процесса, как это наблюдается в природных мембранных системах [7, 8].

7.2.4. Потери эксергии в напорном и дренажном каналах

Источником потерь эксергии в каналах мембранного модуля являются необратимые процессы течения газа, смешение газовых потоков различного состава и диффузионные процессы в пограничном слое. В изотермическом процессе ($T = T_{cp}$) потери эксергии можно вычислить, интегрируя диссипативную функцию по контрольному объему канала, при этом из уравнения (7.42) следует исключить тепловой ($J_q X_q$) и реакционный ($\sum_r \dot{V}_r A_r$) члены.

Для решения данной задачи необходима информация о распределении скоростей и концентраций газового потока. Если учесть возможность возникновения концентрационной неустойчивости и развития смешанно-конвективного течения газа, число переменных резко возрастает и такой подход к оценке потерь эксергии реализовать достаточно сложно.

Исследуем более упрощенную модель процесса, рассматривая одномерное течение газа со среднемассовыми значениями параметров в сечении каналов, при этом разность концентраций газа вблизи мембраны и в потоке, определяющая внешнел диффузионное сопротивление, условно локализуется на границе контрольного объема канала, т. е. по существу будет использован

метод анализа точечной системы, использованной ранее при исследовании процесса проникания — в этом случае параметры газового потока распределены по продольной координате. На рис. 7.13 дано схематичное представление такой модели. Все потери эксергии условимся относить на моль разделяемой смеси.

Интегрально потери доступной энергии (эксергии) в напорном канале можно определить из эксергетического баланса для контрольного объема, включающего напорный канал и мембрану:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\text{нк}} = & \tilde{E}(T, P_f, x_1, \dots, x_k) - (1 - \theta) \tilde{E}(T, P_r, x_{1r}, \dots, x_{kr}) - \\ & - \dot{N}_f^{-1} \int_A J_p \tilde{E}(T, P_\omega'', y_{1,\omega}, \dots, y_{k,\omega}) dA - \tilde{D}_{\text{пр}}, \end{aligned} \quad (7.84)$$

где $\tilde{E}(T, P_f, x_1, \dots, x_k)$ и $\tilde{E}(T, P_r, x_{1r}, \dots, x_{kr})$ — мольные значения эксергии входного и сбросного потоков; $\tilde{E}(T, P_\omega'', y_{1,\omega}, \dots, y_{k,\omega})$ — мольные значения эксергии локальных проникших потоков за мембраной; $\theta = \dot{N}_p / \dot{N}_f$ — коэффициент деления потока в модуле; $\tilde{D}_{\text{пр}}$ — потери эксергии в процессе проникания через мембрану в расчете на моль исходной смеси.

Численный расчет модуля (см. гл. 4) позволяет определить параметры сбросного и локальных проникших потоков, поэтому мольные значения эксергий и интеграл в уравнении (7.84) вполне определены.

Потери эксергии в процессе проникания $\tilde{D}_{\text{пр}}$ вычисляют по уравнениям (7.51) и (7.52); в пересчете на моль разделяемой смеси они составят $\tilde{D}_{\text{пр}} = \dot{N}_f^{-1} \tilde{D}_{\text{пр}}$.

Для идеальной газовой смеси уравнение (7.84) запишем в виде

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\text{нк}} = & RT_{\text{ср}} \left\{ \left[\ln \frac{P_f}{P_0} + \sum_i x_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} \right] - (1 - \theta) \left[\ln \frac{P_r}{P_0} + \sum_i x_{ir} \ln \frac{x_{ir}}{x_{i0}} \right] - \right. \\ & \left. - \dot{N}_f^{-1} \int_A \left[\ln \frac{P_\omega''}{P_0} + y_{i,\omega} \ln \frac{y_{i,\omega}}{x_{i0}} \right] J_p dA \right\} - \tilde{D}_{\text{пр}}. \end{aligned} \quad (7.85)$$

В рамках рассматриваемой модели потери эксергии в напорном канале складываются из потерь за счет диссипативных эффектов диффузии в пограничном слое и вязкого течения со среднemasсовыми значениями параметров газа:

$$\tilde{D}_{\text{нк}} = \tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{д}} + \tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{тр}}. \quad (7.86)$$

Оценим величину $\tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{д}}$, используя условное представление диффузионного пограничного слоя как точечной системы со значениями состава газа на границах \bar{x}_i и $x_{i,\omega}$. Допустим, что рассеяние свободной энергии происходит только за счет необратимости диффузии компонентов газовой смеси, тогда диссипативная функция, отнесенная к единичной поверхности мембраны, равна

$$\dot{\Psi}_{\text{д}} = \sum_i J_i^{\text{д}} [\mu_i(T, P', \bar{x}_i) - \mu_i(T, P', x_{i,\omega})]. \quad (7.87)$$

Положительным приемом направление к поверхности мембраны, а диффузионные потоки J_i^A представим как разность проникших потоков компонента при различных составах газовой фазы вблизи поверхности мембраны \bar{x} и $x_{i,\omega}$; при этом состав газовой фазы за мембраной равен фактическому значению y_i :

$$J_i^A = \frac{\Lambda_i}{\delta_m} P_\omega'' [\epsilon \bar{x}_i - y_{i,\omega}] - y_i J_p = \frac{\Lambda_i}{\delta_m} P_\omega'' \epsilon [\bar{x}_i - x_{i,\omega}]. \quad (7.88)$$

В уравнении (7.88) величина $y_i J_p$ равна фактически проникшему потоку компонента, определяемому по уравнению проникания при действительном значении состава газа $x_{i,\omega}$. Величины P_ω'' и ϵ характеризуют локальные значения давления за мембраной и отношения давлений в каналах.

После подстановки уравнения (7.88) в выражение (7.87) и интегрирования диссипативной функции $\dot{\Psi}_A^A$ по поверхности мембраны получим соотношение для оценки потерь эксергии в диффузионном пограничном слое при $T = T_{cp}$:

$$\tilde{D}_{нк}^A = RT \dot{N}_i^{-1} \int_A \frac{P_\omega'' \epsilon}{\delta_m} \left[\sum_i \Lambda_i (\bar{x}_i - x_{i,\omega}) \ln \frac{\bar{x}_i}{x_{i,\omega}} \right] dA. \quad (7.89)$$

Заметим, что все слагаемые сумм в уравнениях (7.87) и (7.89), как и сами величины $\dot{\Psi}_A$ и $\tilde{D}_{нк}^A$, положительны и характеризуют затраты доступной энергии на преодоление дополнительного диффузионного барьера в газовой фазе. При известных соотношениях для $\tilde{D}_{нк}$ и $\tilde{D}_{нк}^A$ несложно оценить потери эксергии за счет трения $\tilde{D}_{нк}^{тр}$. Эксергия проникшего потока в пространстве модуля за мембраной расходуется в диссипативных процессах вязкого течения в капиллярах пористой подложки, диффузии в пограничном слое, в процессах смешения и трения собственно в дренажном канале:

$$\tilde{D}_{др} = \tilde{D}_{пп} + \tilde{D}_{др}^A + \tilde{D}_{др}^{тр} + \tilde{D}_{см,др}. \quad (7.90)$$

Проницание газа через пористую подложку не сопровождается изменением состава, поэтому величина $\tilde{D}_{пп}$ равна убыли эксергии энтальпии проникшего потока на границах подложки:

$$\tilde{D}_{пп} = \dot{N}_i^{-1} \int_A J_p [\tilde{E}(T, P_\omega'') - \tilde{E}(T, P'')] dA. \quad (7.91)$$

Для идеального газа это соотношение запишется в форме

$$\tilde{D}_{пп} = \dot{N}_i^{-1} \int_A J_p [RT \ln (P_\omega''/P'')] dA. \quad (7.92)$$

Разность давлений на границах подложки ($P_\omega'' - P''$) можно вычислить по уравнению Козени—Кармана (2.70), если известны характеристики поровой структуры подложки.

Потери эксергии в диффузионном пограничном слое дренажного канала можно оценить на основе тех же модельных представлений, которые были сделаны выше. Расчетные соотношения для диссипативной функции, диффузионных потоков и потерь эксергии соответственно имеют вид:

$$\dot{\Psi}_{A^A} = \sum_i J_i^A [\mu_i(T, P'', y_{i,\omega}) - \mu_i(T, P'', \bar{y}_i)], \quad (7.93)$$

$$J_i^A = \frac{\Lambda_i}{\delta_m} P''_{\omega} [\varepsilon x_{i,\omega} - \bar{y}_i] - y_{i,\omega} J_p = \frac{\Lambda_i}{\delta_m} P''_{\omega} [y_{i,\omega} - \bar{y}_i], \quad (7.94)$$

$$\tilde{D}_{Ap}^A = RT \dot{N}_f^{-1} \int_A \frac{P''_{\omega}}{\delta_m} \sum_i \Lambda_i [y_{i,\omega} - \bar{y}_i] \left[\ln \frac{y_{i,\omega}}{\bar{y}_i} \right] dA, \quad (7.95)$$

где $y_{i,\omega}$ и \bar{y}_i — соответственно мольные доли компонента, характеризующие состав газовой фазы непосредственно у мембраны и среднемассовое значение этой величины в дренажном канале.

Потери эксергии на трение и смешение в дренажном канале вычислим из уравнения баланса эксергии для контрольного объема, ограничивающего область внешнего течения газа со среднемассовым составом:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{др}^{тр} + \tilde{D}_{др}^{см} = \dot{N}_f^{-1} \int_A J_p \tilde{E}(T, P'', \bar{y}_1, \dots, \bar{y}_h) dA - \\ - \theta \tilde{E}(T, P_p, y_{ip}, \dots, y_{hp}). \end{aligned} \quad (7.96)$$

Для идеального газа, используя представление полной эксергии как суммы эксергии энтальпии и эксергии экстракции [см. уравнение (7.31)], получим

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{др}^{тр} + \tilde{D}_{др}^{см} = RT \dot{N}_f^{-1} \int_A \ln(P''/P_p) J_p dA + \\ + RT \{ \dot{N}_f^{-1} \int_A [\sum_i \bar{y}_i \ln(\bar{y}_i/x_{i0})] J_p dA - \theta \sum_i y_{ip} \ln(y_{ip}/x_{i0}) \}. \end{aligned} \quad (7.97)$$

Первый член уравнения (7.97) оценивает потери доступной энергии за счет трения во внешнем течении газовой фазы в дренажном канале; второе выражение, заключенное в фигурные скобки, соответствует потерям эксергии за счет смешения.

7.3. ЭНЕРГОЭКОНОМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА

Используя аналитический аппарат термодинамического анализа и численный метод расчета массообмена в мембранном модуле (см. гл. 4), исследуем эффективность мембранного процесса разделения бинарных смесей на примере плоскокамерного модуля.

Исследование выполним в такой последовательности: вначале рассмотрим влияние основных технологических параметров на термодинамическое совершенство мембранного процесса, за-

тем обсудим энергоэкономические критерии оптимизации мембранных разделительных систем, используя понятия удельного расхода энергии и приведенных затрат на единицу полученной продукции.

7.3.1. Эксергетический к. п. д. и оптимизация процесса разделения в плоскокамерном мембранном модуле

Энергетическое совершенство процесса разделения оценим, используя соотношения (7.34) — (7.38). Примем, что транзитные потоки эксергии в модуле определяются суммой эксергий энтальпии проникшего и сбросного потоков (в расчете на 1 моль исходной смеси):

$$\tilde{E}^{tr} = \theta \tilde{E}(T, P_p) - (1 - \theta) \tilde{E}(T, P_r). \quad (7.98)$$

Тогда выражение (7.35) для эксергетического к. п. д. преобразуется к виду

$$\eta_{мд} = \frac{\theta \tilde{E}(T_0, P_0, x_{1p}, \dots, x_{kp}) + (1 - \theta) \tilde{E}^*(T_0, P_0, x_{1r}, \dots, x_{kr})}{\tilde{E}(T, P_f, x_1, \dots, x_k) - \theta \tilde{E}(T, P_p) - (1 - \theta) \tilde{E}(T, P_r)}, \quad (7.99)$$

где $\theta = \dot{N}_p / \dot{N}_f$ — мольная доля проникшего потока; $\tilde{E}^*(T_0, P_0, x_{1p}, \dots, x_{kp})$ и $\tilde{E}^*(T_0, P_0, x_{1r}, \dots, x_{kr})$ — эксергии экстракции проникшего и сбросного потоков; $\tilde{E}(T, P_p)$ и $\tilde{E}(T, P_r)$ — эксергии энтальпии проникшего и сбросного потоков; $\tilde{E}(T, P_f, x_1, \dots, x_k)$ — полная эксергия входного потока.

В качестве уровня отсчета эксергий принято состояние газовой смеси исходного состава ($x_{i0} = x_i$, $i = 1, 2, \dots, k$) при температуре T_0 и давлении P_0 , обычно соответствующее условиям на входе в ступени разделения, т. е. перед подачей в компрессор. Тогда полная эксергия входного потока определяется только эксергией энтальпии $\tilde{E}(T, P_f, x_1, \dots, x_k) = \tilde{E}(T, P_f)$.

В уравнении (7.99) числитель характеризует минимальные, а знаменатель — полные затраты эксергии в модуле на извлечение фракций проникшего и сбросного потоков из 1 моля исходной газовой смеси при параметрах P_0 и T_0 :

$$-\tilde{W}_{\min} = \theta \tilde{E}^*(T_0, P_0, x_{1p}, \dots, x_{kp}) + (1 - \theta) \tilde{E}^*(T_0, P_0, x_{1r}, \dots, x_{kr}), \quad (7.100)$$

$$-\Delta \tilde{E}_{мд} = \tilde{E}(T, P_f) - \theta \tilde{E}(T, P_p) - (1 - \theta) \tilde{E}(T, P_r). \quad (7.101)$$

Убыль эксергии энтальпий в модуле расходуется на полезную работу разделения смеси и компенсацию потерь от необратимости процессов в напорном и дренажном каналах и собственно в мембране:

$$-\Delta \tilde{E}_{мд} = -\tilde{W}_{\min} + \tilde{D}_{np} + \tilde{D}_{нк} + \tilde{D}_{др}. \quad (7.102)$$

Из последнего соотношения следует:

$$\eta_{мд} = 1 - [\tilde{D}_{np} / (-\Delta \tilde{E}_{мд}) + \tilde{D}_{нк} / (-\Delta \tilde{E}_{мд}) + \tilde{D}_{др} / (-\Delta \tilde{E}_{мд})], \quad (7.103)$$

Таблица 7.1. Энергетические характеристики процесса разделения при $\theta = \text{const}$ ($\theta = 0,2$)

P_f , МПа	$\eta_{\text{мд}}$	$\eta_{\text{пр}}$	$-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$, Дж/моль	Относительная величина потерь эксергии				
				$\tilde{D}_{\text{пр}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$	$\tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{тр}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}} \cdot 10^2$	$\tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{д}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}} \cdot 10^3$	$\tilde{D}_{\text{нк}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}} \cdot 10^2$	$\tilde{D}_{\text{др}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}} \cdot 10^2$
0,3	0,26	0,295	535	0,705	1,1	0	1,1	2,4
0,5	0,23	0,260	784	0,74	1,3	0,4	1,34	1,7
1	0,198	0,23	1122	0,77	1,8	1,3	1,93	1,3
2	0,144	0,18	1459	0,82	2,3	2,0	2,5	1,1
3	0,118	0,155	1657	0,845	2,5	2,7	2,77	1,0
5	0,108	0,145	1906	0,855	2,4	3,0	2,7	0,95

где $\tilde{D}_{\text{пр}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$, $\tilde{D}_{\text{нк}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$, $\tilde{D}_{\text{др}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$ — относительные доли потерь эксергии при проникании через мембрану и в процессах, протекающих в напорном и дренажном каналах.

Если разделяемая смесь находится в идеальном газовом состоянии, выражение для эксергетического к. п. д. имеет вид:

$$\eta_{\text{мд}} = \frac{\theta \sum_i y_{ip} \ln(y_{ip}/x_i) + (1-\theta) \sum_i x_{ir} \ln(x_{ir}/x_i)}{\ln(P_f/P_0) - \theta \ln(P_r/P_0) - (1-\theta) \ln(P_r/P_0)} \quad (7.104)$$

где x_i , x_{ir} , y_{ip} и P_f , P_r , P_p — составы и давления входного, сбросного и проникшего потоков.

В табл. 7.1 приведены результаты расчета величин $\eta_{\text{мд}}$, $-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$, $\tilde{D}_{\text{пр}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$, $\tilde{D}_{\text{нк}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$ и $\tilde{D}_{\text{др}} / -\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$ для процесса разделения смеси CO_2 — N_2 в плоскокамерном модуле с мембраной из поливинилтриметилсилана [$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 13,3$ и $\Lambda_{\text{CO}_2} \delta_m^{-1} = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{МПа})$]. Расчет массообменных характеристик процесса выполнен по схеме, изложенной в гл. 4. При этом допускалось, что газовые смеси идеальны, селективность и коэффициенты проницаемости мембран постоянны, в дренажном канале давление газа неизменно и равно $P'' = P_p = P_0 = 0,1$ МПа, потери эксергии на трение и внешнедиффузионное сопротивление массообмену учитывались только в напорном канале.

Исследовалось влияние давления P_f на основные энергетические показатели процесса, для всех расчетных режимов принималось, что высота канала равна 2 мм, число Рейнольдса на входе $\text{Re} = 2000$, температура процесса 293 К, состав смеси $x_f = 0,5$. Коэффициент деления потока θ варьировался от 0,1 до 0,5. Данные табл. 7.1 соответствуют значению $\theta = 0,2$.

С ростом давления P_f энергетическое совершенство процессов в модуле быстро падает, причем определяющее влияние оказывает рост потерь эксергии в процессе селективного проникания через мембрану. Общий вид зависимости $\eta_{\text{мд}} = \eta(P_f)$ определяется видом функции $\eta_{\text{пр}} = \eta(P_f)$, так как сумма относитель-

ных потерь эксергии в напорном и дренажном каналах невелика, при $\theta=0,2$ не превышает 3—4%.

Анализ энергетического совершенства основной стадии мембранного процесса — селективного проникания — выполнен в разд. 7.2.2, где исследовано влияние свойств мембраны и параметров газовой смеси на локальные характеристики процесса.

Из рис. 7.6 и 7.7 следует, что для мембраны с фактором разделения $\alpha=13$ оптимальное значение состава газовой смеси равно $x_{\infty}^*=0,32$ при $\varepsilon=P'/P''=5$ и оптимальное значение отношения давлений $\varepsilon^*=2,5—3$ при $x_{\infty}=0,5$. Следовательно, состояние входного потока состава $x_f=0,5$ соответствует максимальному локальному значению эксергетического к. п. д. проникания при давлении $P_f=0,3$ МПа и смещено от точки максимума в область больших значений состава ($x_f > x_{\infty}^*$) при $P_f \geq 0,5$.

По мере истощения смеси исходного состава $x_f > x_{\infty}^*$ и развития диффузионного пограничного слоя по длине мембранного элемента происходит уменьшение доли легкопроникающего компонента и приближение локальных к. п. д. проникания к максимальному значению. При $x_f < x_{\infty}^*$ заметно смещение функции $\eta_{\text{пр}}=\eta(x_{\infty})$ влево от точки максимума (см. рис. 7.6), т. е. ухудшение термодинамического совершенства процесса селективного проникания.

С ростом давления P_f при $P_p=\text{const}$ и $\alpha=\text{const}$ также наблюдается падение локальных к. п. д. проникания, причем чем больше α , тем резче падает эксергетический к. п. д. при отклонении отношений давлений от оптимальных значений.

Эти выводы можно качественно использовать при анализе интегральных потерь эксергии в стадии проникания для всего модуля, если оценить усредненные значения параметров газовой фазы вблизи поверхности мембраны. В частности, для условий процесса, при которых проведен расчет эксергетических характеристик, общее давление вдоль напорного канала меняется крайне незначительно, поэтому основным переменным параметром является состав газовой фазы x_{∞} вблизи поверхности мембраны. Очевидно, по мере истощения разделяемой смеси и вследствие внешедиффузионного сопротивления концентрация легкопроникающего компонента падает, причем чем выше давление и чем больше доля проникшего потока θ , тем заметнее отличается усредненный состав газа \bar{x}_{∞} от исходного x_f .

На рис. 7.14 показан вид функций $\bar{\eta}_{\text{пр}}=\eta(x_f)$ и $\eta_{\text{мд}}=\eta(x_f)$, рассчитанных для процесса разделения смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2$ в плоскокамерном модуле с мембранными элементами фиксированной длины ($L=1,5$ м), высота напорного канала $H=2$ мм, число Рейнольдса на входе $\text{Re}=2000$, давление $P_f=0,5$ МПа, $P_p=0,1$ МПа.

Варьирование состава исходной смеси x_f от 0,2 до 0,5 приводит к монотонному возрастанию доли проникшего потока ($\theta=0,08—0,22$) и его состава ($y_p=0,53—0,87$), при этом четко фиксируется максимум эксергетического к. п. д. процесса разделения

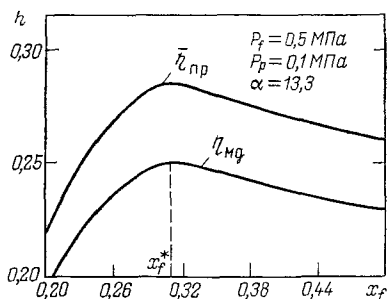
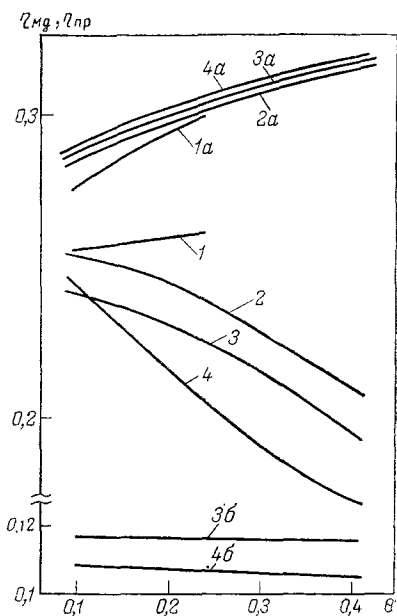


Рис. 7.14. Зависимость эксергетического к. п. д. от состава исходной газовой смеси

Рис. 7.15. Зависимость эксергетического к. п. д. от коэффициента деления потока:

1—4, 3б, 4б — $\eta_{мд}$; 1а—4а — $\eta_{пр}$; 1—4, 1а—4а — $\epsilon=3$, $P_f=0,3$ МПа (1, 1а) $P_f=1,5$ МПа (2, 2а), $P_f=3$ МПа (3, 3а); $P_f=6$ МПа (4, 4а); 3б, 4б — $P_p=0,1$ МПа; $P_f=3$ МПа (3б); $P_f=5$ МПа (4б)



в модуле. Общий характер изменения функции $\eta_{мд} = \eta(x_f)$ определяется зависимостью $\eta_{пр} = \eta(x_f)$, поскольку влияние диссипативных процессов в каналах несущественно.

Сравнивая интегральные и локальные эксергетические характеристики процесса селективного проникания, показанные соответственно на рис. 7.6, 7.9 и 7.14, можно заметить, что положения максимумов функции $\eta_{пр} = \eta(x_f)$ и $\eta_{пр} = \eta(x_w)$ примерно совпадают, однако функция $\eta_{пр} = \eta(x_f)$ при $x_f < x_f^*$ убывает быстрее, а при $x_f > x_f^*$ медленнее, чем $\eta_{пр} = \eta(x_w)$ для локального процесса проникания. Это вызвано смещением усредненного состава (\bar{x}_w) газовой смеси в напорном канале в сторону максимума к. п. д. при $x_f < x_f^*$ и, напротив, удалением величины \bar{x}_w в область низких значений $\eta_{пр}$ при $x_f < x_f^*$.

Таким образом, при известных характеристиках мембраны и заданном давлении P_f и P_p можно подбором состава исходной смеси добиться оптимальных энергетических характеристик мембранного процесса в модуле. Такая возможность направленного изменения состава ($x_f \rightarrow x_f^*$) появляется в схемах мембранных ступеней разделения с рециклом проникшего или сбросного потоков, при этом условие $\eta_{мд}(x_f^*) \rightarrow \max$ следует учесть при выборе коэффициента рециркуляции.

Другой путь энергетической оптимизации процессов в мембранном модуле связан с выбором разности давлений $P_f - P_p$ при сохранении оптимального значения отношения этих величин $\epsilon = P_f/P_p \rightarrow \epsilon^*$.

Таблица 7.2. Энергетические характеристики процесса разделения при $\varepsilon = P_f/P_p = \text{const}$ ($\varepsilon = 3$)

P_f , МПа	ε	$\eta_{\text{мд}}$	$\bar{\eta}_{\text{пр}}$	$-\Delta \tilde{F}_{\text{мд}}$, Дж/моль	Относительные потери эксергии				
					$\tilde{D}_{\text{пр}}/(-\tilde{D}\tilde{E}_{\text{мд}})$	$\frac{\tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{тр}}}{-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}} 10^2$	$\frac{\tilde{D}_{\text{нк}}^{\text{д}}}{-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}} 10^3$	$\frac{\tilde{D}_{\text{нк}}}{-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}} 10^2$	$\frac{\tilde{D}_{\text{дп}}}{-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}} 10^2$
0,3	0,1	0,256	0,277	268	0,723	0,8	0	0,8	1,3
	0,2	0,260	0,295	535	0,705	1,1	0	1,1	2,4
1,5	0,1	0,254	0,285	268	0,715	1,5	0,1	1,6	1,5
	0,2	0,247	0,298	535	0,702	2,0	0,1	2,1	3,0
3,0	0,3	0,229	0,307	803	0,693	2,7	0,1	2,8	5,0
	0,4	0,212	0,318	1070	0,682	3,5	0,1	3,6	7,0
	0,1	0,242	0,288	268	0,712	2,2	0,19	2,39	2,2
	0,2	0,232	0,300	535	0,700	2,8	0,28	3,08	3,7
6,0	0,3	0,217	0,310	803	0,690	3,7	0,28	3,38	5,3
	0,4	0,196	0,319	1070	0,681	4,7	0,28	4,98	7,3
	0,1	0,245	0,29	268	0,71	2,0	0,5	2,5	2,0
	0,2	0,217	0,303	535	0,697	3,8	0,8	4,6	4,0
	0,3	0,192	0,312	803	0,688	5,5	1,0	6,5	5,5
	0,4	0,175	0,32	1070	0,68	6,0	1,0	7,0	7,5

В табл. 7.2 представлены результаты расчета энергетических показателей процесса разделения смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2$ при тех же условиях, при которых получены данные табл. 7.1.

В напорном и дренажном каналах давления P_f и P_p варьировались таким образом, что их отношение было фиксировано ($\varepsilon = 3$), а разность $P_f - P_p$ возрастала от 0,2 до 4,0 МПа. Величина $\varepsilon = P_f/P_p$ примерно соответствует режиму проницания с максимальным значением $\eta_{\text{пр}}$ для смеси состава $x_f = 0,5$. При равных значениях коэффициента деления потока θ затраты эксергии в модуле $-\Delta \tilde{E}_{\text{мд}}$ одинаковы для всех значений P_f . Основное преимущество такого режима состоит в том, что с повышением давления P_f и разности давлений $P_f - P_p$ термодинамическое совершенство процесса селективного проницания в модуле возрастает, — в отличие от обратной закономерности изменения $\bar{\eta}_{\text{пр}} = \eta(P_f)$ при $P_p = \text{const}$ (по данным табл. 7.1).

На рис. 7.15 для сравнения приведены значения эксергетического к. п. д. процесса разделения $\eta_{\text{мд}}$ при $\varepsilon = \text{const}$ (линии 1—4) и $P_p = \text{const}$ (линии 3б и 4б). Там же показаны зависимости $\eta_{\text{пр}} = \eta(\theta)$ при фиксированном отношении давлений (линии 1а, 2а, 3а, 4а).

При давлении $P_f = 3\text{—}5$ МПа режим с оптимальным выбором ε позволяет в среднем в два раза повысить термодинамическое совершенство процесса разделения в модуле, сохраняя при этом высокие значения плотности проникающего потока за счет достаточно большой разности давлений $P_f - P_p$.

Вид функции $\eta_{\text{мд}} = \eta(\theta)$ при $P_f = \text{const}$ определяется одновременным воздействием двух факторов — снижением относительной доли потерь в процессе проникания за счет смещения усредненного значения состава газовой фазы на мембране ($x_0 \rightarrow x_0^*$) в сторону максимума $\eta_{\text{пр}}$ и нарастанием потерь эксергии в диссипативных процессах в напорном и дренажном каналах. Для равенства заметим, что при фиксированном значении P_f эксергетический к. п. д. процесса разделения слабо меняется с ростом доли проникшего потока — обе тенденции компенсированы (кривые 3б и 4б на рис. 7.15).

Совершенно иной характер изменения функций $\eta_{\text{мд}} = \eta(\theta)$ для режима с $\varepsilon = \varepsilon^*$ — при низких давлениях в напорном канале возможен слабый рост $\eta_{\text{мд}}$ (кривая 1), при повышенных значениях P_f влияние диссипативных процессов нарастает и в конечном счете определяет закономерности изменения $\eta_{\text{мд}} = \eta(\theta)$, показанные на рис. 7.15 в форме кривых 2, 3 и 4.

В табл. 7.1 и 7.2 приведены относительные доли потерь эксергии в процессах трения, диффузии в напорном канале и смещения в дренажной полости мембранного элемента (внешнедиффузионное сопротивление и трение в дренажном канале принятой модели не учитывались).

С ростом давления P_f и доли проникшего потока θ влияние диссипативных процессов быстро нарастает, хотя доля потерь эксергии за счет внешнедиффузионного сопротивления в напорном канале не превышает 1%. Из этого не следует, что процесс внешней диффузии несущественен для энергетики мембранного разделения.

В гл. 4 было показано, что с ростом давления P_f и доли проникшего потока θ быстро падает концентрация легкопроникающего компонента у поверхности мембраны — в результате ухудшается коэффициент извлечения в процессе разделения смеси.

Полезный энергетический эффект этого процесса — минимальная работа извлечения целевой фракции — при этом также снижается, что приводит к падению $\eta_{\text{мд}}$. Таким образом, основное влияние внешнедиффузионного сопротивления на энергетику мембранного процесса сказывается косвенно, через массообменные показатели процесса.

Влияние внешнедиффузионного сопротивления на массообменную и энергетическую эффективность процесса разделения смеси CO_2 — N_2 в плоскокамерном модуле с мембраной из поливинилтриметилсилана исследовано в работе [9]. Результаты расчета коэффициента извлечения $K_{\text{и}} = \theta y_p / x_f$ как функции давления в напорном канале P_f были представлены и обсуждались в разд. 4.4 (см. рис. 4.27).

В качестве относительной характеристики энергетической эффективности использовано [9] отношение действительной работы на сжатие 1 моля газовой смеси исходного состава к минимальной работе извлечения проникшей фракции:

$$\frac{\tilde{W}}{\tilde{W}_{\min}} = \frac{\ln P_f/P_0}{\eta_{\text{из}} \theta \sum_i y_{ip} \ln(y_{ip}/x_{if})}, \quad (7.105)$$

где $\eta_{\text{из}}$ — изотермический к. п. д. компрессорной установки; θ — мольная доля проникшего потока; x_{if} , y_{ip} и P_f , $P_p = P_0$ — состав и давление разделяемой газовой смеси и проникшей фракции (P_0 — давление газа перед компрессором).

Выражение (7.105) можно представить в форме соотношения $\tilde{W}/\tilde{W}_{\min} = (\eta_{\text{из}} \eta_{\text{мд}}^*)^{-1}$, где $\eta_{\text{мд}}^*$ — эксергетический к. п. д. мембранного модуля, в котором, помимо внутренних потерь эксергии при проницании и вследствие диссипативных процессов в напорном и дренажном каналах, имеются внешние потери, равные эксергии сбросного потока [см. уравнение (7.99)]:

$$\tilde{D}_{\text{сб}} = (1 - \theta) \tilde{E}(T, P_r, x_{1r}, \dots, x_{kr}). \quad (7.106)$$

Величина $\tilde{D}_{\text{сб}}$ включает эксергии экстракции и энтальпии сбросного потока и обычно составляет значительную (иногда основную) часть эксергии входного потока. Для идеального газа можно записать:

$$\tilde{D}_{\text{сб}} = (1 - \theta) RT [\ln(P_r/P_0) + \sum_i x_{ir} \ln(x_{ir}/x_{if})]. \quad (7.107)$$

Сравнивая выражения (7.104) и (7.105) с учетом (7.107) и при условии $P_p = P_0$ и $P_r \approx P_f$, можно заметить, что отношение $\tilde{W}/\tilde{W}_{\min}$ равно обратной величине эксергетического к. п. д. мембранной ступени разделения, включающей, помимо модуля, компрессорную установку: $\eta_{\text{ст}}^* = \eta_{\text{мд}}^* \eta_{\text{из}}$. Величина $(1 - \eta_{\text{из}})$ характеризует долю потерь эксергии в охлаждаемом компрессоре и приводе, при этом предполагается, что сжатый газ поступает в мембранный модуль при температуре $T = T_0$, т. е. охлажденным до исходной температуры среды, а отведенное тепло полезно не используется.

Таким образом, величина $\tilde{W}/\tilde{W}_{\min}$ характеризует относительный расход эксергии в мембранной установке, единственным полезным эффектом которой является получение фракции с повышенным содержанием легкопроникающего компонента при давлении, равном давлению газовой смеси перед компрессором.

На рис. 7.16 дана зависимость $\tilde{W}/\tilde{W}_{\min}$ от давления P_f при фиксированной длине мембранного элемента; прочие условия процесса разделения идентичны указанным в разд. 4.4 при анализе массообменной эффективности. На рис. 7.17 показано, как связаны между собой коэффициент извлечения целевого компонента $K_{\text{и}} = \theta y_p/x_f$ и удельные затраты эксергии (работы) на моль проникшего потока:

$$\tilde{W}/\theta = (\theta \eta_{\text{из}})^{-1} \ln(P_f/P_0).$$

Из сравнения на рис. 7.16 и 7.17 кривых, соответствующих расчету с учетом внешнедиффузионного сопротивления и по мо-

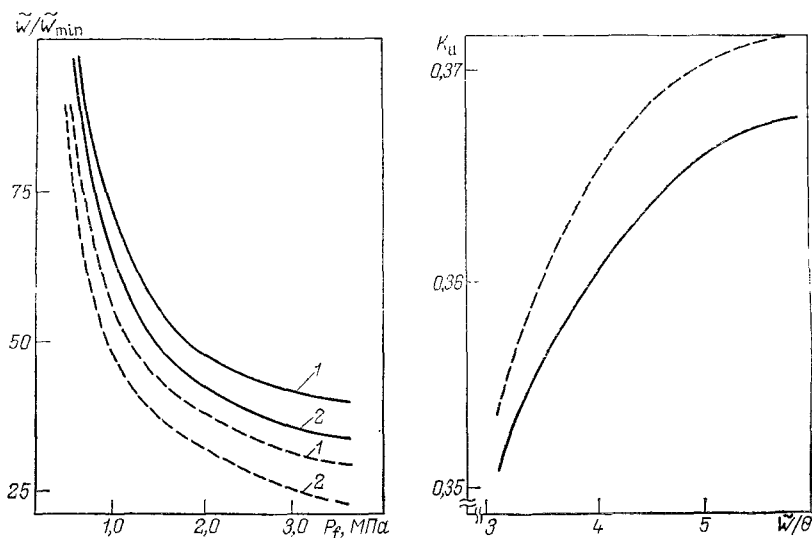


Рис. 7.16. Зависимость относительного расхода энергии от давления в напорном канале при $Re_0=2000$, $L=0,2$ м (1) и $L=0,3$ м (2): сплошная линия — с учетом внешнениффузионного сопротивления; пунктир — расчет по модели идеального вытеснения [43]

Рис. 7.17. Коэффициент извлечения легкопроницающего компонента при различных удельных энергозатратах при $\theta=0,2$: сплошная линия — с учетом внешнениффузионного сопротивления; пунктир — расчет по модели идеального вытеснения [43]

дели идеального вытеснения с полным поперечным перемешиванием, видно, что дополнительное сопротивление массопереносу при повышенных давлениях в напорном канале приводит к росту расхода энергии на 50—70% [9]. Если сопоставить эти потери с относительной долей $\tilde{D}_{нк}^d / -\Delta \tilde{E}_{мд}$ в табл. 7.1, где вклад внешнениффузионных сопротивлений в общий баланс потерь эксергии в мембранном модуле не превышает 1%, то станет ясным, что косвенное влияние этого фактора на энергетику разделения за счет ухудшения массообменной эффективности процесса является решающим.

Было показано [9], что развитие свободной конвекции за счет концентрационной неустойчивости приводит к заметной интенсификации массообмена, при этом максимум зависимости $K_u = f(P_f)$ смещается в область больших давлений, а абсолютное значение коэффициента извлечения заметно возрастает, приближаясь к пределу в режиме идеального вытеснения с полным поперечным перемешиванием (см. рис. 4.27). В конечном счете это снижает удельные затраты энергии при заданном значении целевого компонента (см. рис. 7.16).

Если учесть возможность сокращения потерь эксергии в процессе селективного проникания выбором оптимального отноше-

ния давлений $\epsilon = P_f/P_p$ (см. данные табл. 7.1 и рис. 7.14), то можно надеяться, что повышение давления станет одним из основных путей совершенствования промышленных мембранных аппаратов. При этом важно обеспечить возможность развития смешанно-конвективного движения газа в каналах за счет удачного выбора геометрии и пространственного расположения мембранных элементов в аппарате, оптимизации гидродинамических и термодинамических параметров, определяющих режим течения газа.

Весьма перспективно поддерживать в напорном канале значения температуры и давления, приближенные к псевдокритическим параметрам смеси [2], когда резко снижаются пороговые значения разности концентраций в сечении канала, приводящие к концентрационной неустойчивости ламинарного течения. Это установлено экспериментально при разделении смеси CO_2 — N_2 с большим содержанием диоксида углерода. Следует заметить, что критические давления большинства газов находятся в пределах 3—5 МПа, а интервал критических температур для некоторых веществ соответствует области, где допустима эксплуатация мембран.

В заключение сделаем некоторые выводы. Оптимизация процесса в мембранной ступени по энергетическому критерию эффективности предполагает: выбор оптимального отношения давления $\epsilon = P_f/P_p$ при заданном составе смеси на входе в модуль, варьирование состава газовой смеси x_i подбором кратности рециркуляции проникшего или сбросного потоков при фиксированном значении отношения давления; повышение давления в напорном и дренажном каналах при сохранении оптимальных значений x_i и ϵ ; интенсификацию массообмена стимулированием смешанноконвективного движения газа в каналах за счет концентрационной неустойчивости ламинарного течения газа.

Оценку энергетической эффективности многостадийной или многоступенчатой мембранной газоразделительной установки выполняют аналогично, с использованием изложенного выше аналитического аппарата.

Критерием энергетического совершенства сложной мембранной установки также принят эксергетический к. п. д., который оказывается функцией эксергетических к. п. д. η_i и доли затраченной эксергии y_i всех стадий сложного процесса. Общим соотношением для анализа является уравнение (7.38), где y_i и η_i в свою очередь зависят от выбора термодинамических, гидродинамических параметров и конструктивных особенностей аппаратов, схем организации газовых потоков и т. д.

Кроме очевидной важности проблемы создания высокоселективных и производительных мембран, возникает сложная задача оптимизации конструкций аппаратов, технологических схем и режимов мембранных разделительных систем. Разумеется, энергетический критерий не может быть единственным и даже определяющим, поскольку стоимость газоразделительных мемб-

ран в настоящее время весьма значительна и капитальные затраты во многом определяют конкурентоспособность мембранного способа разделения газовых смесей.

7.3.2. Стоимостные показатели эффективности мембранных установок

Термодинамическое совершенство, определяемое энергетическим к. п. д., не является достаточным критерием выбора того или иного способа разделения смеси или варианта технологической схемы. Анализ технико-экономической эффективности должен учитывать кинетические и термодинамические характеристики процесса с учетом их стоимостных эквивалентов.

Стоимостные показатели промышленных газоразделительных систем выражены приведенными затратами:

$$Z = E_n K + S, \quad (7.108)$$

где K — единовременные капитальные затраты; E_n — нормальный коэффициент эффективности, различный по отраслям промышленности; S — годовые эксплуатационные расходы. Выражение (7.108) записано в предположении, что сооружение газоразделительной установки ограничено сроками не более года.

Капитальные вложения в мембранные установки определяются прежде всего стоимостью мембраны и компрессорного оборудования:

$$K = (1 + c) \left[\sum_{i=1}^N (1 + a_i) \pi_{mi} A_i + \sum_{i=1}^N (1 + b_i) \pi_{ki} z_{ki} \right], \quad (7.109)$$

где π_{mi} и A_i — стоимость 1 м² мембраны и площадь ее поверхности в i -ступени разделения; a_i — коэффициент, учитывающий стоимость аппаратного оформления ступени (в долях от стоимости мембраны); π_{ki} и z_{ki} — цена и число компрессоров в ступени; b_i — коэффициент, учитывающий стоимость трубопроводов, арматуры в технологической схеме ступени (в долях от стоимости компрессора); c — коэффициент, учитывающий стоимость строительно-монтажных работ.

Эксплуатационные издержки складываются из затрат на энергию, амортизационные отчисления и зарплату обслуживающего персонала.

$$S = c_e \dot{V} \bar{W} + S_a + S_{з.п.},$$

где c_e — цена на энергию; \dot{V} — годовая производительность; \bar{W} — удельный расход энергии на единицу продукции или единицу перерабатываемого газа.

В качестве стоимостного показателя могут быть использованы удельные затраты на единицу продукции.

Выбор оптимального варианта схемы или технологического режима основан на использовании разностного и экстремального метода исследования приведенных затрат.

Разностный метод расчета экономии приведенных затрат позволит сравнивать варианты, учитывая только те составляющие затрат, по которым имеются различия. Этот подход удобен при выборе альтернативных решений, когда речь идет о конкурирующих способах разделения смеси, например мембранный или криогенный способы разделения воздуха.

Для оптимизации технологических режимов процесса разделения предпочтительнее аналитический метод поиска минимума приведенных затрат ($Z \rightarrow \min$). Для решения этой задачи необходима аналитическая форма зависимости капитальных и эксплуатационных затрат от ряда технологических параметров, значения которых могут варьироваться. По существу, речь идет об отыскании функций $W = \varphi(x_1, \dots, x_k)$ и $\sum_i A_i = f(x_1, \dots, x_k)$,

характеризующих зависимость удельных расходов энергии и суммарной площади поверхности мембран в установке от варьируемых переменных x_i , в качестве которых могут быть использованы термодинамические и гидродинамические параметры, коэффициенты деления и рециркуляции газовых потоков и т. д.

Аналитический аппарат для определения кинетических и термодинамических характеристик процесса разделения изложен в главах 4—7, при этом необходимо учесть изменение газоразделительных свойств мембраны под воздействием меняющихся условий (см. гл. 2 и 3). Обычно редки случаи, когда удается получить аналитические формы искомых функций.

Поиск минимума приведенных затрат и определение оптимальных значений технологических параметров необходимо выполнять в условиях тождественности учета влияющих факторов. К ним относятся не только технические условия процесса разделения (например, производительность и коэффициент извлечения целевого компонента), но ряд социальных характеристик, прежде всего условия безопасности труда и требования экологии.

В гл. 8 будут сопоставлены технико-экономические показатели при разделении некоторых газовых смесей, здесь лишь отметим, что мембранные газоразделительные системы, уступая традиционным методам разделения смеси (ректификация или сорбция) по ряду основных энергетических и экономических критериев, имеют явные преимущества при учете социальных и экологических требований.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

8.1. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

По оценке экономистов [3, 4], к 2025 г. потребность в водороде увеличится в 15—17 раз. Во многих производствах водород используют отнюдь не полностью, некоторая его часть в виде сбросных газов выводится из процессов и либо теряется совсем, либо используется в качестве низкокалорийного топлива. Рациональнее, конечно, извлекать водород из этих газов и возвращать его в процесс, однако применение для этих целей методов адсорбции, абсорбции, дистилляции, как правило, неэффективно. Более перспективным, из-за высокой водородопроницаемости и больших значений фактора разделения (селективности) по водороду в металлах и полимерных материалах, представляется мембранный метод разделения.

8.1.1. Выделение водорода в производстве аммиака

Современные схемы синтеза аммиака — циркуляционные, т. е. часть азотоводородной смеси непрерывно превращается в колонне синтеза в аммиак, который и выводится из установки. В циркуляционных газах растет содержание инертных примесей — аргона, гелия, криптона, ксенона, что снижает скорость реакции, а следовательно, и технико-экономические показатели процесса. Поэтому часть циркуляционных, так называемых продувочных газов непрерывно выводится из цикла. В современных установках синтеза аммиака оптимальным считается 11—13%-е содержание инертных примесей в циркуляционных газах, при этом расход продувочных газов, например на установке производительностью 1500 т NH_3 /сут составляет до 10 000 м³/ч. Таким образом, с продувочными газами из цикла выводится (на 1 т производимого NH_3) около 110 м³ азотоводородной смеси, что для установки мощностью 1500 т NH_3 /сут эквивалентно потерям ≈ 19 млн. м³/год природного газа [3, 5]. Выделение водорода из продувочных газов вместо сжигания их в качестве низкокалорийного источника тепла позволяет при той же производительности сократить энергозатраты на процесс синтеза аммиака за счет снижения расхода природного и технологического (синтез-газа) газов на 2—2,5%. При постоянстве расхода природного газа возможно 5%-е повышение производительности системы [3].

Процессы извлечения водорода из продувочных газов — адсорбционный, абсорбционный и криогенный — имеют ряд существенных недостатков (прежде всего большие капитальные и

эксплуатационные затраты) и, кроме процесса низкотемпературной ректификации [6, 7], не нашли широкого промышленного применения. Совершенно новые перспективы в этой области открылись с разработкой мембранных методов разделения газов [8].

Мембраны. Первые инженерные разработки по извлечению водорода с помощью металлических мембран на основе сплавов палладия начаты 15—20 лет назад. Процесс выделения водорода предлагали проводить при температурах от 673 до 900 К в одну [9] или две ступени [10, 11]. Степень регенерации водорода достигает 90% (одноступенчатое разделение при давлении исходного газа 15 МПа и давлении пермеата 0,2—0,3 МПа) и 98,5% при двухстадийном процессе (давление в напорном канале до 45 МПа, давление пермеата I ступени — 3—7 МПа, II ступени — атмосферное). Одно из достоинств металлических мембран — возможность получения водорода, практически не содержащего примесей. Так, применение мембран на основе сплава палладия с серебром в установках каскадного типа английской фирмы «Джонсон Маттей Металс» [12] позволило получить пермеат, содержащий 99,99995% (об.) H_2 . Отметим, что для этого необходимо, чтобы концентрация водорода в исходной смеси была не менее 99% (об.) H_2 . Процесс проводится при температуре 550—600 К под давлением $\approx 2,1$ МПа. Производительность установки от 14 до 56 м³/ч высококонцентрированного водорода. Однако в промышленности металлические мембраны на основе палладия и его сплавов используются редко, в основном из-за дефицитности и высокой стоимости мембран, необратимого «отравления» палладия, необходимости поддержания высоких температур.

В связи с этим внимание исследователей привлекли мембраны из гораздо более дешевых, недефицитных и «неотравляемых» полимерных материалов, обладающих к тому же высокими разделительными способностями по водороду.

К тому же, в отличие от металлических, полимерные мембраны можно получить в виде плоских пленок или полых волокон, обладающих, как отмечалось выше, очень большой удельной поверхностью. Характеристики полимерных мембран, применяемых для выделения водорода из газов, представлены в табл. 8.1.

Из табл. 8.1 видно, что лучшим комплексом свойств — удельной производительностью (проницаемостью) и высокой селективностью к целевому продукту (водороду) — обладают мембраны на основе ацетата целлюлозы, как асимметричные, так и в виде полых волокон [6, 13, 14, 23—25, 28]; полые композиционные волокна фирмы «Монсанто» на основе полисульфона, ацетата целлюлозы или поликарбонатов с активным слоем из полиорганосилоксана [26, 30, 31]; полые волокна из поли-4-метилпентана-1 [6, 14], а также кремнийорганические асимметричные мембраны, созданные в СССР (совместно с фирмой «Рон-Пуленк») из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), разработанного в Институте нефтехимического синтеза АН СССР [14—16, 29]. Перспек-

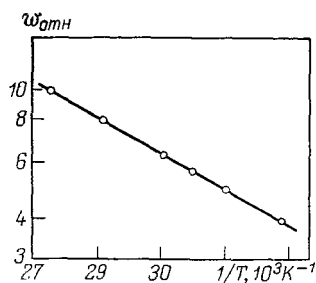


Рис. 8.1. Зависимость скорости переноса водорода через мембрану $\omega_{\text{отн}}$ (относ. ед.) от температуры [32]

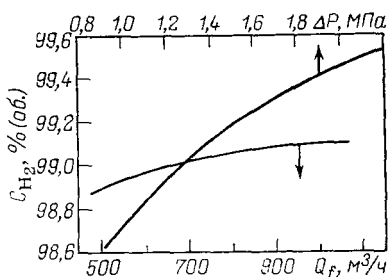


Рис. 8.2. Зависимость концентрации водорода в пермеате, % (об.), от расхода исходного газа (Q_f) и разности давлений (ΔP); в исходном газе содержится 80% (об.) H_2 [32]

тивными материалами являются высокопроницаемый поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид [18, 19], а также полиимид, обладающий высокой селективностью к водороду [20, 21].

Установки. Продувочные газы таких циклических процессов, как синтез аммиака и переработка нефти, содержат жидкости в дисперсном состоянии, поэтому обычно в промышленных установках выделения водорода обязательно предусматривается стадия подготовки газа перед подачей в мембранные аппараты. Температуру процесса поддерживают такой, чтобы, с одной стороны, не допустить конденсацию паров воды на поверхности мембран, а с другой — увеличить скорость массопереноса водорода через мембрану. По мере обеднения исходной смеси водородом увеличивается парциальное давление углеводородов в газе, создаются условия для конденсации части углеводородов на поверхности мембран и, как следствие, увеличивается общее сопротивление процессу переноса. Во избежание этого процесс необходимо проводить при температуре на $10\text{--}11^\circ\text{C}$ выше точки росы обедненного водородом газового потока. Однако, на самом деле, выгодно поддерживать более высокую температуру, так как это увеличивает производительность установки (повышением коэффициента скорости массопереноса через мембрану). Влияние температуры на скорость переноса водорода через полимерную мембрану (на примере асимметричной ацетатцеллюлозной мембраны) представлено на рис. 8.1 [32].

Предел повышения рабочей температуры определяется неизбежным ухудшением механических свойств, а также заметным снижением селективности мембран. С ростом температуры ускоряется также и малоизученный процесс старения мембран. Поэтому выбор оптимальной температуры процесса — залог эффективной работы мембранной установки. Так, для извлечения водорода из газов нефтепереработки оптимальной (в зависимости от состава исходного газа) является температура от 325 до

Таблица 8.1. Коэффициент проницаемости (Λ) и проницаемость (Q) полимерных мембран по водороду и сопутствующим ему газам

Полимер*	Тип мем-браны**	Толщина селективно-го слоя, мкм	$\Delta \cdot 10^{15}$, моль·м/(м ² ·с·Па)						Фактор разделения			Источник
			$Q \cdot 10^9$, м ³ /(м ² ·с·Па)						H_2/N_2	H_2/CH_4	H_2/CO	
			H_2									
			H_2	N_2	CH_4	CO						
Ацетат целлюлозы «Гасеп»	А	0,1	$\frac{11,0}{2,5}$	$\frac{0,17}{0,04}$	$\frac{0,18}{0,04}$	$\frac{0,27}{0,06}$	64,7	61,0	41,0	[13]		
			$\frac{78,6}{0,09}$	$\frac{3,2}{0,0036}$	$\frac{0,66}{0,0007}$	—					24,6	119,1
ПМД «Дюпон»	Б	20	$\frac{15,5}{0,02}$	$\frac{0,36}{0,0004}$	$\frac{0,86}{0,001}$	—	43,0	18,0	—	[8, 14]		
78% ПТФЭ+ +22% ПМД «Дюпон»	А	0,2	$\frac{78,6}{8,8}$	$\frac{3,7}{0,41}$	$\frac{5,7}{0,64}$	$\frac{6,2}{0,7}$	21,2	13,8	12,6	[14—16]		
Поливинилтриметил- силан (ПВТМС)	А	10	$\frac{179}{0,4}$	$\frac{78,0}{0,17}$	$\frac{119,3}{0,27}$	$\frac{93,5}{0,21}$	2,3	1,5	1,9	[14—16]		
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	А	2	$\frac{176}{1,96}$	$\frac{39,8}{0,45}$	$\frac{123,9}{1,39}$	$\frac{44,2}{0,5}$	4,4	1,4	4,0	[16, 17]		
Полисилоксанарилат «Силар»	А	0,2	$\frac{115}{12,9}$	$\frac{48,7}{5,4}$	$\frac{188,0}{21,1}$	$\frac{62,0}{6,9}$	2,4	—	1,9	[16, 17]		
Полисилоксанкарбо- нат (Карбосил)	Б	15	$\frac{33,5}{0,05}$	$\frac{3,36}{0,001}$	$\frac{4,36}{0,0065}$	—	10,0	7,7	—	[14]		
Поли-4-метилпентен-1												

Поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксид)	В	—	$\frac{35,1}{—}$	—	$\frac{1,03}{—}$	$\frac{1,06}{—}$	—	34,0	22,0	[18, 19]
Полиимид «Дюпон»	В	—	$\frac{6,7}{—}$	—	—	$\frac{0,09}{—}$	—	—	74,0	[20]
Полиимид «Убэ косан»	В	—	$\frac{1,11}{—}$	—	—	$\frac{0,009}{—}$	—	—	121	[21]
«Юнлон Карбайд», полисульфон	В	—	$\frac{4,37}{—}$	—	$\frac{0,084}{—}$	$\frac{0,41}{—}$	—	52,0	40,0	[22]
Ацетат целлюлозы «Дюпон»	Б	9	$\frac{44,7-89,4}{0,112-0,224}$	$\frac{0,73}{0,0018}$	$\frac{0,58}{0,0014}$	$\frac{0,73}{0,0018}$	$\frac{61,2}{-122,4}$	$\frac{77,1}{-154,0}$	$\frac{61,2}{-122,4}$	[23, 25]
ПСН+ПОС «Монсанто»	Б	—	$\frac{—}{0,65}$	$\frac{—}{0,052}$	$\frac{—}{0,018}$	$\frac{—}{0,021}$	$\frac{12,4}{—}$	36,9	32,0	[26]
Фторопласт-42	Б	9	$\frac{0,62}{0,0018}$	$\frac{0,042}{0,0011}$	—	—	14,9	—	—	[27]
Ацетат целлюлозы	А	—	$\frac{—}{0,57-0,62}$	$\frac{—}{0,012}$	$\frac{—}{0,008-0,013}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{47,5}{-51,7}$	$\frac{43,8}{-77,5}$	—	[27a]

* ПМД — полиперфтор-2-метил-4-метил-1,3-диоксан; ПТФЭ — политетрафторэтилен; ПСН+ПОС — пористый полисульфон с нанесенным полиорганосилоксаном; фторопласт-42 — сополимер тетрафторэтилена с гексафторэтиленом.

** А, Б, В — соответственно асимметричная или композиционная плоская мембрана; полые волокна, в том числе асимметричные и композиционные; сплошная пленка.

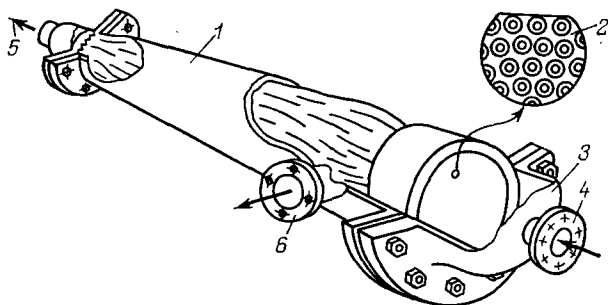


Рис. 8.3. Мембранный модуль «Пермасеп»:

1 — корпус; 2 — полые волокна; 3 — крышка; 4, 5, 6 — штуцера соответственно для ввода исходной смеси; вывода ретанта и пермеата

350 К. Из рис. 8.2 [32] следует, что в данных условиях скорость газа слабо влияет на эффективность разделения.

Продувочные газы циклических процессов обычно находятся под высоким (до 5,0—10,0 МПа) давлением, поэтому разность давлений — движущая сила массопереноса через мембрану — может быть большой. Гидравлическое сопротивление мембранной аппаратуры в этом случае существенной роли не играет и выбор конструкции определяют другие параметры, в основном плотность упаковки мембран. Поэтому наибольшее распространение в установках извлечения водорода нашли модули на полых волокнах, например мембранный модуль «Пермасеп» (рис. 8.3) [25].

Внешний диаметр волокон 36 мкм, внутренний 18 мкм. Пучок полых волокон запрессован в стальной корпус внутренним диаметром 0,3 м и длиной 5,5 м. В одном модуле (рис. 8.3) находится до 32 млн волокон, плотность упаковки достигает 50 000 м² площади мембран на 1 м³ рабочего объема аппарата. Полые волокна с двух сторон помещают в блоки из эпоксидной смолы, после затвердевания которой концы волокон обрезают. Пространство между блоками и внутренней поверхностью аппарата герметизируют. Исходную смесь вводят внутрь капилляров, пермеат выводят из «межтрубного» пространства. Производительность установки на основе аппарата «Пермасеп» по перерабатываемым продувочным газам до 10 000 м³/ч и может быть при необходимости увеличена параллельной установкой дополнительных мембранных аппаратов [25]. Давление исходного газа 7 МПа. Пермеат под давлением 2,8 МПа подают на всас компрессора свежей азотоводородной смеси. Ретант используют в качестве низкокалорийного топлива в трубчатой печи конверсии углеводородов. Состав газовых потоков (исходной смеси и пермеата) представлен в табл. 8.2.

ГИАП совместно с НПО «Химволокно» разработал и испытал аппарат на полых волокнах из фторопласта-42 (сополимер тетрафторэтилена с гексафторэтиленом). Размеры волокон 60××9,0 мкм. Рабочий объем аппарата 0,2435 м³, рабочая поверхность мембран 4200 м², т. е. плотность упаковки 17 000 м²/м³. Установки с одним мембранным модулем способны концентрировать водород из его смеси с азотом (2300 м³/ч), степень выделения Н₂ при перепаде давлений на мембране 2,74 МПа составляла 75,8% [27].

Таблица 8.2. Состав газовых потоков в мембранной установке «Дюпон»

Поток	Состав потока, % (об.)		
	водород	азот	инертные газы (CH ₄ +Ar)
Исходная смесь	65	21	14
Пермеат	90	5	5
Ретант (концентрат)	37	32	31

Наибольшее промышленное применение для выделения водорода получили установки фирмы «Монсанто», разработанные и внедренные в 70—80-х годах [30, 31, 33—35] на основе мембранного модуля с полыми волокнами «Призм» (рис. 8.4). Мембрана, применяемая в этих модулях, представляет собой асимметричное полое волокно на основе полисульфона, на внешнюю поверхность которого нанесен тонкий диффузионный слой из полиорганосилоксана, обладающего высокой газопроницаемостью, но сравнительно низкой селективностью.

Внешний диаметр композиционных полых волокон RM (Resistance Model), используемых в модуле — 0,8 мм, внутренний — 0,4 мм. Число волокон — до нескольких десятков тысяч при длине их от 3 до 6 м. Концы полых волокон с двух сторон заливаются эпоксидной смолой, причем один из блоков является заглушкой и в корпусе модуля не закрепляется, а другой — своеобразной «трубной решеткой», герметически уплотненный с корпусом аппарата. Поверхность мембран в модуле, содержащем 10 000 полых волокон длиной 6 м, составляет ≈ 120 м². Кожух аппарата диаметром 0,1—0,2 м выполнен из нержавеющей стали. Длина кожуха — в пределах 3—6 м. Обычно корпус устанавливают вертикально; под тяжестью заглушки внешние волокна прижимаются к стенке кожуха, что обеспечивает равномерное распределение газового потока по сечению аппарата. Пермеат выводят из «трубного пространства» полых волокон.

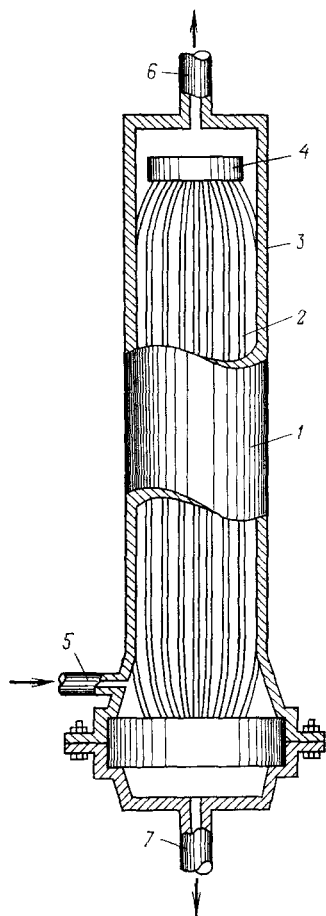
Модуль может работать при 0—55 °С и разности давлений между напорным и дренажным каналами 1,0—11,4 МПа. Предельно допускаемая разность давлений в аппарате 1—14,8 МПа. Одна из установок была запущена в 1979 г. в г. Лулинг (Луизиана, США) для очистки 3000 м³/ч продувочных газов синтеза аммиака под давлением 13,8 МПа. Давление пермеата, смешиваемого со свежей азотоводородной смесью, составляло 6,9 МПа, давление ретанта до 10,7 МПа. Состав газовых потоков представлен в табл. 8.3 [36]. Принципиальная схема двухступенча-

Таблица 8.3. Состав потоков в установке «Монсанто» [36]

Поток	Состав газов, % (об.)		
	водород	азот	инертные газы (CH ₄ +Ar)
Исходная смесь	64	23	13
Пермеат	90	6	4
Ретант	18	53	29

Рис. 8.4. Мембранный модуль «Призм»:

1 — корпус; 2 — полые волокна; 3 — стенка корпуса; 4 — заглушка; 5, 6, 7 — штуцера соответственно для ввода исходной смеси, вывода ретанта и пермеата



той установки выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака производительностью 1000 т/сут, представлена на рис. 8.5 [30].

Мембранная установка включает 12 мембранных аппаратов, каждый из которых имеет внутренний диаметр 0,1 м и длину 3,0 м, и смонтирована на площади около 60 м². Продувочные газы, содержащие после стадии синтеза и конденсации около 2% (об.) аммиака, под давлением 14 МПа направляют в скруббер водной промывки для окончательного улавливания NH₃. Газовая смесь, очищенная от аммиака и содержащая 62,3% (об.) водорода, 20,9% (об.) азота, 10,4% (об.) метана и 6,4% (об.) аргона, проходит через 8 последовательно установленных аппаратов I ступени очистки. Пермеат I ступени, содержащий 87,3% (об.) водорода, под давлением 7,0 МПа подают на вторую ступень компрессора свежей азотоводородной смеси и возвращают в производство. Ретант после I ступени разделения направляют на 4 последовательно расположенных мембранных аппарата II ступени. Обогащенный до 84,8% (об.) по водороду газовый поток под давлением 2,5 МПа возвращают на I ступень компрессора свежего газа и далее в цикл. Суммарная степень выделения водорода — 87,6%. Обедненный водородом [$\approx 20,8\%$ (об.) H₂] ретант после II ступени

установки сжигают в трубчатой печи конверсии углеводородов. Работу установки хорошо иллюстрирует табл. 8.4.

Интересно, что концентрация аргона в сбросном потоке достигает значительных [до 13% (об.)] величин и, следовательно, возможно параллельное получение в блоке глубокого охлаждения товарного продукта — дефицитного аргона.

Процесс концентрирования водорода из продувочных газов с использованием мембранных аппаратов плоскокамерного типа реализован в СССР НПО «Криогенмаш» [14, 37]. Испытания опытной установки (мембрана — асимметричная ПВТМС), обеспечивающей получение 500 м³/ч водорода концентрацией 97—98% (об.) из азотоводородной смеси, находящейся под давлением 2,5 МПа, позволили перейти к проектированию, монтажу и эксплуатации промышленного агрегата. Установка производительностью 9000 м³/ч пермеата, содержащего не менее 94% (об.) водорода, состоит из 38 аппаратов с плоскокамерным расположением мембранных элементов. Диаметр кожуха аппарата

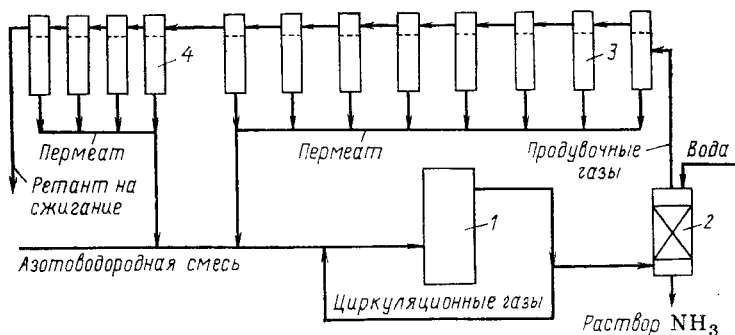


Рис. 8.5. Принципиальная схема установки двухступенчатой очистки продувочных газов:

1 — колонна синтеза аммиака; 2 — скруббер; 3 — мембранные аппараты «Призм» I ступени (8 штук); 4 — мембранные аппараты «Призм» II ступени (4 штуки)

0,27 м, длина — 2,5 м. Исходная смесь газов поступает на установку под давлением 2,2 МПа и в аппарате последовательно проходит через мембранные элементы. Пермеат выводят под давлением 1,1 МПа.

Следует отметить, что мембранная установка по извлечению водорода из продувочных газов синтеза аммиака становится неотъемлемой частью современного энерготехнологического агрегата большой единичной мощности и дает существенную прибыль. Так, за 1981 г. только на установках «Призм» извлекали около 1 млрд. м³ водорода в год [38]. По данным «Монсанто» [39], себестоимость полученного с помощью мембранной установки технического водорода составляет 0,028 долл/м³, в то время как рыночная цена этого продукта 0,143—0,214 долл/м³. Поэтому, например, для установки двухступенчатой очистки производительностью (см. табл. 8.4) по техническому водороду 2084 м³/ч, годовой экономический эффект составляет около 2 млн. долл.

8.1.2. Выделение водорода в процессах нефтехимического и основного органического синтеза

Продувочные и сбросные газы циклических процессов нефтепереработки и нефтехимического синтеза (гидроочистки, гидрирования углеводородов, каталитического и гидрокрекинга, синтеза высших спиртов и т. д.) содержат кроме водорода [концентрация которого достигает 60—75% (об.)] азот, аргон, оксид и диоксид углерода, алифатические углеводороды C₁—C₆, ароматические соединения C₆—C₈, соединения серы и т. д. Расход этих газов, находящихся обычно под высоким (3,5—10,5 МПа) давлением, на современных нефтехимических установках может достигать 20 000 м³/ч.

Вплоть до настоящего времени такие газы использовали в основном в качестве низкокалорийного топлива или сжигали в

Таблица 8.4. Параметры работы двухступенчатой установки выделения водорода из продувочных газов синтеза аммиака [30]

Параметры	Газовая смесь на очистку		Пермеат I ступени		Пермеат II ступени		Ретант	
	м ³ /ч	%	м ³ /ч	%	м ³ /ч	%	м ³ /ч	%
Расход газа:								
общий	3821	100	1591	41,6	820	21,5	1410	36,9
водорода	2379	100	1389	58,3	695	29,3	293	12,3
азота	800	100	112	14,0	68	8,5	619	77,5
метана	409	100	58	13,9	35	8,6	317	77,5
аргона	233	100	32	13,7	20	8,6	181	77,7
Содержание водорода, % (об.)	62,3		87,3		84,8		20,8	
Давление, МПа	14,0		7,0		2,5		9,5	

факелах, загрязняя атмосферу. Применяя мембранные газоразделительные установки, можно получить обогащенный до 92—98% (об.) по водороду газовый поток и возвратить его в производство, например на стадию гидрирования. Это позволит, с одной стороны, увеличить мощность установок гидрирования, а с другой — экономить на получении свежего водорода (при постоянстве производительности).

Промышленной реализации предшествовали испытания пилотных мембранных установок. Так, фирма «Монсанто» характеристики мембранного выделения водорода в процессах

Таблица 8.5. Результаты испытания мембранной установки на полых волокнах в процессах нефтехимии [40]

Процесс	Давление, МПа		Содержание водорода, % (об.)		Продолжительность испытаний, сут.
	исходного газа	пермеата	в исходном газе	в пермеате	
Гидродесульфурация масел	4,20	0,34/1,0	60	95	120
Гидродесульфурация нефти	4,13	1,72	85	98	150
Гидрирование дизельного топлива	3,65	1,17	70	95	90
Гидрирование легкой масляной фракции	4,82	0,69	61	94	90
Установка каталитического крекинга	5,86	0,69	12	60	90
То же	4,69	0,59	26	84	150
—»—	4,48	0,34	17	73	60
Установка гидрокрекинга	7,23	1,72	65	94	180
То же	10,47/8,27	6,06/2,86	67	97	120

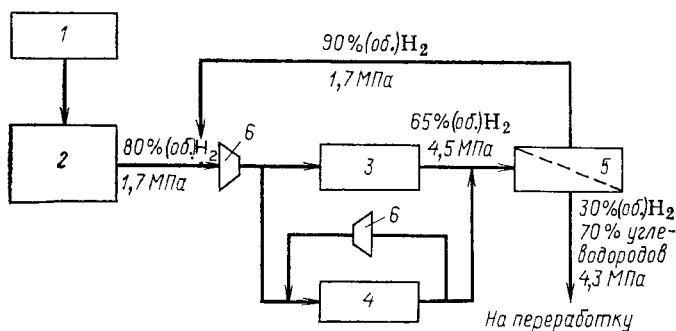


Рис. 8.6. Схема процесса гидроочистки нефти совместно с мембранной установкой для выделения водорода из продувочных ($2000 \text{ м}^3/\text{г}$) газов [40]:

1 — колонна каталитического риформинга; 2, 3, 4 — аппараты для гидроочистки соответственно нефти, легкой и тяжелой масляных фракций; 5 — мембранная установка; 6 — компрессоры

нефтехимии (табл. 8.5) определяла с помощью стандартных переносных установок, имеющих следующие габариты: длину — 1,5 м, ширину — 1 м и высоту — 2,5 м. Установка, помимо двух мембранных модулей на полых волокнах диаметром 0,025 м и длиной 1,5 м, была оборудована средствами контроля и регулирования давления, температуры и расхода газов [40].

Опыт работы полупромышленной установки показал, что, например при гидроочистке концентрацию водорода в пермеате можно увеличить до величин, позволяющих использовать его в качестве исходного реагента в процессе гидрокрекинга.

Данные полупромышленных испытаний мембранной установки на основе модулей «Призм» были использованы при разработке проекта промышленной установки гидроочистки нефти, включающей стадию мембранного выделения водорода, а также при эксплуатации установки (рис. 8.6). Использование мембранной газоразделительной установки на стадии гидроочистки позволило вернуть в цикл до 90% водорода, содержащегося в продувочных газах.

Выделять водород можно и из выхлопных газов крекинг-процессов, имеющих относительно низкое давление 1,7—2,8 МПа и содержащих от 40 до 60% (об.) H_2 . Обогащенный водородом пермеат давлением 0,3—0,7 МПа компримируют и используют в качестве сырья в процессах гидрирования.

В нефтехимической промышленности при гидрировании углеводородного сырья часть циркулирующего газового потока (продувочные газы) периодически или непрерывно выводят из системы. Цель этой операции — вывод из цикла инертных газов для поддержания на определенном уровне концентрации водорода в реакционной смеси. Применение мембранных газоразделительных установок позволяет утилизировать водород из этих газов, одновременно повысить концентрацию водорода в колонне гидрокрекинга и, как следствие, увеличить скорость процес-

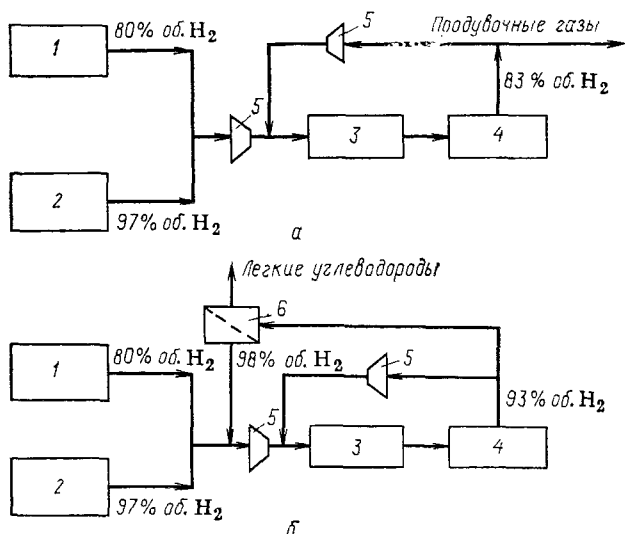


Рис. 8.7. Принципиальная схема процесса гидрокрекинга [40]:

a — без возврата водорода продувочных газов в процесс; *б* — с утилизацией водорода с помощью мембранных аппаратов; 1 — реактор каталитического риформинга; 2 — установка получения водорода; 3 — установки гидрокрекинга; 4 — брызгоотделитель; 5 — компрессоры; 6 — мембранная газоразделительная установка

са. На рис. 8.7, *a* представлена традиционная схема процесса гидрокрекинга. Концентрация водорода в циркуляционных и продувочном газе (выводимом из цикла) составляет приблизительно 83% (об.). Из рис. 8.7, *б* наглядно видны преимущества комбинированной схемы с рекуперацией 85% выбрасываемого ранее водорода (на мембранную установку направляется только десятая часть циркуляционных газов): увеличение концентрации водорода в рецикле с 83 до 93% (об.); экономия сырья для получения водорода; снижение энергозатрат на процесс; увеличение до 1,0 МПа парциального давления водорода в колонне крекинга и, следовательно, скорости процесса (производительность колонны); возможность, не меняя производительности, снизить давление в зоне крекинга.

Обработка сбросных газов нефтепереработки на мембранной установке позволяет, кроме обогащенного водородом пермеата, возвращаемого в цикл, получать ретант, по составу и теплотворной способности аналогичный природному газу — так называемый эрзац-природный газ.

Фирмой «Сепарекс» разработан и испытан [41] процесс получения синтез-газа с заданным соотношением водорода и оксида углерода с помощью аппаратов с рулонными (спиральными) фильтрующими элементами на основе ацетата целлюлозы (рис. 8.8). В стальной кожух аппарата длиной 6,7 м последовательно вставлены 6 элементов с суммарной поверхностью мембран до 156 м². Пространство между рулонными элементами и

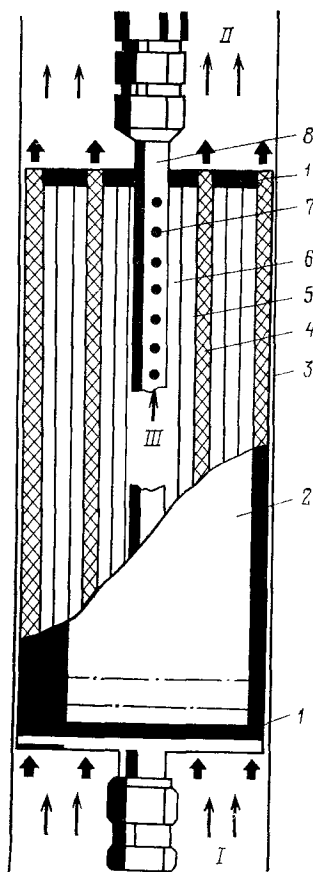
Рис. 8.8. Мембранный модуль с рулонными (спиральными) элементами:

1 — клеевая изоляция на входе газа (I) и выходе реагента (II); 2 — изолирующая оболочка из эпоксидной смолы; 3 — стальной толстостенный кожух; 4 — напорный канал; 5 — мембрана с подложкой; 6 — дренажный канал; 7 — отверстие для сбора пермеата (III); 8 — коллектор пермеата

внутренней стенкой кожуха заполняют изолирующим составом на основе эпоксидной смолы с тем, чтобы газовый поток проходил через мембраны. Каждый свернутый в рулон элемент состоит из двух склеенных с трех сторон между собой мембран, разделенных пористым дренажным материалом, по которому движется пермеат, выводимый из модуля через полую перфорированную дренажную трубку-коллектор. Преимуществом аппаратов «Сепарекс» и вообще рулонных модулей по сравнению с аппаратами на основе полых волокон является разборность конструкции и возможность замены вышедших из строя модулей непосредственно на рабочей площадке, в цеху.

Аппараты в установке соединяются либо последовательно, либо параллельно, в зависимости от необходимой степени очистки или от нагрузки по очищаемому газу. При параллельном расположении аппаратов могут быть достигнуты более высокие нагрузки по исходному газу (по сравнению с последовательным расположением) при той же степени извлечения целевого компонента газовой смеси; при последовательном — при той же производительности по исходному газу — достигаются более высокие степени очистки [42]. Для каждого аппарата существует максимальная нагрузка по газу, определяемая гидравлическими потерями и механической прочностью самой мембраны. Минимальная же нагрузка определяется явлением концентрационной поляризации. Поэтому обычно в мембранной установке аппараты располагают последовательно-параллельно.

Процесс получения синтез-газа заданного состава проводят следующим образом. Исходный газовый поток после установки риформинга, содержащий 75% (об.) H_2 и 25% (об.) CO , направляют на мембранную установку. Пермеат, обогащенный до 98% (об.) водородом, сжимают до 2,1 МПа и направляют на установку синтеза высших спиртов. Ретант высокого давления, содержащий 50% (об.) водорода и 50% (об.) оксида углерода, используют в качестве синтез-газа.



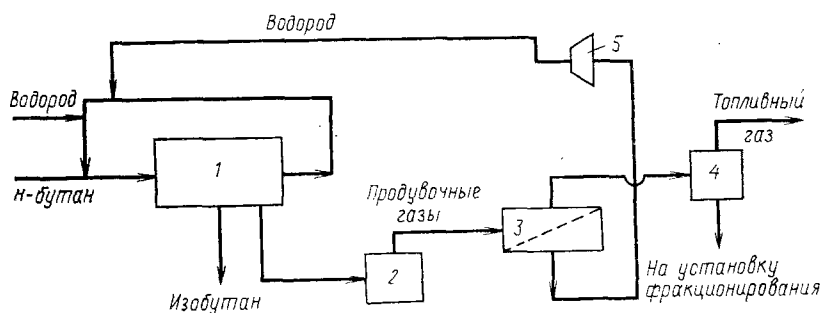


Рис. 8.9. Выделение водорода из продувочных газов синтеза изобутана [41, 44]:

1 — блок синтеза изобутана; 2 — щелочная отмывка от HCl; 3 — мембранная установка; 4 — выделение пропана; 5 — компрессор

При прочих равных параметрах процесса в случае использования более селективной мембраны давление пермеата почти вдвое больше (при $\alpha = 34$ $P = 0,34$ МПа, а при $\alpha = 47$ $P = 0,69$ МПа) [43], следовательно, и затраты энергии на рекомпрессию для использования обогащенного водородом потока в процессах нефтехимического синтеза значительно меньше.

Принципиальная схема мембранной установки с рулонными элементами «Сепарекс» для выделения водорода из продувочных газов синтеза изобутана [41, 44] изображена на рис. 8.9. В процессе, названном «Бутамер», нормальный бутан в блоке синтеза подвергают каталитической изомеризации (в среде водорода с добавлением органических соединений хлора) с получением изобутана. Одновременно с целевым продуктом образуются пары HCl. Поэтому продувочные газы перед подачей на мембранную установку подвергают щелочной очистке от HCl. Пермеат, обогащенный водородом, после компримирования возвращают в блок синтеза, а ретант после выделения углеводородов $C_3—C_n$ в качестве топливного газа отправляют на сжигание. Результаты испытаний [41] представлены в табл. 8.6.

При использовании установки «Сепарекс» степень утилизации водорода составляет 90 %, а концентрация водорода в пермеате превышает 96 % (об.). Кроме того, увеличивается теплотворная способность обогащенного углеводородами газа (не прошедшего через мембрану) с 21 до 35 МДж/м³.

Интересно сравнить мембранный способ выделения водорода из продувочных газов с традиционными криогенным и адсорбционным (короткоцикловым безнагревным) методами [45, 46]. Оказывается, что капитальные вложения в мембранную и криогенную установку примерно одинаковы [45], однако эксплуатационные затраты на мембранный процесс существенно ниже, причем определяются они рядом преимуществ новой технологии разделения: процесс проводится при температуре окружающей среды, проще и существенно менее продолжительны периоды

Таблица 8.6. Результаты испытаний мембранных установок «Сепарекс» в процессе синтеза изобутана [41]

Характеристики	Исходная газовая смесь	Ретант	Пермеат
Давление, МПа	1,83	1,65	0,10
Расход, м ³ /ч	1340	470	870
Температура, К	316	311	311
Концентрация, % (об.):			
Н ₂	68,9	17,8	96,4
СН ₄	23,7	63,0	2,6
С ₂ и выше	6,8	19,0	0,2
НСI	0,6	0,2	0,8

пуска и остановки аппаратуры, намного проще и надежнее система автоматического контроля и регулирования и т. п.

Сравнение экономических характеристик мембранного и адсорбционного способа извлечения водорода из продувочных газов нефтепереработки представлено в табл. 8.7 [45, 46].

Приведенные выше данные позволяют заключить, что технология выделения водорода из газов (технологических и выхлопных) с помощью мембран переживает период резкого качественного и количественного роста. Поэтому в недалеком будущем следует ожидать, что все производства аммиака, метанола, продуктов нефтепереработки будут оснащены мембранными установками утилизации водорода.

8.2. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И СЕРОВОДОРОДА

Диоксид углерода и сероводород — неизбежные спутники природного, нефтяного (попутного) и «биологического» газа («биогаза»), а также разнообразных технологических газовых смесей, причем содержание CO₂ и H₂S в них может достигать высоких значений — до 40—45% (об.) [47—50].

8.2.1. Очистка природного и нефтяного (попутного) газов

Широкому промышленному применению мембранного способа очистки природного и нефтяного газов способствуют несколько причин. Во-первых, исходный газ находится, как правило, под повышенным давлением, поэтому отпадает необходимость в установке компрессоров. Во-вторых, пермеат, обогащенный извлекаемыми «кислыми» компонентами, может быть утилизирован непосредственно на месторождении (как правило, залежи нефти и газа соседствуют друг с другом), например для увеличения нефтеотдачи пластов и отработанных скважин. В-третьих, применение мембранной технологии позволяет получать очищенный и осушенный до необходимых стандартов газ без дополнительной обработки его другими (традиционными) методами.

Таблица 8.7. Сравнение относительных затрат на мембранное разделение и короткоцикловую безнагревную адсорбцию продувочных газов нефтепереработки [производительность — 8200 м³/ч; концентрация водорода в газе — 72% (об.)]

Параметры	Мембранная установка	Адсорбционная установка
Степень извлечения водорода, %	88,5	80
Капитальные (удельные) вложения	1,00	2,10
Эксплуатационные затраты	1,00	0,81
Себестоимость водорода	1,00	1,33

Мембраны. Для селективного выделения CO₂ и H₂S из смесей газов, содержащих в основном метан, в промышленном масштабе используют только полимерные (асимметричные или композиционные, плоские или в виде полых волокон) мембраны. В табл. 8.8 представлены характеристики мембран, полученных из наиболее перспективных полимерных материалов, применяемых для этих целей (в том числе и для получения гелиевого концентрата). Как видно из таблицы, лучшим комплексом свойств для выделения CO₂ и H₂S обладают плоские асимметричные мембраны из ацетата целлюлозы, ультратонкие (с толщиной селективного слоя до 200 Å) мембраны из сополимера поликарбоната с полидиметилсилоксаном (МЕМ-079), а также полые волокна на основе ацетата целлюлозы и полые волокна из полисульфона с полиорганосилоксаном типа RM «Монсанто». Перспективным представляется использование для очистки газов от CO₂ и H₂S высокоселективной мембраны на основе блок-сополимера «Серагель» [56].

Следует отметить, что в настоящее время многими исследователями ускоренно разрабатываются и так называемые «квазизжидкие» мембраны, принцип действия которых основан на протекании обратимой химической реакции материала мембраны (для «кислых» газов это обычно щелочи, или соли щелочных металлов) с выделяемым (целевым) компонентом и «облегченным» переносом этого компонента (обычно в виде комплекса с поглотителем) через мембрану. Применение такого рода мембран, отличающихся «сверхвысокой» селективностью (например, для смеси CO₂—CH₄ значение фактора разделения может достигать нескольких тысяч) может позволить улучшить эффективность проведения процессов мембранного газоразделения, расширить область их применения. Однако мембраны этого типа пока еще не вышли из стадии лабораторных разработок [51, 57—59].

Установки. Особенно эффективно применение мембранной установки для очистки природного и нефтяного газов от CO₂ для увеличения нефтеотдачи пластов (УНП). Известно, что вскоре после начала работы в режиме «мембранная очистка — УНП» концентрация CO₂ в газе (после дросселирования и отделения

нефти) начинает увеличиваться, достигая 80% (об.) [60]. Для удаления из газа возрастающего количества диоксида углерода необходимо наращивать производительность установки, что легко сделать простым увеличением числа мембранных модулей.

Следует отметить, что эффективная работа мембранных элементов и модулей (независимо от типа) невозможна без предварительной обработки газовой смеси перед подачей ее непосредственно на мембранную установку очистки. При разработке проекта конкретной установки необходимо учитывать присутствие в исходной смеси газов твердых частиц (пыли, золы, смол), капель насыщенных паров воды и нефти, легкоконденсируемых углеводородов и т. д. Поэтому во всех промышленных системах обычно устанавливают аппараты для осушки газов (например, гликолями), высокоэффективный сепаратор, фильтр. В случае необходимости после фильтра может быть установлен аппарат для очистки газа от тяжелых углеводородов. Иногда для того, чтобы исключить осушку и при этом избежать конденсации паров воды и образования пленки жидкости на мембранах, температуру подаваемого на установку исходного газа поддерживают на 10—12° выше температуры точки росы при условиях работы мембранного элемента, а корпуса модулей и трубопроводную арматуру исходного газа теплоизолируют.

В установках очистки природного и нефтяного газа наибольшее распространение получили мембранные аппараты на основе рулонных элементов, имеющие относительно высокую (до 1000 м²/м³) плотность упаковки мембран и небольшое (по сравнению с модулями на основе полых волокон) гидравлическое сопротивление. Например, фирма «Дельта Инджиниринг» разработала процесс «Делсеп» очистки природного и нефтяного газов с использованием рулонных элементов с асимметричной ацетатцеллюлозной мембраной «Гасеп» [13, 61—63]. На рис. 8.10

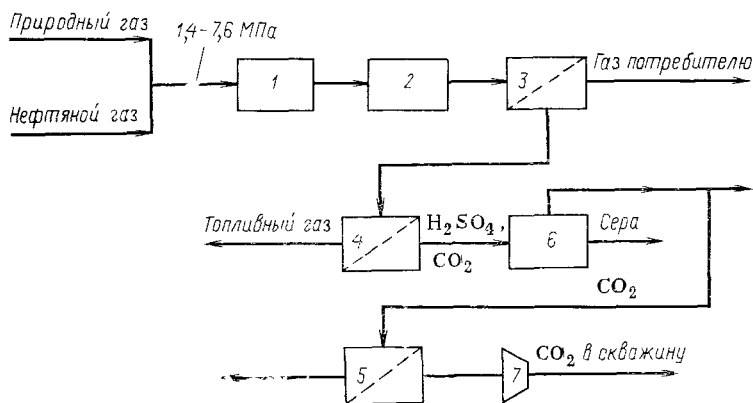


Рис. 8.10. Принципиальная схема мембранной очистки природного и нефтяного газа [13]:

1 — осушка гликолями; 2 — фильтр-сепаратор; 3, 4, 5 — мембранные модули; 6 — установка Клауса; 7 — компрессор

288 Таблица 8.8. Характеристики полимерных мембран и материалов для выделения CO_2 , H_2S и He из газов

Полимер*	Тип мемб- ры**	Толщина се- лективного слоя, мкм	$\Delta \cdot 10^{15}$, моль·м/(м ² ·с·Па)						Фактор разделения			Источник
			$Q \cdot 10^9$, м ³ /(м ² ·с·Па)						CO_2/CH_4	$\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	He/CH_4	
			CO_2	H_2S	He	CH_4	N_2	C_2H_6				
Поливинилтриметилсилан (ПВТМС)	A	0,2	$\frac{73,6}{8,24}$	—	$\frac{60,1}{6,73}$	$\frac{5,7}{0,64}$	$\frac{3,7}{0,41}$	$\frac{2,5}{0,28}$	12,9	—	10,5	[15, 16]
Ацетат целлюлозы «Гасеп»	A	0,1	$\frac{5,5}{1,23}$	$\frac{9,1}{2,04}$	$\frac{13,7}{3,07}$	$\frac{0,18}{0,043}$	$\frac{0,17}{0,040}$	$\frac{0,09}{0,021}$	30,6	50,6	76,1	[13]
ПСН+ПОС «Монсанто»	B	—	$\frac{—}{0,292}$	—	—	$\frac{—}{0,018}$	$\frac{—}{0,052}$	—	16,2	—	—	[26]
Ацетат целлюлозы «Дюпон»	B	9	$\frac{13,9}{0,035}$	—	—	$\frac{0,58}{0,0014}$	$\frac{0,73}{0,0018}$	—	24,0	—	—	[23, 25]
Полидиметилсилоксан	A	10	$\frac{894}{2,0}$	$\frac{2750}{6,2}$	$\frac{96,2}{0,22}$	$\frac{119}{0,27}$	$\frac{78}{0,175}$	$\frac{310}{0,42}$	7,5	23,1	0,8	[14—16]
Полисилоксанарилат «Силар»	A	2	$\frac{335}{3,75}$	—	$\frac{57,5}{0,64}$	$\frac{124}{1,39}$	$\frac{39,8}{0,45}$	—	2,7	—	0,5	[16, 17]
Полисилоксанкарбонат «Карбосил»	A	0,2	$\frac{553}{61,9}$	—	$\frac{64,2}{7,2}$	$\frac{188}{21,1}$	$\frac{48,7}{5,4}$	—	3,0	—	0,34	[16, 17]
ПМД «Дюпон»	B	20	—	—	$\frac{215}{0,24}$	$\frac{0,66}{0,0007}$	$\frac{3,2}{0,0036}$	—	—	—	325	[6, 15]
78% ПТФЭ+22% ПМД «Дюпон»	B	20	—	—	$\frac{113}{0,13}$	$\frac{0,86}{0,001}$	$\frac{0,36}{0,0004}$	—	—	—	130	[6]

MEM-079 «Дженерал электрик»	A	0,05	28,1	15,1	—	1,47	1,17	—	19,1	10,3	—	[12, 51]
MV-Шор 40	B	—	12,57	6,98	542,3	0,68	0,52	—	9,3	—	0,8	[12, 52]
MV-Шор 70	B	—	6330	—	—	679,4	419,0	—	3,6	—	0,35	[12, 52]
Полн-4-метилпентен-1	B	15	1210	—	117,6	336,0	94,1	—	—	—	6,0	[6, 14]
Поликарбонат (бисфенол)	B	—	—	—	26,1	4,36	3,36	—	—	—	35	[53]
Поликарбонат (тетраметилбисфенол)	B	—	3,36	—	0,040	0,0065	0,0040	—	20	—	49,0	[53]
Полисульфон (бисфенол)	B	—	—	—	5,04	0,43	0,11	0,03	33,0	—	20,0	[22]
Полисульфон (тетраметилбисфенол)	B	—	2,32	1,04	1,68	0,084	0,061	0,074	27,6	12,4	67,0	[53]
Ацетат целлюлозы	A	—	—	—	12,9	—	—	—	37,0	—	—	[28]
Полиэфиримид (ПЭИ)	A	—	0,24	0,48	0,70	0,008	0,012	—	18,5	36,9	53,8	[54]
ПЭИ+ПДМС (покрытне)	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[55]
Блок-сополимер Сергель-3760	B	—	18,6	33,6	—	0,21	0,51	1,1	84,5*	305,5	—	[56]
			—	—	—	—	—	—	—	—	—	

* ** — см. Примечания к табл. 8.1.

Примечания. 1. MEM-079 «Дженерал электрик» — сополимер поликарбоната с полидиметилсилоксаном; MV-Шор 40 (70) — полые волокна производства ФРГ (г. Дортмунд), материал не указывается.
2. Проницаемость определяли в интервале парциальных давлений: CO — 0,21—0,50 МПа; H₂S — 0,14—0,55 МПа; CH₄ — 0,56—0,93 МПа; N₂ — 1,29 МПа; C₂H₆ — 1,20—7,81 МПа. Фактор разделения рассчитан для ΔP=0,31 МПа.

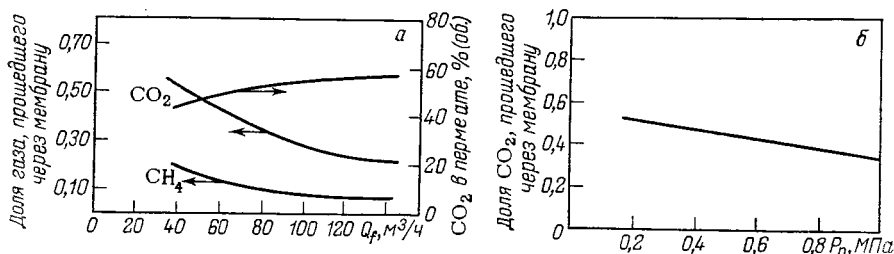


Рис. 8.11. Зависимость степени извлечения CO_2 (об. доля) от расхода исходного газа (а) и давления в канале пермеата (б) при содержании в исходном газе 12% (об.) CO_2

представлена принципиальная схема мембранной очистки природного и нефтяного газов с одновременным получением и использованием извлекаемых диоксида углерода (в установке для УНП) и сероводорода (в производстве серы).

Первая пилотная установка «Делсеп» с использованием рулонных элементов диаметром 51 и длиной 356 мм начала работать в Канаде (г. Калгари) в 1977 г. После успешных испытаний в установке стали использовать элементы с большей поверхностью мембран — диаметром 102 мм и длиной 1 м [61]. Перед подачей на мембранную установку газ осушали до температуры точки росы 255 К (-18°C). Содержание метана в исходном газе составляло $\approx 74\%$ (об.), диоксида углерода $\approx 15\%$ (об.). Давление газа, подаваемого на установку, поддерживали равным 5,5 МПа; нагрузку по газу изменяли от 35 до 145 м³/ч. Результаты испытаний представлены на рис. 8.11.

За два года испытания установки при различных нагрузках и составах исходной газовой смеси пористость мембран уменьшилась приблизительно на 20%.

Опыт эксплуатации установки «Делсеп» позволил определить оптимальные технологические параметры работы мембранной установки с рулонными элементами на основе ацетатцеллюлозной мембраны.

Исходный газ следует подавать на очистку под давлением 1,4—7,6 МПа. Газ перед поступлением на мембранные аппараты должен быть осушен, например гликолями, до температуры точки росы 255 К (-18°C) при давлении 5,5 МПа, а также очищен от твердых и жидких частиц фильтрованием.

Установка снабжена системой автоматического контроля и регулирования для распределения газа на мембранные модули. Число элементов в модуле можно изменять в зависимости от содержания CO_2 в исходном газе, требуемой степени очистки, давления исходного газа и т. д. При очистке 23 750 м³/ч природного газа, содержащего 20% (об.) CO_2 , размеры мембранной установки «Делсеп», смонтированной на платформе, не превышают $3,7 \times 2,7 \times 2,7$ м.

При необходимости более полного извлечения углеводородов (или получения более концентрированного по CO_2 газа для УНП) пермеат I ступени после рекомпрессии, охлаждения и фильтрования может быть направлен на II ступень мембранного разделения. Процесс особенно привлекателен при относительно высоком [20% (об.)] и к тому же увеличивающемся содержании CO_2 в исходном газе, что характерно при использовании диоксида углерода для УНП. Причем с увеличением концентраций CO_2 в исходном газе суммарную площадь мембран (т. е. число работающих мембранных элементов) в установке можно уменьшить. К тому же в этом случае можно отключить II ступень разделения, что резко снизит эксплуатационные расходы, значительную долю которых составляют затраты на рекомпрессию пермеата I ступени.

При работе мембранной установки в режиме УНП возникает ряд новых для технологии мембранного разделения газов проблем. Во-первых, из скважины на установку поступает не газ, а парогазожидкостная смесь. Поэтому необходимо предусмотреть установку сепаратора для разделения нефти, газа и влаги и аппарата для тщательной осушки газа.

Во-вторых, необычно велика [до 85% (об.)] концентрация легкопроникающего компонента (CO_2) в исходном газе. При этом из-за эффекта дросселирования резко снижается температура как пермеата, так и ретанта. Так, если концентрация CO_2 в газе, подаваемом на очистку, превышает 60% (об.), то температура пермеата и ретанта в результате разделения оказывается на 23° ниже температуры исходного газа. А, как известно, снижение температуры уменьшает проницаемость мембран. Поэтому разделение проводят не в одном, а в нескольких последовательно расположенных аппаратах, причем между аппаратами необходимо предусматривать установку теплообменников для подогрева газовой смеси. При проектировании промышленной установки расчет системы промежуточных теплообменников следует проводить таким образом, чтобы верхним температурным пределом подогрева была максимально допустимая рабочая температура мембраны (для мембраны из ацетата целлюлозы — 333 К [63]), а нижним — температура точки росы сбросного потока.

В-третьих, концентрация CO_2 в пермеате должна быть не менее 95% (об.), при этом содержание метана должно быть меньше 5% (об.). Обогащенный по диоксиду углерода газовый поток перед подачей в скважину необходимо компримировать до высоких (16,0—18,0 МПа) давлений. Температура точки росы газа* при давлении в напорном канале мембранного модуля 4,0 МПа равна 366 К (93°С). А так как температура мембраны в элементе должна быть ниже 333 К (60°С), то тяжелые компоненты необходимо предварительно удалить из исходной газовой смеси. Другой путь — снижение давления, а следовательно, и температуры точки росы исходного газа — невыгоден, так как приводит к увеличению поверхности мембран в аппарате.

Приведенные выше соображения позволили разработать [63] процесс извлечения диоксида углерода из попутного газа для режима УНП (рис. 8.12).

Авторы [13, 61] провели технико-экономический анализ работы мембранной установки (рис. 8.13). Расчет был сделан для двух основных вариантов работы мембранной системы: очистке природного газа в двухступенчатой установке; работы в режиме УНП при высоких концентрациях CO_2 в исходном газе. Для обоих вариантов приняты: нагрузка по исходному газу 23 750 м³/ч, давление — 6,5 МПа, концентрация CO_2 — от 10 до 90% (об.),

* Например, следующего состава [в % (об.)]: CO_2 — 14, CH_4 — 43, C_2H_6 — 26, C_3H_8 — 14, остальное — азот и тяжелые углеводороды.

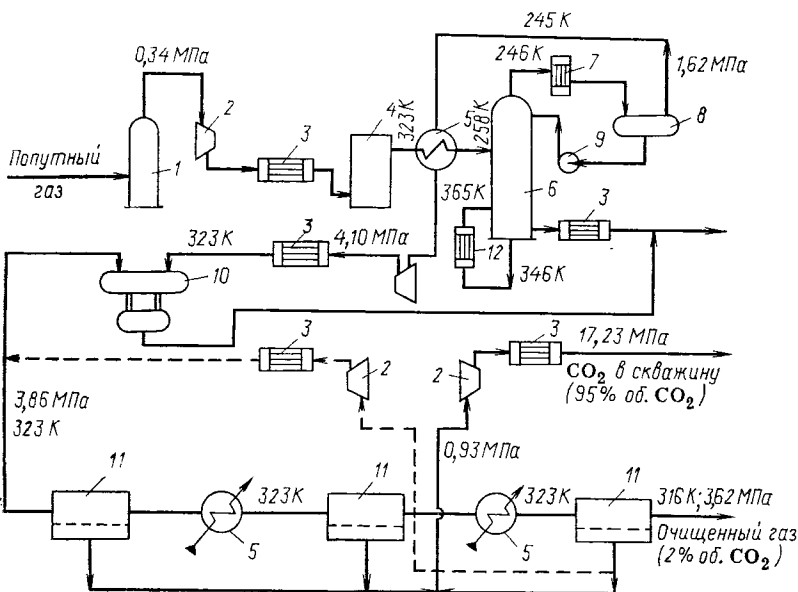


Рис. 8.12. Схема процесса «Делсеп» для работы в режиме УНП:

1 — брызгоотделитель; 2 — компрессоры; 3 — холодильники; 4 — аппарат осушки гликолями; 5 — регенеративные теплообменники; 6 — ректификационная колонна (флегмовое число $R=0,3$; 10 теоретических тарелок); 7 — дефлегматор; 8 — сборник флегмы; 9 — насос для флегмы; 10 — каплеотделитель; 11 — батареи мембранных элементов; 12 — кипятильник; пунктир — оборудование, включаемое в работу при относительно низкой концентрации CO_2 в попутном газе

а также следующие ограничения: время стабильной работы мембран или время «жизни» мембран — 3 года (результат эксперимента), содержание углеводородов в пермеате — 5% (об.); концентрация диоксида углерода в очищенном газе — ретанте — 2% (об.).

Расчеты показали, что капитальные вложения в установку двухступенчатой мембранной очистки природного газа, содержащего 20% (об.) CO_2 , в два раза меньше, чем на абсорбционную с использованием хемосорбента. Более того, единственным видом эксплуатационных затрат в мембранном процессе являются расходы на энергию (топливо), используемую для регенерации гликоля (после осушки газа) и для работы компрессора II ступени, причем расход топлива на эти цели составляет не более 30% от той же статьи затрат при абсорбционной (хемосорбционной) очистке.

Фирма «Сепарекс» разработала процесс очистки природного газа от кислых компонентов на аппаратах рулонного типа (описание конструкции — см. разд. 8.1) с использованием асимметричной мембраны из ацетата целлюлозы [41—43].

Испытания одной из пилотных установок с мембранными модулями диаметром 0,051 м проводили на природном газе, содержащем 30% (об.) CO_2 . Давление в потоке, подлежащем очистке, изменяли от 1,7 до 3,1 МПа, темпе-

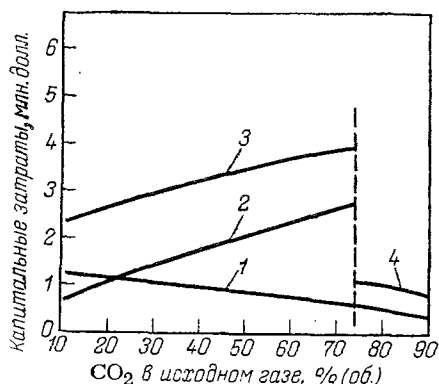
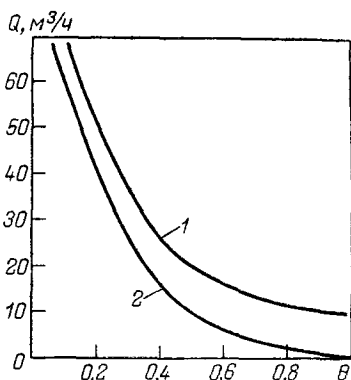


Рис. 8.13. Капитальные затраты на процесс «Делсеп»:

1 — на мембраны и мембранные аппараты (включая дополнительное оборудование); 2 — на компрессор 2-й ступени мембранного разделения; 3 — общие при очистке природного газа в двухступенчатой мембранной установке; 4 — общие при работе мембранной одноступенчатой установки в режиме УНП

Рис. 8.14. Зависимость коэффициента деления потока (θ) от объемной скорости потока газа Q :

1 — исходный газ (30% CO₂; 2,5 МПа, 294 К); 2 — детант



ратура газа не отличалась от температуры окружающей среды. Мембранная часть установки состояла из пяти аппаратов, расположенных параллельно, причем каждый аппарат представлял собой три последовательно соединенных модуля длиной 1,1 м. Ставилась цель снизить концентрацию CO₂ в очищенном потоке до величины менее 3,5% (об.) и оценить влияние различных технологических параметров — нагрузки по газу, давления, степени выделения CO₂ и температуры — на эффективность процесса разделения.

Опытные данные, представленные на рис. 8.14 и 8.15, дали возможность оценить влияние скорости потока в напорном канале на характеристики процесса разделения, позволили получить уравнения для расчета схемы соединения и числа модулей в установке в зависимости от заданного состава пермеата и очищенного от CO₂ природного газа. Обнаружено также, что для данного расположения модулей в установке и состава очищаемого газа существует некоторая критическая (или минимальная) скорость потока, что должно быть учтено при проектировании крупных промышленных установок.

Важным параметром, определяющим как технологию, так и экономику процесса, является стойкость мембран в рабочей среде или «время жизни», т. е. время стабильной работы мембраны в аппарате, по завершении которого мембрана должна быть заменена. Эксплуатация установки показала, что за 200 сут. работы проницаемость ацетатцеллюлозных мембран по CO₂ снизилась до 2,16 м³/(м²·ч·МПа); в течение последующих двух с половиной лет производительность установки уменьшилась еще на 6%. Таким образом, «время жизни» данной мембраны — не менее 3 лет.

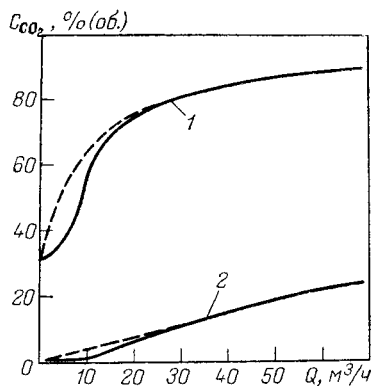


Рис. 8.15. Влияние объемной скорости потока газа (Q) на концентрацию CO_2 в пермеате (1) и ретанте (2):

сплошные линии — экспериментальные данные; пунктир — расчетные

Параметры работы другой полупромышленной установки «Сепарекс», состоящей из 24 таких же модулей диаметром 0,051 м, по очистке природного газа высокого (5,5 МПа) давления представлены в табл. 8.9. Исходный газ перед подачей на разделение подвергался осушке.

Опыт работы установки показал возможность эффективной очистки природного газа от CO_2 в одну ступень, причем очищенный газ вполне соответствовал предъявляемым к нему жестким требованиям; низкими оказались и гидравлические потери.

На установках с ацетатцеллюлозными мембранами возможно и осушать природный газ до необходимых норм, так как проницаемость паров воды через эти мембраны в 500 раз превышает проницаемость метана [41, 43]. Осушку можно производить и одновременно с очисткой от CO_2 и H_2S . Первая из установок «Сепарекс» работала в этом режиме (осушка — очистка от CO_2) в течение 2 мес, причем снижения проницаемости и селективности по CO_2 обнаружено не было. Исходный газ был насыщен парами воды при 3,1 МПа в интервале температур 300—308 К, что соответствует 0,131—0,211% воды. С целью предотвращения конденсации паров воды на мембранах давление в исходном газе перед подачей на установку снижали до 1,7 МПа (относительная влажность 57%) или до 2,4 МПа (относительная влажность 78%).

После осушки получали природный газ, имеющий температуру точки росы ниже 225 К (<0,1%), т. е. из исходного газа было удалено более 97% влаги.

На рис. 8.16 по данным испытаний полупромышленных установок представлена технико-экономическая оценка мембранного метода осушки природного газа [43]. В расчетах принимали проницаемость паров воды (определенную при испытании на реальном газе), равную $55,27 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$, и селективность в паре пары воды — метан, равную 500.

На основе результатов полупромышленных испытаний разработан процесс подготовки природного газа морских месторождений, при этом вместо традиционной гликолевой осушки используют мембранную (из ацетатцеллюлозы) установку (рис. 8.17), гораздо меньших массы и габаритов. Это позволяет сократить размеры морских газодобывающих платформ, уменьшить число их опор (например с 8 до 6), а значит и стоимость. Подсчитано, что экономия от снижения стоимости равна затратам на приобретение мембранной установки. Кроме того, можно проводить на одной и той же установке одновременно осушку и очистку природного газа непосредственно на месторождениях, удаленных от потребителей. А это, в свою очередь, позволит снизить расходы на транспортирование газа и на защиту трубопроводов от коррозии.

Таблица 8.9. Параметры работы установки

Поток	Давле- ние МПа	Темпера- тура, К	Состав газа, % (мол.)				
			CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C _n H _{2n} (n > 3)	N ₂
Исходный газ	5,51	304	26,7	70,5	1,5	0,1	1,2
Пермеат	0,07	304	69,0	31,0	Следы	Следы	Следы
Очищенный газ (ретант)	5,32	304	1,7	93,2	2,7	0,5	1,9

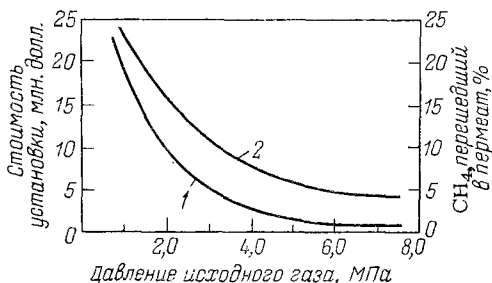
«Грейс системс» провела испытания полупромышленных установок с аппаратами рулонного типа по очистке газа от CO₂ и N₂ [44]. Диаметр мембранного элемента 0,203 м (о материале мембраны в литературе сведений нет). Результаты испытаний трех установок, эксплуатируемых на различных месторождениях США, представлены в табл. 8.10. Все установки снабжены теплообменниками для регулирования температуры газа и фильтрами для очистки газов от брызг и паров. Из таблицы видно, что очищенный на мембранных установках газ (за исключением установки, состоящей из одного элемента), вполне удовлетворяет требованиям стандартов, предъявляемых к продукционному природному газу.

Обычно считают, что применительно к очистке природного газа мембранные методы эффективны только для удаления основной массы примесей, а для более тонкой доочистки необходимо применять либо методы с использованием химических абсорбентов, либо адсорбционные [13, 41—43, 61, 63]. Авторы [44] сравнили затраты на двухступенчатый мембранный процесс с абсорбционным диэтаноламиновым (ДЭА) при «невыгодных» для мембранного способа условиях. Оказалось, что даже при такой низкой концентрации CO₂ в газе, как 4% (об.), затраты на эти процессы сравнимы. В табл. 8.11 приведено сравнение затрат (в ценах 1983 г.) на очистку 3350 м³/ч природного газа, находящегося под давлением 7,7 МПа и содержащего 8% (об.) диоксида углерода.

Таким образом, капитальные и эксплуатационные затраты на мембранный процесс соответственно на 25 и 60% ниже, чем на абсорбцию водными растворами диэтанолamina. С увеличе-

Рис. 8.16. Зависимость капитальных затрат (1) и потерь метана с пермеатом (2) от давления исходного газа для установки осушки природного газа «Сепарекс»:

расход исходного газа — 57 500 м³/ч, T=311 К, исходный газ насыщен влагой; содержание влаги в осушенном газе — 140 ppm



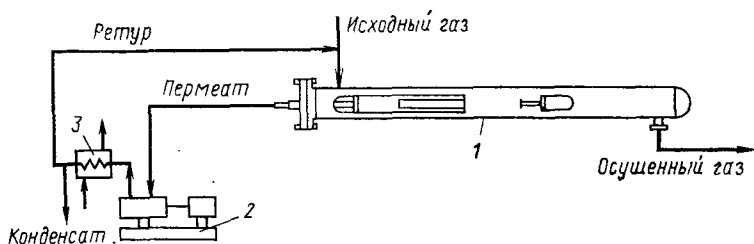


Рис. 8.17. Схема установки «Сепарекс» для осушки газа:

1 — рулонные модули «Сепарекс»; 2 — компрессор; 3 — теплообменник; масса установки с компрессором — 227 т; габариты — $7,9 \times 10,1 \times 3,7$ м; исходный газ: 35 400 м³/ч, 311 К, 7,6 МПа, насыщен влагой; пермеат: 16 100 м³/ч, 0,03 МПа, 2,5% (об.) Н₂O; осушенный газ: 337 900 м³/ч, 7,5 МПа, содержание паров воды 120 млн⁻¹

нием концентрации CO₂ и H₂S в исходном газе соотношение затрат, особенно эксплуатационных, резко увеличивается в пользу мембранного процесса. При очистке 25%-го по CO₂ газа затраты на эксплуатацию абсорбционной ДЭА установки (30%-й водный раствор диэтаноламина) примерно в 5 раз выше, чем на двухступенчатую мембранную.

Для работы в режиме УНП «Грейс системс» разработала процесс очистки попутного газа, принципиальная схема которого представлена на рис. 8.18 [44].

Исходный попутный газ, содержащий через некоторое время после начала работы установки в режиме УНП от 70 до 90% (об.) CO₂, сжимают до 2,4—3,1 МПа и подают на гликолевую осушку, после которой содержание паров влаги снижается до 118,5 мг/м³. После этого газ направляют на мембранные элементы I ступени, где основная масса CO₂ переходит в поток пермеата, причем на этой стадии важно не допустить конденсации углеводородов и образования пленки жидкости на мембранах. Сами по себе жидкие углеводороды не взаимодействуют с материалом мембран, однако проницаемость может резко снизиться. Давление ретанта I ступени далее снижают, добываясь охлаждения до 289—300 К. После того как часть углеводородов сконденсируется, конденсат отводят в сборник, а оставшийся газ нагревают до 311 К и отводят на II ступень мембранных элементов. Регент после этой стадии представляет собой продукт — очищенный углеводородный газ с содержанием CO₂ около 2—3% (об.). Во избежание потерь углеводородного сырья пермеат II ступени сжимают до давления, превышающего давление газа, который подают на II ступень, на 0,07—0,1 МПа и направляют на III ступень мембранного разделения.

Потоки пермеатов I и III ступеней, содержащие от 95 до 99% (об.) CO₂, смешивают и после сжатия компрессором закачивают в скважину. В процессе отсутствуют выбросы, нет ввода и вывода каких-либо химических реагентов, а продуктами являются, в конечном итоге, нефть, сжиженные углеводороды и очищенный газ, содержащий преимущественно метан. В установке не применяются насосы; из оборудования, имеющего движущиеся части, установлены лишь компрессоры; процесс легко и полностью автоматизируется, может длительное время работать автономно.

Фирма «Монсанто» с 1980 г. начала испытывать в промышленных условиях применимость своих установок на основе половолоконных модулей «Призм» для очистки природного и попутного газов от CO₂ и H₂S. Основой пилотной установки, имеющей

Таблица 8.10. Результаты работы установок «Грейс системс» [44]

Месторождение	Число элементов в установке	Исходный поток на очистку					Очищенный газ (ретант)			
		Q, м³/ч	P, МПа	примеси			Q, м³/ч	примеси		
				CO₂, %	H₂S, млн⁻¹	пары H₂O, мг/м³		CO₂, % (мол.)	H₂S, млн⁻¹	пары H₂O, мг/м³
Рок Спрингс (Вайоминг)	36	3006	6,82	33,0	2606	441	1308	1,4	120	7,6
Уэйвлайд (Миссисипи)	6	1354	6,18	4,5—4,8	18	525	1189	2,8	9	72,9
Западный Техас	6	1438	6,21	6,05	3000	На-сыщ.	1261	2,0	600	—

Таблица 8.11. Сравнение затрат на абсорбционную и мембранную очистку природного газа [44]

Процесс	Капитальные затраты, долл.	Эксплуатационные расходы, долл./1000 м³ газа				
		электро-энергия	топливо для компрессора	топливо для кипятиль-ника	потери ме-тана с вы-хлопом	суммарные
Абсорбционная ДЭА-очистка (8,0 т/ч поглотителя)*	460 000	667,84	—	2982,33	95,41	3745,58
Мембранный двухступенчатый процесс**	340 000	—	816,25	—	621,91	1438,16

* Вспомогательное оборудование: насос — 29 кВт, холодильник — 6,7 кВт, кипятиль-ник — 59,8 кВт.

** Вспомогательное оборудование: компрессор — 85,8 кВт.

габариты 1×3×2,5 (высота) м, были два модуля диаметром 0,025 м, длиной 1,5 м [40, 48].

Технологические параметры, при которых проводили полупромышленные испытания, следующие:

давление исходного газа — 1,38—6,89 МПа;

содержание CO₂ в газе, подаваемом на разделение, — 10—90% (об.);

содержание H₂S и других нежелательных примесей определялось составом конкретного очищаемого газа;

температура процесса — до 344 К;

содержание паров влаги в исходном газе — до состояния насыщения.

Установка, имеющая одну ступень мембранного разделения, включает компрессор для сжатия (если это необходимо) исходного газа, фильтр-сепаратор для отделения жидких частиц, теплообменник для нагревания газа (температуру его повышают во избежание конденсации углеводородов на по-

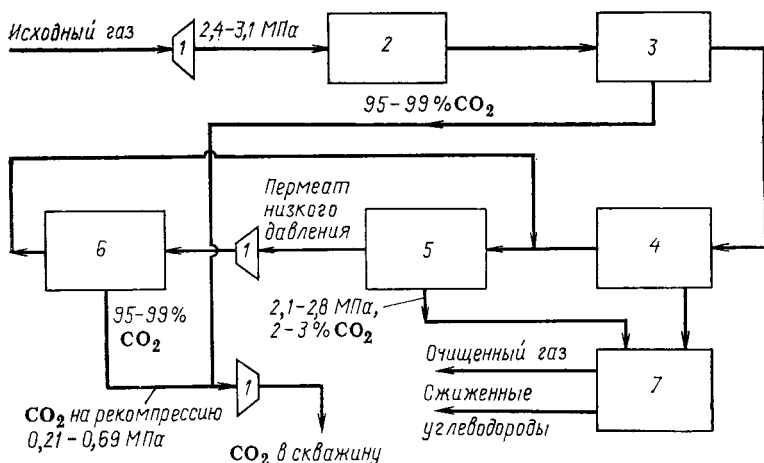


Рис. 8.18. Принципиальная схема мембранной установки, работающей в режиме УНП с одновременным получением CO_2 , очищенного газа и сжиженных углеводородов:

1 — компрессоры; 2 — аппарат осушки гликолями; 3, 5, 6 — мембранные аппараты соответственно I, II и III ступеней; 4 — конденсатор; 7 — каплеотделитель

верхности мембран; она должна быть на $10-11^\circ$ выше температуры точки росы в области высокого давления). Пермеат, обогащенный CO_2 , имеет давление $0,34 \text{ МПа}$.

На рис. 8.19 представлены экспериментальные данные, полученные при очистке высококонцентрированного $[80\% (\text{об.}) \text{CO}_2]$ газа и связывающие между собой концентрацию CO_2 в пермеате со степенью извлечения диоксида углерода. Из рисунка видно, что в результате одноступенчатой очистки можно получить высококонцентрированный по CO_2 газ, при этом велика и степень выделения диоксида углерода. Так, при давлении $3,45 \text{ МПа}$ и 90% -м выделении CO_2 концентрация его в пермеате равна 95% , что вполне достаточно для использования этого потока для УНП. При этом и содержание диоксида углерода в очищенном газе достигает величины, требуемой для транспортирования углеводородсодержащих газов [40].

В случае применения двухступенчатого процесса очистки концентрацию CO_2 в очищенном газе можно снизить до величины менее $5\% (\text{об.})$ и при его содержании в пермеате $95\% (\text{об.})$.

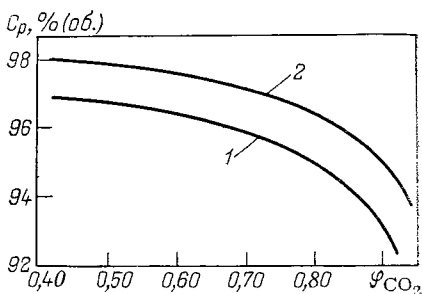
Авторы [40] считают, что в разрабатываемых современных процессах очистки газов от CO_2 мембранный метод должен заменить традиционные. Затраты на проведение процесса очистки от CO_2 с использованием мембранных модулей на полых волокнах ниже, чем на традиционные процессы. Детально проанализированы [64] затраты на выделение CO_2 из отходящих газов в варианте, когда большую его часть улавливают мембранным методом, а тонкую очистку проводят традиционным (абсорбционным) методом.

Оказалось, что при содержании CO_2 в исходном газе более $30\% (\text{об.})$, затраты энергии на мембранный процесс примерно на $30-40\%$ меньше, чем на криогенный. По сравнению же с абсорбционной диэтаноламиновой очисткой удельные затраты

Рис. 8.19. Зависимость концентрации CO_2 в пермеате от заданной степени выделения диоксида углерода φ_{CO_2}

[40]:

1 — 1,38 МПа; 2 — 3,45 МПа; концентрация CO_2 в исходном газе — 80% (об.)



энергии (тепла) на мембранный процесс на 75—80% ниже. Следует отметить, что присутствие H_2S и других серосодержащих примесей в очищаемом газе не влияет на рабочие характеристики полых волокон «Монсанто»: поскольку проницаемость сероводорода выше, чем диоксида углерода, то пермеат оказывается обогащенным как тем, так и другим газом.

Возможно сочетание мембранных и традиционных способов разделения, таких как абсорбция, адсорбция, дистилляция. Интересно предложение [42] о совместной очистке природного и нефтяного (попутного) газов с высоким содержанием диоксида углерода комбинированным методом, сочетающим мембранный и абсорбционный методы (рис. 8.20).

Нефтяной газ давлением 0,14 МПа сжимают компрессором до 2,1—6,9 МПа (в зависимости от давления природного газа), после чего смесь газов направляют на стадию предварительной обработки (осушка, отделение брызг, тумана, твердых частиц, при необходимости нагрев). Смешанный поток поступает на мембранную часть установки, работающую при давлении 2,1—6,9 МПа в напорном канале и 0,34—0,96 МПа — в дренажном. Ретант (10—30%-й) после доочистки абсорбционным методом до концентрации CO_2 2—3% (об.) направляют потребителю. Пермеат, содержащий более 95% (об.) диоксида углерода, смешивают с выделившимся после регенерации абсорбента газовым потоком и после компримирования вводят в скважину. От 80 до 93% всей

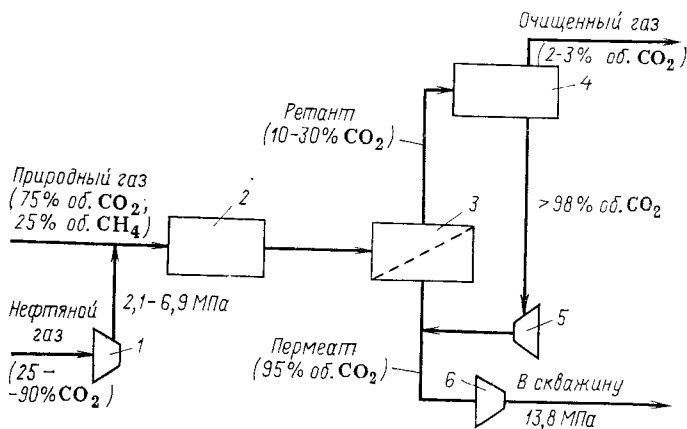


Рис. 8.20. Комбинированная установка очистки природного и нефтяного газов от CO_2 при работе в режиме УНП [42]:

1, 5, 6 — компрессоры; 2 — аппарат предварительной обработки; 3 — аппараты мембранного разделения; 4 — абсорбер (очистка растворами хемосорбентов или органическими поглотителями)

300

Таблица 8.12. Параметры работы установки [65]

№ потока на рис. 8.21	Расход		Давление, МПа	Состав, % (мол.)				
	м ³ /ч	кмоль/ч		CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S	H ₂ O
I	17 110	763	6,65	10,00	64,90	5,00	20,00	0,10
II	29 830	1331	6,65	11,50	64,20	4,20	20,00	0,10
III	12 625	563	6,55	2,00	84,49	8,60	3,00	0,01*
IV	16 872	753	1,82	16,00	48,80	2,40	32,7	0,10
V	12 742	568	1,72	13,70	63,19	3,10	20	0,01
VI	4 130	184	0,14	23,00	4,80	0,10	71,60	0,50

* Газ кроме очистки еще и осушают.

Таблица 8.13. Капитальные и эксплуатационные затраты на очистку 26 250 м³/ч углеводородных газов от CO₂ и H₂S [66]

Процесс	Эксплуатационные расходы, долл.				Капитальные затраты, долл.
	энергия, кВт	пар, кВт	замена мембран	общие	
Экстрактивная дистиляция	484	7228	—	1340 000	5650 000
Метод «Флюор»*	888	3446	98 800	1080 000	412 0000

* Дистиляция+мембранное разделение (включая удаление сероводорода).

Ретант перегоняют в колонке, азеотропную смесь CO₂ и C₂H₆ возвращают на мембранное разделение, а кубовый остаток смешивают с пропаном с получением смеси жидких углеводородов.

Сравнение затрат на реализацию предложенного метода (с использованием стадии мембранного разделения) с традиционным представлено в табл. 8.13, из которой видно, что применение стадии мембранного разделения позволяет экономить около 20% эксплуатационных затрат и 25% капитальных вложений.

8.2.2. Получение синтетического топливного газа при очистке биогаза

Предполагается [51] значительную часть топливного газа в недалеком будущем производить из нетрадиционных источников сырья — анаэробным разложением канализационных стоков, остатков сельскохозяйственной продукции и т. д. При этом подготовка биогаза (очистка его от CO₂, H₂S и осушка с последующей компрессией для хранения и распределения потребителям) с использованием мембранных методов по сравнению с традиционными, например с абсорбцией и адсорбцией, может дать существенный экономический эффект.

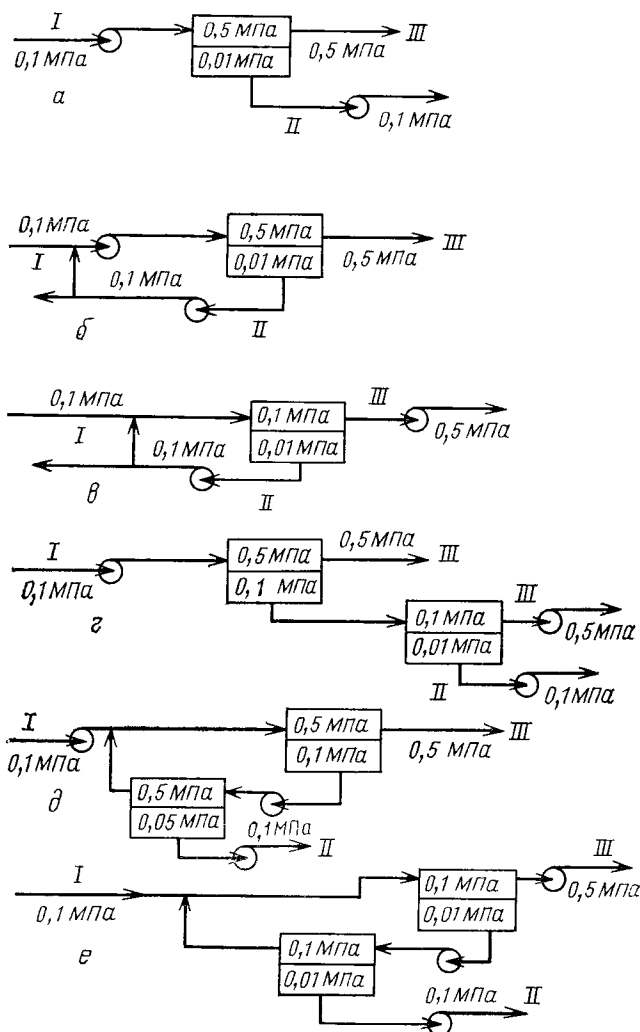


Рис. 8.23. Варианты организации процесса очистки биогаза на композиционных мембранах МЕМ-0,79 [51]:

а — одноступенчатый процесс при повышенном (0,5 МПа) давлении; *б* — то же, с рециклом; *в* — одноступенчатый процесс при атмосферном давлении; *г* — двухступенчатый процесс; *д* — двухступенчатый процесс при повышенном (0,5 МПа) давлении с рециклом; *е* — двухступенчатый процесс при атмосферном давлении с рециклом; *I* — исходный биогаз; *II* — пермеат; *III* — сбросной поток — топливный газ

Биогаз, полученный анаэробным разложением отходов, содержит метан [$\approx 60\%$ (об.)] и диоксид углерода [$\approx 40\%$ (об.)]. В газе присутствуют сероводород, аммиак, пары воды; теплотворная способность его невысока — 19,5—19,8 МДж/м³. После очистки и осушки газ должен содержать не менее 98% (об.) CH₄ (теплотворная способность не менее 33,0 МДж/м³), концентрация H₂S не должна превышать (3—5) 10⁻⁴% (3—5 млн⁻¹).

Проведена технико-экономическая оценка получения топливного газа с помощью композиционных мембран МЕМ-079 [51, 62]. Рассмотрено несколько

Таблица 8.14. Характеристики вариантов процесса очистки биогаза на мембране МЕМ-079

Схема на рис. 8.23.	Процесс	Необходимая поверхность мембран, м ²	Затраты энергии, кВт	Степень извлечения метана, %
<i>a</i>	Одноступенчатый при повышенном (0,5 МПа) давлении	100	29,6	76
<i>б</i>	То же, с рециклом	160	69,2	90
<i>в</i>	Одноступенчатый при атмосферном давлении	790	22,9	80
<i>г</i>	Двухступенчатый	160	52,4	93
<i>д</i>	Двухступенчатый при повышенном давлении с рециклом	130	56,7	98
<i>e</i>	Двухступенчатый при атмосферном давлении с рециклом	890	40,8	97

ко вариантов организации процесса, для каждого из которых определяли требуемую поверхность мембран, затраты на компрессию, степень извлечения метана из исходной смеси при различных условиях (давление, число ступеней разделения и степень рециркуляции в схемах с рециклом). За основу оценок приняты следующие данные: состав исходного газа — 62% (об.) CH_4 , 38% (об.) CO_2 , влага; необходимый состав продукта (осушенного топливного газа) — 98% (об.) CH_4 , 2% (об.) CO_2 ; давление исходного потока — 0,5 МПа; нагрузка по исходному биогазу — 400 м³/ч.

На рис. 8.23 представлены шесть вариантов организации процесса, а расчет требуемой поверхности мембран, затрат энергии и достигаемая степень извлечения метана приведены в табл. 8.14. Как видно из таблицы, высокую степень извлечения CH_4 можно достигнуть, применяя двухступенчатую схему, однако при этом увеличиваются требуемая поверхность мембран и затраты энергии.

Анализируя связь между достигаемым фактором разделения CO_2/CH_4 и параметрами процесса очистки на примере одноступенчатой схемы (вариант *a*), можно сделать вывод, что фактор разделения значительно влияет на степень извлечения только до некоторого определенного (в данном случае $\alpha = 10$) значения. Это подтверждается и на примере других процессов мембранного разделения газов. Сравнение различных методов очистки биогаза, в том числе и мембранного, приведено в литературе [51].

В 1985 г. фирма «Монсанто» ввела в эксплуатацию промышленную установку очистки биогаза, полученного из городских стоков с помощью аппаратов на полых волокнах «Призм» [67]. Газ на разделение подают под давлением 2,0 МПа. В результате очистки концентрация CO_2 снижается с 34 до 2% (об.). Минимальная нагрузка по исходному газу составляет 300 м³/ч. Срок окупаемости установки менее 6 лет, причем с повышением расхода очищаемого биогаза этот срок существенно уменьшается.

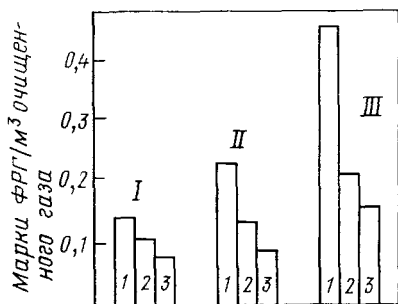


Рис. 8.24. Сравнение затрат на очистку биогаза [68] (по ценам 1983 г.):

расход исходного газа: 1 — 118 м³/ч; 2 — 1180; 3 — 3540 м³/ч; I — мембранная очистка; II — водная промывка; III — этаноламинная очистка

Проведено сравнение [68, 69] затрат на очистку биогаза с помощью мембран исследовательского центра GKSS и абсорбционными методами — водной промывкой и этаноламиновой (МЭА и ДЭА) очисткой (рис. 8.24). Расчеты производили для нагрузок по исходному газу 118, 1180 и 3540 м³/ч; давление газа, подаваемого на очистку, — 1,5 МПа.

Результаты испытаний пилотной установки с аппаратом плоскокамерного типа (мембрана МЕМ-079) показали, что даже при разделении в одну ступень концентрация метана в топливном газе достигает 98% (об.). При увеличении числа ступеней (работа в каскадном режиме) возможно достижение высокой — до 90% — степени утилизации метана из исходного биогаза. Очевидно, что даже при высоких (3540 м³/ч) нагрузках по газу эксплуатация мембранной установки экономически выгоднее.

На основе имеющихся опытных данных был проведен технико-экономический анализ очистки 1000 м³/ч биогаза следующего состава (по объему): 67,7% CH₄, 27,1% CO₂, 0,3% H₂S, 4,9% воздуха, насыщенного парами воды и ароматическими соединениями. К составу очищенного газа предъявлялись требования: содержание H₂S < 1 мг/м³, влаги < 1·10⁻⁴% (1 млн⁻¹), метана ≥ 97% (об.).

Исходные данные для расчета: время работы установки — 8000 ч/год, капитальные вложения в модуль — 600 марок ФРГ на 1 м² поверхности мембран; время «жизни» мембран — 3 года; персонал 0,5 чел.-год (5 4000 чел.-ч); норма прибыли — 7%/год.

На основании опытных и литературных данных рассчитывали удельные затраты для следующих вариантов организации процесса очистки биогаза (в скобках — удельные затраты на 1 м³ очищенного газа):

1) разделение смеси метана и диоксида углерода мембранным методом (0,119 марок ФРГ/м³);

2) процессу по варианту 1 предшествует адсорбционная (на активном угле) очистка газа от H₂S и ароматических соединений; очищенный мембранным методом от CO₂ газ подвергают адсорбционной сушке с помощью цеолитов (0,128 марок ФРГ/м³);

3) многоступенчатая (на цеолитах) ионнообменная очистка с рециклом; предварительная очистка и осушка очищенного газа по схеме 2 (0,135 марок ФРГ/м³);

Таблица 8.15. Сравнение затрат (в относительных единицах) на очистку биогаза [46]

Затраты	Мембранная установка	Абсорбционная система «Селексоль»
Капитальные на оборудование	1,00	1,99
Эксплуатационные затраты, включая замену мембран	1,00	2,70
На единицу очищенного газа	1,00	1,88

4) абсорбционная очистка водой при повышенном давлении: предочистка и осушка продукционного газа по методу 2 (0,135 марок ФРГ/м³).

Затраты на мембранную очистку, полученные в результате эксплуатации опытных и промышленных установок, сравнивали с расходами на абсорбционный «Селексоль-процесс» (поглотитель — диметиловый эфир полиэтиленгликоля); результаты сравнения приведены в табл. 8.15 [46]. Из полученных данных следует, что мембранный способ разделения можно эффективно использовать для очистки биогаза.

8.3. РАЗДЕЛЕНИЕ ВОЗДУХА

Потребность в кислороде непрерывно увеличивается. Так, в промышленно развитых странах в период с 1968 по 1976 г. производство кислорода удвоилось; ожидается, что к 2000 г. оно возрастет в 3 раза [15, 70, 71], в первую очередь, в связи с переходом сталеплавильной промышленности на кислородное дутье. Азот же, получаемый одновременно с кислородом при разделении воздуха, применяется в производстве аммиака, для создания защитной среды и т. д.

Традиционно кислород и азот получают методами низкотемпературной ректификации воздуха — криогенным способом и адсорбционным. Оба этих метода, кроме достоинств, имеют и недостатки: сложность и громоздкость аппаратуры, необходимость применения низких температур (криогенный), регенерации адсорбента, истирание его и т. д. Кроме того, для многих областей применения кислорода и азота их концентрации в обогащенном потоке и производительность установок могут оказаться недостаточными. В отличие от традиционных мембранные газоразделительные установки — компактные, модульные, простые в эксплуатации и надежные — весьма перспективны. Причем стоимость кислорода (и азота) при мембранном разделении воздуха может быть значительно более низкой, чем при криогенном или адсорбционном, особенно при небольших производительностях — менее 20 т/сут. (в пересчете на чистый кислород) [71, 72].

Мембраны. Развитие процесса разделения воздуха с помощью мембран связано прежде всего с поиском или синтезом мате-

Таблица 8.16. Коэффициент проницаемости Λ и фактор разделения α^0 полимерных материалов ($T=298\text{ K}$)

Полимер	$\Lambda \cdot 10^{15} \text{ моль} \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$		$\alpha^0 = \Lambda_{\text{O}_2} / \Lambda_{\text{N}_2}$	Источник
	O_2	N_2		
Этилцеллюлоза	3,2	0,93	3,4	[73]
Полибутадиен	5,1	1,7	3,0	[74]
Полиизопрен	7,0	2,6	2,7	[74]
Полифенилсилоксан	7,1	1,7	4,1	[16]
Полivinилтриметилсилан	14,8	3,7	4,0	[16]
Полисилоксанкарбонат (45/55)	16,8	7,6	2,2	[16]
Полисилоксанкарбонат (57/43)	50,4	23,0	2,2	[16]
Полидиметилсилоксан	165,0	78,0	2,1	[16]
Полисилоксансилан (22/78)	23,5	6,7	3,5	[16]
Полисилоксансилан (40/60)	43,7	16,8	2,6	[16]
Полисилоксансилан (70/30)	84,0	33,6	2,5	[16]
Полиариленсульфоксиддиметилсилоксан (22/78)	6,4	2,8	2,3	[75]
Ацетат целлюлозы	0,85	0,17	5,0	[16]
Карборансодержащий поликарбонат—полисульфон (33/67)	19,6	3,1	6,3	[76]
Карборансодержащий поликарбонат—полисульфон (50/50)	61,5	10,8	5,7	[76]
Поли-4-метилпентен-1	10,8	2,6	4,1	[16]
Олигосилоксанзамещенные стирены (59/41)	33,6	11,9	2,8	[77]
Силиконовый каучук	200,0	86,6	2,3	[73]
Полисилоксанарилат (54/46)	66,0	34,0	1,9	[16]

риалов, характеризующихся высокими значениями проницаемости и селективности по целевому компоненту — кислороду. В табл. 8.16 представлены значения проницаемостей кислорода и азота через полимеры, часть из которых, на наш взгляд, перспективны для использования в практических целях [16, 73—77]. Однако, кроме проницаемости и селективности полимерных материалов, при создании промышленных мембран следует учитывать крайне важное для технологии газоразделения требование — необходимость получения и применения мембран с тонким диффузионным слоем, которые могли бы обеспечить высокую производительность установки при достаточной прочности мембраны. Такие мембраны, называемые асимметричными или композиционными, имеют достаточно сложную структуру и состоят из диффузионного (гомогенного эффективного, селективного)

Таблица 8.17. Характеристики полимерных мембран для разделения воздуха

Материал мембран*	Тип мембраны **	Толщина селективного слоя, мкм	$Q \cdot 10^9, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$		$\alpha = \frac{Q_{\text{O}_2}}{Q_{\text{N}_2}}$	Источник
			O ₂	N ₂		
Полидиметил- силоксан (ПДМС)	A	10	0,370	0,175	2,1	[15, 16]
Полисилоксан- арилат (54/46), «Силар»	A	2	0,900	0,450	2,0	[16, 82]
Полисилоксан- карбонат (57/43)-P-11, «Дженерал электрик»	A***	0,1	1,322	0,661	2,0	[16, 72, 81]
Полифенилен- оксид, «Дже- нерал элект- рик»	A***	0,005	2,530	0,527	4,8	[16, 72, 81]
	A***	0,050	0,253	0,053	4,8	
Поливинил- триметилсилан (ПВТМС)	A	0,2	1,476	0,410	3,6	[16, 83]
Ацетат целлю- лозы	A	0,1	0,200	0,040	5,0	[13, 46]
ПСН+ПОС, «Монсанто»	Б	—	0,229	0,052	4,4	[13, 16, 80]
Поли-4-метил- пентен-1	Б	15	0,0164	0,0040	4,1	[6, 14, 16]
Ацетат целлю- лозы, «Дюпон»	Б	9	0,0090	0,0018	5,0	[25, 84]
Полиэфир- имид+ПДМС	Б	—	0,0096	<0,0015	>6,4	[55]

*, ** — см. Примечание к табл. 8.1.

*** Композиционные мембраны на микропористых подложках.

слоя малой толщины (0,005—2,0 мкм) и пористой подложки из того же полимера (асимметричные) или из другого материала (композиционные).

Структура асимметричных и композиционных мембран может быть и сложнее. Так, асимметричная мембрана из ПВТМС имеет 3 четко выраженных слоя: диффузионный (гомогенный) толщиной 0,1—0,2 мкм, мелкопористый толщиной 10—15 мкм с размером пор до 0,3 мкм и слой с крупными (до 4 мкм) транспортными порами [78, 79]. Композиционные мембраны могут иметь несколько диффузионных (гомогенных) слоев из одного или разных полимеров, причем они могут быть нанесены на подложку разными методами [71—74, 80, 81].

В табл. 8.17 представлены мембраны, асимметричные или композиционные, разработки которых уже вышли из лабораторной

стадии, причем большинство из них применяют в промышленных установках разделения воздуха.

Из табл. 8.17 видно, что наилучшими характеристиками — высокой производительностью и селективностью — обладают асимметричные и композиционные мембраны в виде плоских пленок из ПВТМС и полифениленоксида. Учитывая, что асимметричная мембрана из ПВТМС проще и дешевле в изготовлении, чем композиционные (с ультратонким селективным слоем) мембраны «Дженерал электрик», применение ее в аппаратах разделения воздуха представляется более предпочтительным; следует иметь в виду также большую механическую прочность их селективного слоя.

Высокопроизводительные мембраны на основе полиорганосилоксанов имеют сравнительно низкий фактор разделения, поэтому (кроме мембраны Р-11) широкого применения в мембранных аппаратах разделения воздуха не нашли. Исключение составляет композиционная мембрана в виде полых волокон «Монсанто», в которой селективность разделения определяется материалом матрицы (полисульфон), в то время как сплошной слой (полиорганосилоксан) определяет производительность мембраны. Эта мембрана, как впрочем и другие в виде полых волокон (например, высокоселективная мембрана на основе полиэфиримида), широкого промышленного применения в процессах разделения, целевым продуктом которых является обогащенный до 35—60% (об.) кислородом поток, пока не получила. Объясняется это, очевидно, высоким гидравлическим сопротивлением модулей с полыми волокнами. Однако в технологических процессах, протекающих при повышенных давлениях [например, при получении в качестве целевого продукта технического — до 95% (об.) — азота], использование аппаратов на основе полых волокон оказывается, учитывая высокую плотность упаковки, эффективным.

Интенсивный поиск ведется в области создания и применения для концентрирования кислорода из воздуха высокоселективных «квазиджидких» мембран [85—87].

Установки. Мембранные установки разделения воздуха в зависимости от назначения могут работать в режиме получения либо обогащенного кислородом потока, либо технического азота. При этом в промышленных установках используется либо вакуумная (с откачкой пермеата вакуум-насосами) схема, либо компрессионная схема, в которой исходный воздух подается на установку при повышенном давлении.

Важными технологическими параметрами, определяющими эффективность процесса разделения воздуха с помощью мембран, являются температура и перепад давлений через мембрану. Наиболее полно влияние этих параметров исследовано на примере разработанного в СССР и внедренного в различных отраслях народного хозяйства процесса разделения воздуха на аппа-

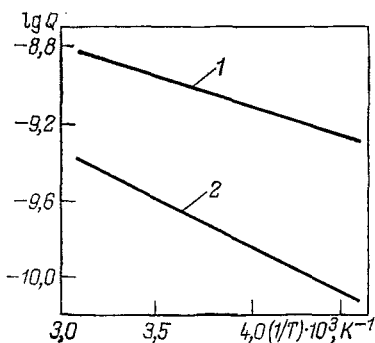


Рис. 8.25. Влияние температуры на проницаемость $Q \cdot 10^9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ кислорода и азота через ПВТМС-мембрану [79]:

1 — кислород; 2 — азот

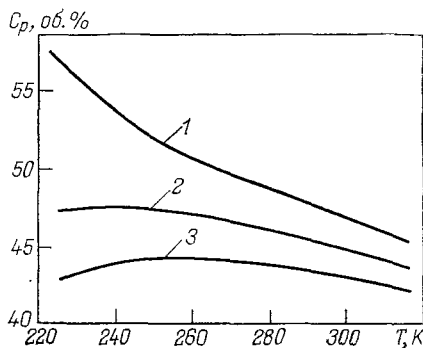


Рис. 8.26. Влияние температуры на концентрацию кислорода в пермеате (C_p) при $T = 290 \text{ К}$ через ПВТМС-мембрану:

1 — бездефектную $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 4.4$; 2 — с микродефектами; $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 3.9$; 3 — с микродефектами $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2} = 3.5$

ратах плоскокамерного типа с использованием ПВТМС-мембраны [14, 88—91].

Как правило, при повышении температуры растет проницаемость как кислорода, так и азота, однако селективность процесса при этом снижается (рис. 8.25). Так, значения фактора разделения при изменении температуры от 220 до 320 К уменьшаются от 7,3 до 3,6 [79, 92].

В промышленной мембране избежать микродефектов в селективном слое весьма затруднительно. Образуются они не только в процессе изготовления мембран, но и в результате сборки мембранных элементов, монтажа аппаратов, и представляют собой либо микротрещины, либо выходящие на поверхность микропоры. Размеры дефектов — десятки, реже сотни ангстрем и они могут влиять на характеристики мембран — увеличивать производительность и снижать селективность — рис. 8.26 [79, 92]. Поэтому зависимость селективности от температуры в реальной мембране с микродефектами имеет максимум.

Влияние соотношения давлений пермеата и исходного газа на концентрацию кислорода в пермеате для мембран с различной селективностью к кислороду представлено на рис. 8.27 [16, 81]. Из анализа рисунка понятно, почему для работы мембранной установки в режиме получения обогащенного кислородом потока предпочтительнее вакуумная схема — можно достичь высоких концентраций кислорода в пермеате. Кроме того, уменьшаются и затраты энергии — меньшая часть потока — пермеат — подвергается сжатию.

Следует отметить, что предел увеличения разности давлений определяется, в конечном счете, механической прочностью мем-

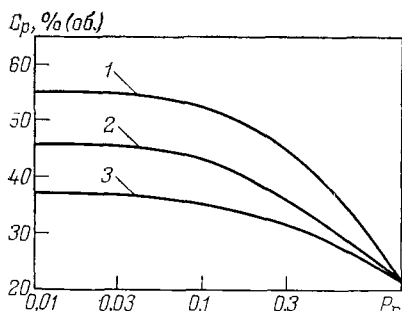


Рис. 8.27. Зависимость концентрации кислорода в пермеате, C_p , от соотношения давлений пермеата и исходного газа P_r , на мембранах:

1 — полифениленоксидной (композиционной), $\alpha_{O_2/N_2} = 4,8$; 2 — ПВТМС (асимметричной), $\alpha_{O_2/N_2} = 3,5$; 3 — полисилоксанкарбонатной (композиционной Р-11) $\alpha_{O_2/N_2} = 2,2$

браны. Кроме того, в некоторых случаях увеличение давления может неблагоприятно сказываться на скорости отдельных стадий процесса переноса массы через мембрану: уплотнение мелкопористого слоя (и слоя с транспортными порами) может увеличить сопротивление и снизить скорость переноса газов через мембрану; возможно и увеличение внешнедиффузионного сопротивления.

Наибольшее промышленное применение в разнообразных по назначению установках разделения воздуха получили аппараты с плоскопараллельным расположением мембранных элементов [79, 93]. На рис. 8.28 представлены устройство и принцип действия мембранных аппаратов плоскокамерного типа на примере аппарата конструкции НПО «Криогенмаш» для работы в режиме получения обогащенного кислородом потока.

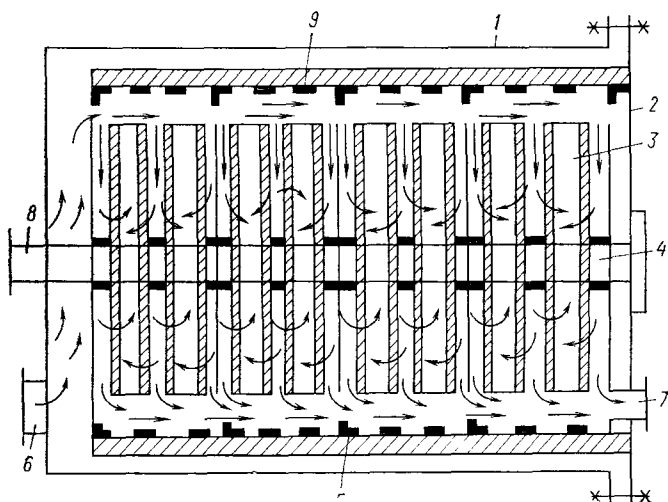


Рис. 8.28. Устройство и принцип действия мембранного газоразделительного аппарата плоскокамерного типа конструкции НПО «Криогенмаш»:

1 — стальной кожух; 2 — крышка кожуха; 3 — мембранный элемент; 4 — коллектор пермеата (перфорированная стальная труба); 5 — проставочные листы с окнами для прохода газа; 6, 7, 8 — штуцеры соответственно исходной смеси, ретанта и пермеата; 9 — металлическая сетка, на которую уложен слой герметика

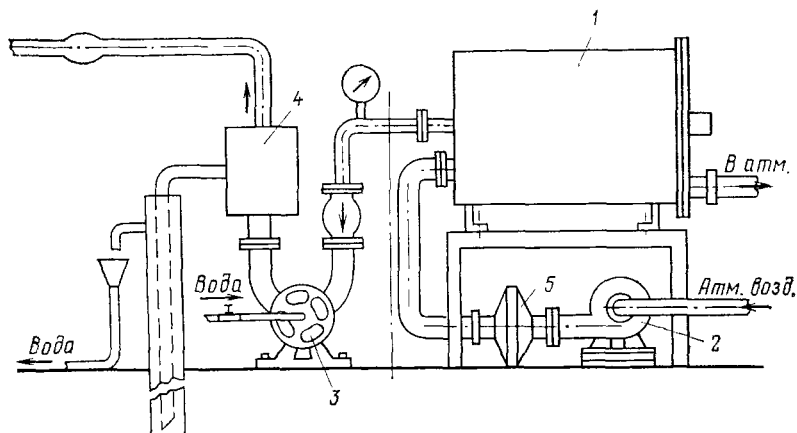


Рис. 8.29. Схема установки получения обогащенного кислородом воздуха:
1 — мембранный аппарат (поверхность мембран $\approx 56 \text{ м}^2$); 2 — воздуходувка; 3 — водокольцевой вакуум-насос; 4 — водоотделитель; 5 — фильтр

Мембранный элемент состоит из двух мембран и двух крупнопористых подложек из поливинилхлорида. Между мембранными элементами уложены турбулизующие вставки. Размер элементов — $0,5 \times 0,5 \text{ м}$, зазор между элементами — 2 мм . Плотность упаковки мембран в аппарате $\approx 300 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Принципиальная схема установки получения $12,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ обогащенного кислородом воздуха [35% (об.) и более] представлена на рис. 8.29.

Атмосферный воздух на мембранный аппарат подают воздуходувкой через фильтр под давлением $0,105\text{—}0,110 \text{ МПа}$. Вакуум в дренажном пространстве аппарата создают водокольцевым вакуум-насосом. Обогащенный кислородом пермеат (давление его — $0,02\text{—}0,03 \text{ МПа}$) после вакуум-насоса попадает в водоотделитель, откуда его направляют потребителю, а ретант [17—19% (об.) O_2] в атмосферу.

Соотношение объемных расходов пермеата и исходного потока (нагрузки) при работе установки в режиме получения обогащенного кислородом потока можно изменять в пределах $0,05\text{—}0,15$, причем с уменьшением этого соотношения концентрация кислорода в пермеате увеличивается. Площадь, занимаемая установкой, $\approx 10 \text{ м}^2$. Удельные энергозатраты — $0,07\text{—}0,14 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ пермеата с концентрацией кислорода 35—40% (об.) [37]. Производительность установки по обогащенному кислороду можно легко повысить установкой дополнительных аппаратов.

Мембранная установка разделения воздуха производительностью $300 \text{ м}^3/\text{ч}$ пермеата состоит из 30 мембранных аппаратов; площадь, занимаемая установкой, 25 м^2 [93, 94].

В установках получения обогащенного кислорода с помощью мембранных аппаратов плоскокамерного типа используются и разработанные «Дженерал электрик» композиционные мембраны Р-11, состоящие из селективного слоя блок-сополимера полидиметилсилоксана с поликарбонатом, толщиной $0,1 \text{ мкм}$ и микропористой подложки «Селектрон» с порами размером 50 нм (500 \AA) [81]. Мембрана эта обладает высокой газопроницае-

Таблица 8.18. Характеристики мембранной установки разделения воздуха [16, 81]

Параметры	Концентрация кислорода в пермеате, % (об.)			
	30*	35*	36**	40***
Поверхность мембран, м ²	7260	5120	7200	5900
Давление исходного воздуха, МПа	0,1	0,1	0,1	0,1
Давление пермеата, МПа	0,035	0,01	0,035	0,035
Температура, К	298	298	298	298
Фактор разделения	2,0	2,0	3,6	4,8
Затраты энергии на сжатие пермеата до 0,1 МПа, кВт·ч/м ³	0,053	0,170	0,0513	0,0513
Затраты чистого кислорода при смешении его с воздухом для получения газа заданного состава, кг	47 300	73 600	73 800	110 000
Затраты энергии при использовании криогенного кислорода в смеси с воздухом для получения газа заданного состава (из расчета 0,495 кВт·ч/м ³ чистого O ₂), кВт·ч/м ³	0,057	0,088	0,090	0,14
Длительность непрерывной работы мембраны, год	3	3	5	—

* Композиционная мембрана Р-11 из полисилоксанкарбоната, эффективная толщина 0,1 мкм.

** Асимметричная мембрана из ПВТМС (0,2 мкм).

*** Композиционная мембрана на основе полифениленоксидна (0,005 мкм).

мостью, однако селективность ее довольно низка — фактор разделения 2,0.

Параметры работы одноступенчатой установки разделения воздуха производительностью 11 700 м³/ч обогащенного кислородом потока с использованием мембран, имеющих различную селективность, представлены в табл. 8.18.

Сравнение затрат энергии на мембранный и криогенный методы разделения показывает, что даже при использовании мембраны Р-11, обладающей относительно невысокой селективностью, но большой производительностью, мембранный процесс получения обогащенного до 30% (об.) кислородом потока более выгоден. С использованием более селективных мембран эффективность мембранной установки увеличивается [91, 95].

Конструкция аппаратов плоскокамерного типа для работы в режиме получения технического азота от представленной на

рис. 8.30 отличается только организацией движения потока воздуха в напорном канале — газ последовательно проходит мембранные элементы. Степень извлечения кислорода велика — выше 0,5, поэтому концентрация азота в ретанте — целевом продукте может достигать высоких [до 95% (об.)] значений. Аппарат с такой организацией движения разделяемого потока имеет значительное гидравлическое сопротивление, поэтому в промышленности установках получения технического азота применяют компрессионную схему — воздух на разделение подают под давлением до 0,75 МПа. При этом, разумеется, увеличивается толщина стенок корпуса и масса всего аппарата.

Производительность установок по получению азота (аппараты НПО «Криогенмаш» плоскокамерного типа), выпускаемых серийно в СССР, достигает 200 м³/ч; затраты электроэнергии на компрессию воздуха, подаваемого на разделение, — 0,575 кВт·ч/м³ азота [93, 94].

Применение компрессионной схемы для получения технического азота позволило успешно эксплуатировать (наряду с аппаратами плоскокамерного типа) конструкции рулонного и полволоконного типов [46, 96, 97], причем, в аппаратах на основе полых волокон воздух на разделение целесообразнее подавать не в «межтрубное» (как при выделении водорода или диоксида углерода), а в «трубное» пространство.

Пермеат, получаемый при атмосферном давлении, с концентрацией кислорода 22—24% (об.) может быть использован для интенсифицирования сжигания топлива. Необходимо отметить, что аппараты с мембранами в виде полых волокон для целей получения технического азота весьма эффективны. Так, по данным «Монсанто», себестоимость «мембранного азота» более чем в два раза ниже «криогенного» [96]. Мощность действующих установок на основе модулей на полых волокнах достигает 1540 м³/ч (нагрузка по исходному воздуху) [96] и 450 м³/ч обогащенного до 95% (об.) азота (мембрана — полые волокна из ацетата целлюлозы фирмы «Доу Кемикл») [38, 97, 98].

Следует заметить, что экономическая эффективность процесса сильно зависит от селективности применяемой мембраны. В табл. 8.19 представлены параметры процесса разделения с получением 40 м³/ч 95%-го технического азота на мембранах из полидиметилсилоксана и ацетата целлюлозы.

8.4. РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ И РАДИОАКТИВНЫХ ГАЗОВ

Развитие электроники и атомной энергетики поставило, в частности, задачу поиска способов разделения изотопов различных газов и очистки атмосферы атомных реакторов от газообразных продуктов ядерного горения, таких, например, как имеющие большой период полураспада радиоактивные ⁸⁵Kr и ¹³³Xe, исключения выбросов радиоактивных газов при аварийных ситуациях и т. д.

Таблица 8.19. Экономическая эффективность разделения смеси кислород — азот (на различных мембранах) [46]

Относительные затраты	Мембрана	
	асимметричная ацетатцеллюлозная ($\alpha=5$)	асимметричная на основе полидиметилсилоксана ($\alpha=2$)
Капитальные вложения:		
стоимость установки	9,20	1,0
стоимость компрессора	8,40	22,84
суммарные	17,60	23,84
Эксплуатационные затраты (годовые):		
на замену мембран	17,00	1,00
на электроэнергию	39,25	116,50
суммарные	56,25	177,50

Следует подчеркнуть, что применение мембранного разделения для этих целей изначально рассматривалось в качестве альтернативы другим традиционным способам разделения — ректификации, абсорбции, адсорбции. Так, мембранное разделение изотопов урана с получением обогащенного гексафторидом урана ($^{235}\text{UF}_6$) потока используется в промышленном масштабе с 40-х годов нашего столетия [35]. Кроме того, этот метод используется для выделения радиоактивных изотопов благородных газов из ретантов заводов по переработке ядерного горючего, из защитной атмосферы ядерных реакторов на быстрых нейтронах и т. д. [99].

Использованию мембранной технологии для разделения изотопов способствует ряд факторов:

- относительно невысокие объемы перерабатываемых газов;
- высокая эксплуатационная надежность работы установки,
- возможность полной автоматизации процесса;
- простота аппаратурного оформления процесса, отсутствие отходов производства, модульность установок.

К недостаткам рассматриваемого метода применительно к разделению изотопов следует отнести низкие значения факторов разделения, что требует применения многоступенчатых установок с большой поверхностью мембран, а это в свою очередь приводит к значительным капитальным и эксплуатационным затратам.

Мембраны. Для разделения изотопов используются как полимерные мембраны, так и мембраны из неорганических материалов — металлов и их оксидов, керамики, стекла. Мембраны могут быть как пористыми, так и сплошными, иметь гомогенную или анизотропную структуру и т. д. Выбор типа мембраны (из перечисленных выше) для разделения газов с близкими молекулярными массами (^{238}U и ^{235}U), обладающих схожими физико-химическими свойствами, — задача весьма трудная. Усложняет-

Таблица 8.20. Характеристики полимерных мембран для разделения радиоактивных газов [99, 104, 105]

Материал мембраны	$\frac{\Lambda \cdot 10^{15}, \text{ моль} \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})}{Q \cdot 10^9, \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})}$						$\alpha = \Lambda_i / \Lambda_j$	
	N ₂	He	Ar	O ₂	Kr	Xe	Kr/N ₂	Kr/Ar
Силиконовый каучук ($d_{\text{нар}}=1$ мм, $d_{\text{вн}}=0,3$ мм, полое волокно)	61,8 0,0658	74,2 0,079	134,4 0,104	133,1 0,100	252,0 0,200	557,8 0,438	3,0	1,9
Ацетат целлюлозы ($d_{\text{нар}}=0,8$ мм, $d_{\text{вн}}=0,5$ мм, полое волокно)	— 18,36	— 46,63	— 16,44	— 18,01	— 11,51	— 8,77	0,6	0,7
Силиконовый каучук (пленка)	61,8 0,0197	74,2 0,0236	134,4 0,0317	133,1 0,0310	252,0 0,0495	557,8 0,1106	2,5	1,6
4-фторэтилен (пленка)	— 13,90	— 35,31	— 11,12	— 13,83	— 8,34	— 5,67	0,58	0,77

ся она еще и тем, что материал мембраны в большой степени определяет конструктивные решения и технологические параметры работы аппаратов и установок.

Так, использование в качестве мембраны для разделения изотопов урана микропористых керамических (или металлокерамических асимметричных) капилляров (или трубок) целесообразно только при повышенных температурах и пониженных давлениях, причем из-за небольших значений фактора разделения в паре $^{235}\text{U}—^{238}\text{U}$ необходим многоступенчатый процесс. Мембранные материалы, используемые в аппаратах диффузионного обогащения урана, обязательно должны быть стойкими в среде HF.

Для разделения изотопов водорода кроме микропористых можно применять сплошные металлические [100, 101] (палладий и его сплавы) или полимерные (силиконовый каучук, полиэтилентерефталат, тетрафторэтилен, ацетат целлюлозы и т. д.) мембраны [99, 102, 103]. При этом проницаемость протия через подобные мембраны выше, чем дейтерия и трития. По сравнению с микропористыми и палладиевыми мембранами селективность полимерных непористых мембран ниже, но, учитывая, что они намного дешевле и не требуют применения высоких температур (а значит более выгодны с точки зрения затрат энергии), можно ожидать их широкого применения для разделения изотопов водорода.

Для разделения радиоактивных благородных газов наибольшее распространение нашли полимерные мембраны в виде полых волокон, изготовленные из силиконового каучука (сплошная мембрана) или из ацетата целлюлозы (микропористое волокно), а также микропористая пленка из 4-фторэтилена — табл. 8.20, 8.21. Из табл. 8.21 видно, что селективные свойства

Таблица 8.21. Параметры работы каскада (идеального) мембранных элементов выделения Kr и Xe из газов защитной атмосферы ядерного реактора [99]

Номер ступени	Длина полого волокна, м	Расход потока на ступень, м ³ /ч	Соотношение потоков $\Theta = q_p/q_f$	Концентрация, мол. доль $\times 10^4$					
				пермеат				ретант	
				Kr	Xe			Kr	Xe
1	45 255	2,570	0,45	0,47	9,44*			0,25	2,04
2	30 067	1,922	0,40	0,64	13,1			0,35	3,23
3	24 477	1,393	0,45	0,87	17,5			0,46	3,77
4	16 215	1,037	0,40	1,19	24,3			0,65	5,99
5	13 144	0,750	0,45	1,62	32,5			0,85	7,03
6	8660	0,554	0,40	2,21	45,5			1,21	11,2
7	6962	0,400	0,45	3,01	61,4			1,59	13,3
8	4539	0,292	0,40	4,10	86,9			2,25	21,5
9	3590	0,206	0,45	5,60	119			2,96	26,0
10	2291	0,150	0,40	7,62	172			4,20	42,8
11	1751	0,101	0,45	10,3	242			5,53	53,4
12	1065	0,070	0,40	13,9	357			7,79	90,7
13	751	0,044	0,45	18,4	505			10,1	115,0
14	493	0,030	0,45	24,3	752			13,6	176
15	284	0,016	0,45	31,8	1194			18,5	292
16	119	0,008	0,45	40,0	2000			25,1	535

Всего... 159 662

* Линии соединяют составы в межступенчатых потоках смешения.

этих наиболее распространенных (в технике разделения радиоактивных газов) мембран диаметрально противоположны. Сочетание этих мембран в разделительном модуле — путь резкого увеличения селективности процесса.

При выборе мембран для работы в условиях радиоактивного облучения следует учитывать влияние радиации на их свойства — проницаемость, механическую прочность и «время жизни». Так, мембраны из силиконового каучука стабильно работают в этих условиях только до величины дозы порядка 10^7 рад [99].

Установки концентрирования урана-235. Содержание изотопа урана-235 в природном уране составляет 0,71—0,72% (масс.). Для получения обогащенного изотопом урана-235 потока природный уран обрабатывают фторидом водорода с образованием газообразных изотопов гексафторида урана — $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$, которые и подают на стадию мембранного разделения.

Так как молекулярные массы изотопов гексафторида урана близки, то величина идеального коэффициента разделения $\alpha^0 = (352/349)^{0,5} = 1,008$. Поэтому для получения обогащенного урана-235 обязательно применение многоступенчатой каскадной установки, состоящей из нескольких тысяч ячеек на основе пористых трубчатых мембранных элементов. Поток исходной смеси подают на I ступень каскада, пермеат после I ступени — на следующую и т. д. Обогащенный до необходимой концентрации ураном-235 газ отводят с последней ступени каскада на дальнейшую переработку [35]. Ступень каскада представляет собой один или несколько параллельно соединенных мембранных аппаратов; между собой ступени соединены последовательно.

Установки разделения изотопов водорода. В топливном цикле разрабатываемого в СССР и за рубежом дейтерий-тритиевого реактора для осуществления управляемой термоядерной реакции необходимо выделение из газов плазмы и возврат в цикл не успевших прореагировать дейтерия и трития. Процесс выделения состоит из двух основных стадий: выделения He и других примесей и разделения изотопов водорода с получением смеси дейтерия и трития. Метод газового разделения с использованием многоступенчатой каскадной установки с мембранными модулями на основе палладия и его сплавов, по мнению авторов [100, 101], наиболее перспективен.

Отработку параметров этого процесса проводили при температуре 673 К и давлении в напорном канале 2666 Па, а под мембраной создавали разрежение вакуум-насосом. Фактор разделения $\alpha_{\text{H}_2/\text{D}_2}^0$ для палладисвой мембраны, вычисленный из соотношения коэффициентов проницаемостей чистых газов, оказался равным 1,61. Однако значение фактора разделения, определенное при работе со смесью изотопов (H_2 и D_2) как

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{D}_2} = (C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2})_{\text{пермеат}} / (C_{\text{H}_2}/C_{\text{D}_2})_{\text{поток над мембраной}}, \quad (8.1)$$

оказалось равным $1,48 \pm 0,04$ (где C_{H_2} и C_{D_2} — концентрации молекул H_2 и D_2), т. е. меньше его значения при идеальном разделении смеси изотопов. Это связано с каталитическим действием материала мембраны (палладия) на смесь H_2 и D_2 [101]. В результате у поверхности мембраны образуются молекулы HD, которые и снижают эффективность разделения. Поэтому для расчета фактора разделения предложено основанное на теории Хикмана [106] и подтвержденное экспериментально уравнение

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{H}_2}}{\Lambda_{\text{D}_2}} \frac{\left(p_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \frac{a_{\text{HD}}}{a_{\text{H}_2}} p_{\text{HD}} \right) \left/ \left(\frac{1}{2} \frac{a_{\text{HD}}}{a_{\text{D}_2}} p_{\text{HD}} + p_{\text{D}_2} \right) \right.}{\left(p_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} p_{\text{HD}} \right) \left/ \left(\frac{1}{2} p_{\text{HD}} + p_{\text{D}_2} \right) \right.}}, \quad (8.2)$$

где Λ_{H_2} и Λ_{D_2} — коэффициенты проницаемости соответственно водорода и дейтерия; p_{H_2} , p_{D_2} , p_{HD} — парциальные давления молекул соответственно H_2 , D_2 , HD; a_{H_2} , a_{D_2} и a_{HD} — константы Сиверта, связывающие между собой

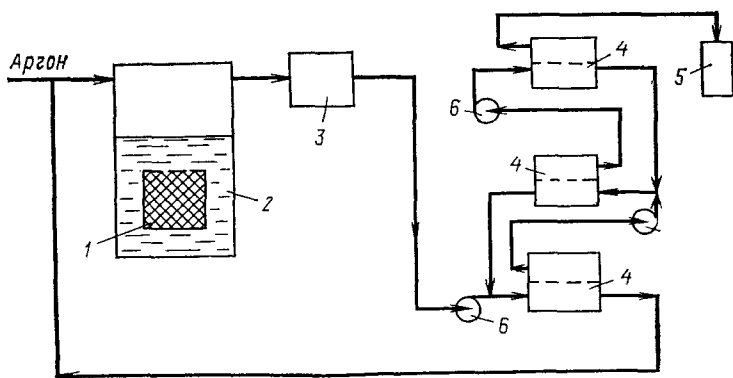


Рис. 8.30. Схема процесса выделения криптона и ксенона из защитной атмосферы ядерного реактора:

1 — реактор; 2 — жидкий Na; 3 — ловушка; 4 — мембранная установка (каскад); 5 — газгольдер для хранения радиоактивных Kr и Xe; 6 — компрессоры

концентрации изотопа в палладин, в газовой фазе и общее давление в системе.

Этот же процесс, но при обычных температурах, можно осуществить и с помощью полимерных мембран [102, 103, 107]. Однако при разработке и реализации этого способа следует иметь в виду, что так как энергия активации проницаемости D_2 выше, чем H_2 , то селективные свойства полимерных мембран с ростом температуры ухудшаются. Для каждого полимера существует температура, при которой коэффициенты газопроницаемости изотопов равны и их смесь не делится — она азеотропна [107]. Поэтому одна из первых задач при разработке установки с использованием полимерных мембран — выбор оптимальной температурной последовательности ведения процесса в многоступенчатом каскаде.

Установки разделения радиоактивных газов. Продуктами сгорания ядерного горючего кроме ядер тяжелых элементов являются изотопы благородных газов с различным периодом полураспада изотопов ксенона ^{133}Xe и ^{135}Xe всего соответственно 126,5 ч и 9,2 ч, а у криптона ^{85}Kr — 10,6 года. Поэтому совершенно необходимо в проектах атомных электростанций и заводов по переработке ядерного горючего предусматривать выделение радиоактивных криптона и ксенона из циркуляционных и сбросных газов. И в этом случае лучшее решение — применение мембранной газоразделительной установки, высоконадежной и безопасной в работе. Создаются мобильные мембранные установки для очистки выбросных газов АЭС при аварийных ситуациях [99].

Рассмотрены [99] инженерные аспекты выделения радиоактивных криптона и ксенона из защитной атмосферы (аргон) ядерного реактора на быстрых нейтронах с жидким натрием в качестве теплоносителя — рис. 8.30.

Газовую смесь, содержащую радиоактивные криптон и ксенон в смеси с аргоном, после реактора направляют в ловушку, в которой уровень радиации, благодаря распаду короткоживущих изотопов, несколько снижается и газ охлаждается до обычной температуры. Далее смесь газов подают на мембранную установку. Радиоактивные Кг и Хе, выделяющиеся в качестве пермеата в укрепляющей части каскада мембранных элементов (мембрана — полые волокна из силиконового каучука $d_{\text{нар}}=635$ мкм, $d_{\text{вн}}=305$ мкм), направляют на хранение в газгольдер, продолжительность хранения в котором определяется уровнем радиации. Сбросной поток возвращают в реактор, поэтому нет необходимости в исчерпывающей части каскада.

Характеристики мембранной установки, работающей в режиме идеального каскада (т. е. с изменяющимся от ступени к ступени соотношением потоков пермеата и исходного θ для выравнивания концентрации целевого компонента в межступенчатых потоках смешения), представлены в табл. 8.21 (1-я ступень — исходный газ, 16-я — вывод пермеата). Разность давлений в каждой ступени одинакова и равна $2,76 \cdot 10^5$ Па. Состав исходной смеси (в мол. долях): Кг — $3,50 \cdot 10^{-5}$; Хе — $7,11 \cdot 10^{-4}$; Аг — остальное.

Аналогичный расчет мембранного каскада для выделения криптона и ксенона из сбросных газов заводов переработки ядерного горючего показал, что для разделения $0,36$ м³/ч смеси [Кг ($1,02 \cdot 10^{-5}$ мол. доли), Хе ($4,07 \cdot 10^{-4}$ мол. доли), О₂ (0,21 мол. доли), остальное — N₂] потребуется 26 рабочих ступеней, по 13 в исчерпывающей и укрепляющей части. Коэффициент деления потока θ для исчерпывающей части — 0,385, для укрепляющей — 0,425. В результате разделения получают $0,0037$ м³/ч «дистиллята» ($1,00 \cdot 10^{-3}$ мол. доли Кг, $4,00 \cdot 10^{-2}$ — Хе, 0,959 — О₂, остальное — N₂) и $0,3563$ м³/ч «кубового остатка» ($9,35 \cdot 10^{-9}$ мол. доли Кг, $4,28 \cdot 10^{-12}$ — Хе, 0,203 — О₂, остальное — N₂). Степень очистки газов и уровень радиации таковы, что поток можно выводить в атмосферу. Общая длина полых волокон из силиконового каучука в подобной установке составляет 508 392 м.

Предложено [104, 105, 108, 109] проводить выделение криптона и ксенона на мембранных модулях с двумя различными по структуре (сплошная и микропористая) и газоразделительным свойствам полимерными мембранами, выполненными в виде полых волокон (см. табл. 8.21). В качестве разделительных ячеек использовали модули: с мембранами из силиконового каучука — длиной 1,0 м, 1000 волокон; с ацетатцеллюлозными микропористыми перегородками — длиной 0,35 м, 3 капилляра. Газовую смесь на разделение подавали внутрь полых волокон. Ретант отводили с противоположного торца модуля.

Опытные данные по разделению бинарной смеси Не—Кг, полученные при испытаниях этих модулей, представлены на рис. 8.31. Количество Кг в исходном газе — 0,001 мол. доли, давление в напорном канале — 0,6 МПа, в дренажном — 0,1 МПа. Как видно из рисунка, в модуле с мембранами из силиконового каучука пермеат обогащается криптоном; противоположный эффект наблюдается при разделении на микропористой ацетатцеллюлозной перегородке.

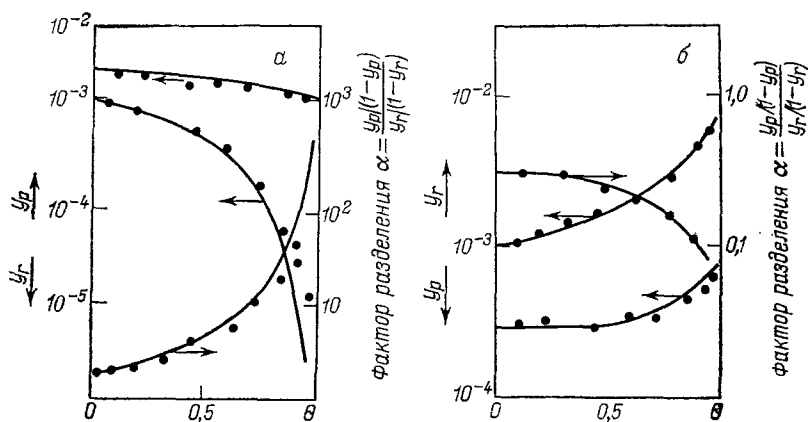


Рис. 8.31. Разделение смеси He—Kr на мембране из силиконового каучука (а) и из ацетата целлюлозы (б)

Коэффициент деления потока Θ также по-разному влияет на работу модулей. Закономерен поэтому и вывод — использовать два этих модуля в качестве одной ступени делительного каскада [105, 108] (рис. 8.34, 8.35).

При последовательном соединении (рис. 8.32) двух модулей с мембранами из силиконового каучука можно, поддерживая малое значение коэффициента деления потока в первом модуле и большое во втором, достичь высокого фактора разделения. Еще большее значение α можно получить при параллельном расположении в одной ступени двух модулей с мембранами, имеющими противоположные делительные свойства (рис. 8.33). Сравнение факторов разделения мембранной ступени с различным со-

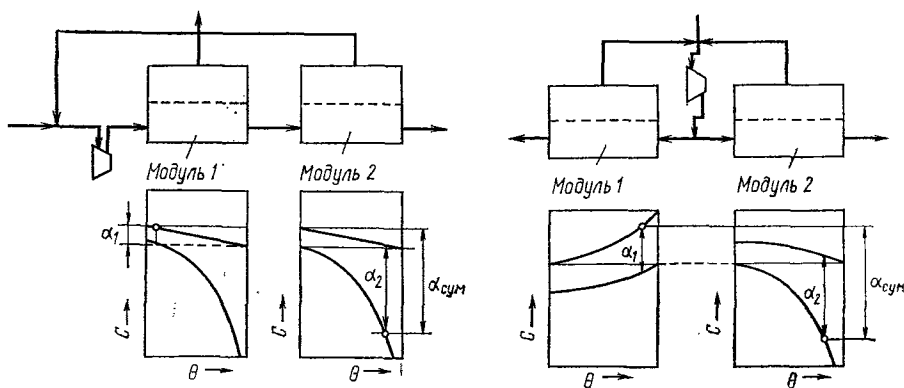


Рис. 8.32. Последовательное расположение двух модулей в ступени с рециклом (мембрана — из силиконового каучука)

Рис. 8.33. Параллельное расположение двух модулей в ступени: модуль 1 — мембрана из ацетата целлюлозы; модуль 2 — мембрана из силиконового каучука

Таблица 8.22. Фактор разделения мембранной ступени

Расположение модулей в ступени	Модуль	Мембрана	θ	α
Один мембранный модуль		Силиконовый каучук	0,35	3,4
Последовательное расположение двух модулей	1	То же	0,01	96
	2	—»—	0,90	
Параллельное расположение двух модулей	1	Ацетат целлюлозы	0,90	180
	2	Силиконовый каучук	0,90	

четанием делительных модулей дано в табл. 8.22 на основании опытных данных по разделению смеси $\text{He}-\text{Kr}$. Фактор разделения при параллельном расположении модулей достигает очень большого значения — 180. Таким образом, можно резко уменьшить число ступеней в разделительном каскаде — со всеми вытекающими из этого последствиями, благоприятными для технологии, экономики, габаритов и надежности системы и т. д.

Следующая ступень увеличения эффективности разделения — совмещение двух модулей с разными мембранами в одном аппарате (рис. 8.34). Аппарат конструируется таким образом, чтобы «трубные решетки» различных мембран располагались в противоположных концах кожуха. Строго определенное число мембран одного типа (от 3 до 1000) помещают в перфорированные трубки, которые затем закрепляют в соответствующей трубной решетке. Мембраны в трубных решетках герметизируют с помощью клеевых композиций на основе силиконового каучука (сплошные волокна) и эпоксидной смолы (пористые мембраны).

Часть пермеата, выводимого из ацетатцеллюлозных пористых

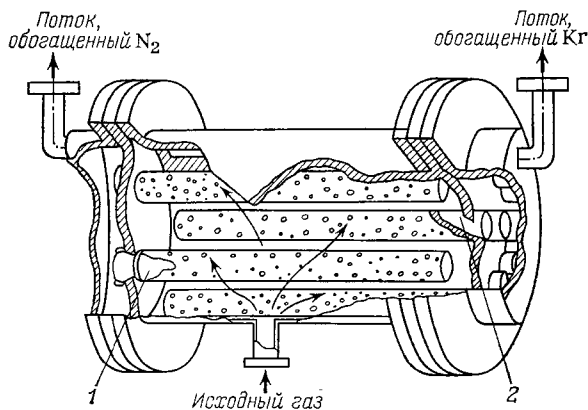


Рис. 8.34. Аппарат для разделения радиоактивных $\text{Kr}-\text{N}_2$ (или $\text{Kr}-\text{He}$) с мембранами в виде полых волокон из ацетата целлюлозы (1) и силиконового каучука (2) [104]

полых волокон (и обогащенного N_2) смешивают с исходной смесью и возвращают на разделение. Обогащенный аргоноток выводят из дренажного пространства полых (сплошных) волокон из силиконового каучука (см. рис. 8.34).

При такой организации потоков в каскаде (рис. 8.35) значение фактора разделения для всех ступеней максимально и одинаково:

$$\alpha = \beta_e / \beta_d, \quad (8.3)$$

где β_e , β_d — факторы разделения укрепляющей и истощающей частей каскада, равные

$$\beta_e = [y_p / (1 - y_p)] / [y_f / (1 - y_f)], \quad (8.4)$$

$$\beta_d = [y_r / (1 - y_r)] / [y_f / (1 - y_f)]. \quad (8.5)$$

Характеристики мембранного газоразделительного каскада на основе аппаратов с двумя мембранами, различающимися по механизму разделения, представлены ниже [104]:

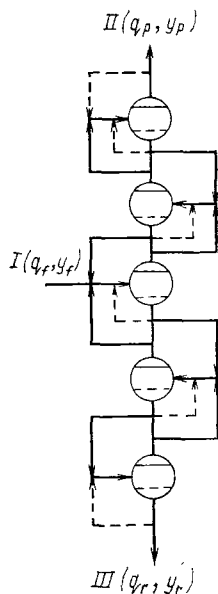
Число ступеней:	
общее число ступеней	33
в укрепляющей части каскада	17
в истощающей части каскада	16
Нагрузка по исходной смеси, $m^3/ч$	30
Расход, $m^3/ч$:	
обогащенного криптоном потока	$2 \cdot 10^{-3}$
обедненного криптоном потока	30
Давление, МПа:	
исходного потока	0,5
пермеата	0
Площадь мембран в истощающей и укрепляющей (в скобках), m^2 :	
из силиконового каучука	5047 (789)
из ацетата целлюлозы	44 (6,7)
Содержание криптона, % (об.):	
в исходном газе	$1,2 \cdot 10^{-5}$
в обогащенном газе	$1,8 \cdot 10^{-1}$
в обедненном газе	$8,0 \cdot 10^{-10}$

Процесс предназначен для выделения криптона из выбросных газов заводов по переработке ядерного топлива. Длина аппаратов (ячеек) в каскаде — 1 м, диаметр — изменяется от 0,023 м (наименьшая ячейка) до 0,3 м. Площадь всей установки — 26 m^2 , высота — около 4,4 м, причем большую часть пространства занимают компрессоры.

Следует отметить, что главной особенностью работы мембранных установок разделения, определяющей их широкое применение в различных отраслях ядерной энергетики, является надежность в работе. Модульность установки позволяет быстро наращивать или уменьшать производительность, появляется возможность создания мобильных установок для работы в аварийных условиях и т. д.

Рис. 8.35. Принципиальная схема каскадной (с рециклом) установки разделения радиоактивных газов с помощью аппаратов на основе сплошных и пористых мембран:

q_p, q_r, q_f — расходы соответственно исходной смеси (I), обращенного (II) и обедненного (III) криптоном потоков; y_p, y_r, y_f — соответствующие концентрации криптона в потоках



8.5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО И НЕФТЯНОГО ГАЗОВ

Гелий в промышленном масштабе получают из природного и нефтяного газов, причем содержание его в этих источниках обычно мало — 0,02—0,08% (об.) и только в отдельных месторождениях может достигать 3—5% (об.). Традиционно гелий извлекали криогенным способом — весьма неэффективным при малых концентрациях He в смеси.

Использование мембран для получения гелиевого концентрата с последующей ректификацией его может существенно улучшить экономику процесса.

Мембраны. Практически идеальным для селективного извлечения гелия из обедненных газов представляется использование кварцевого стекла (в виде капилляров), пропускающего при высокой (673 К) температуре гелий [$\Delta_{\text{He}} = 3,26 \cdot 10^{-15}$ моль·м/(м²·с·Па)] и «непроницаемого» для метана и азота [$\Delta_{\text{CH}_4, \text{N}_2} \approx 6,38 \cdot 10^{-22}$ моль·м/(м²·с·Па)] [15].

Испытания опытной установки, основным элементом которой был мембранный аппарат с кварцевыми капиллярами (1000 капилляров длиной 1 м, диаметром 180 мкм и толщиной стенки 60 мкм) показали возможность получения из газа, содержащего 0,05% (об.) He, 85% (об.) CH₄ и 14,95% (об.) N₂, практически чистого [99,96% (об.)] гелия. Перепад давлений на мембранах достигал 7,0 МПа; наиболее эффективной оказалась работа установки при 673 К. Однако трудность изготовления аппаратуры с кварцевыми волокнами, работающей к тому же при высокой температуре, представляет собой существенный недостаток, сдерживающий внедрение процесса в широком масштабе. Кроме того, несмотря на огромную селективность по гелию, удельная производительность аппарата с кварцевыми капиллярами мала — всего $37,0 \cdot 10^{-12}$ м³/(м²·с·Па), т. е. $13,3 \cdot 10^{-4}$ м³/(м²·ч·МПа).

Более эффективными представляются производительные, хотя и менее селективные, полимерные мембраны. Фактор разделения бинарной смеси гелий — метан у большинства полимеров значительно больше единицы и может достигать высоких значений, вплоть до 150 — у полиэфиримидов (ПЭИ) [54, 55],

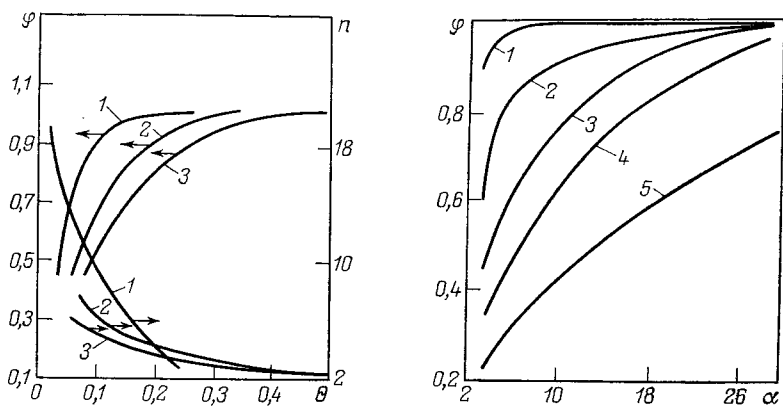


Рис. 8.36. Зависимость степени извлечения гелия $\varphi = y_p \theta / y_f$ и степени обогащения $n = y_p / y_f$ от коэффициента деления потока $\theta = q_p / q_f$ и фактора разделения мембран α :

1 — $\alpha = 44$; 2 — 12,8; 3 — 5,5; y_p , y_f — концентрация гелия соответственно в пермеате и исходной смеси; q_p , q_f — расходы соответственно пермеата и исходного газа

Рис. 8.37. Влияние фактора разделения мембраны α на степень извлечения гелия φ при различном коэффициенте деления потока $\theta = q_p / q_f$:

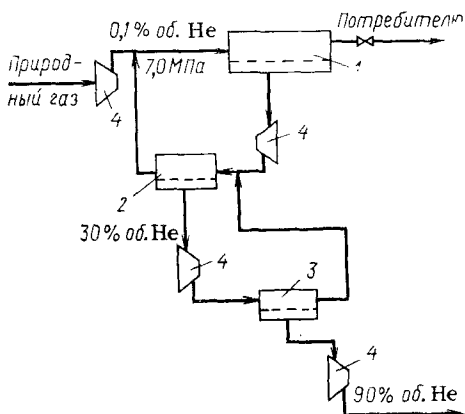
1 — 0,5; 2 — 0,31; 3 — 0,22; 4 — 0,16; 5 — 0,08

325 — у полиперфтор-2-метил-4-метил-1,3-диоксалана (ПМД) и 1310 — у блок-сополимера МПД с тетрафторэтиленом [6, 15]. Представляется, что мембраны на основе ПЭИ и ПМД (асимметричные или композиционные, в виде пленок или полых волокон), высокопроницаемые по целевому компоненту — гелию — найдут широкое применение в этой области мембранного газоразделения. Высокой производительностью обладает асимметричная ПВТМС-мембрана, однако, поскольку значение фактора разделения смеси гелий — метан для этой мембраны невелико — 10,5, то необходим многоступенчатый процесс. Перспективны также мембраны на основе ацетата целлюлозы, поликарбонатов и полисульфонов.

Предложено и испытано [110] оригинальное решение — применять для извлечения газов из бедных отечественных месторождений [0,02—0,06% (об.) He] мембраны, более проницаемые по метану, чем по гелию. Так, для силара характерно резкое уменьшение коэффициента проницаемости по гелию и фактора разделения He/CH₄ при парциальных давлениях гелия 4000—1000 Па [Λ соответственно до 12·10⁻¹⁵ и 0,124 моль·м/(м²·с·Па)]. Расчеты показали, что за счет высокого парциального давления метана в разделяемом газе поверхность мембран из силара (для одной и той же нагрузки по газу) на два порядка меньше, чем для мембраны из ПВТМС. При применении силара выше степень обогащения потока гелием, кроме того, можно исключить из процесса стадию компримирования исходного газа и гелиевого концентрата, подаваемого на установку низкотемпературной ректификации.

Рис. 8.38. Принципиальная схема установки выделения гелия [115] из природного газа:

1, 2, 3 — мембранные аппараты соответственно 1-й; 2-й; 3-й ступеней разделения; 4 — компрессоры



Анализ влияния газоразделительных свойств мембран на параметры процесса разделения представлен на рис. 8.36, 8.37 [111]. Из рисунков видно, что с увеличением коэффициента деления потока θ растет степень извлечения гелия из газов, но одновременно падает его концентрация в пермеате. Для достижения 85%-й степени извлечения гелия ($\phi=0,85$ является параметром криогенного процесса получения гелия) и высокой степени обогащения необходимо применять мембраны с фактором разделения $\alpha \geq 30$. Однако результаты расчетов [112, 113] показали, что увеличение фактора разделения мембран выше 50—100 не приводит к значительному росту концентрации гелия в пермеате табл. 8.23. Как видно из таблицы, при выборе мембран для извлечения гелия, кроме селективности, важным параметром является и проницаемость. Так, при увеличении фактора разделения в 100 раз степень обогащения возрастает только в 5 раз, в то время как поверхность мембран увеличивается в 8000 раз (при одинаковой степени извлечения гелия).

Установки. Из-за низкого содержания гелия в природном газе большинства месторождений площадь мембран в промышленных установках разделения достигает внушительных цифр. Так, общая поверхность мембран (асимметричная ацетатцеллюлозная, толщина диффузионного слоя — 0,2 мкм) в 4-ступенчатой установке выделения гелия из природного [0,06% (об.) He] газа составит 226 000 м². Кроме того, исходный газ подают на разделение при высоких — до 10,0 МПа — давлениях, что связано с необходимостью возможно более высокой плотности упаковки мембран в аппаратах. Поэтому в промышленных аппаратах предпочтительнее применение рулонных и полволоконных модулей.

Одной из первых в промышленную эксплуатацию была запущена мембранная (рулонные элементы на основе ацетата целлюлозы) установка получения гелиевого концентрата производительностью 2080 м³/ч [114, 115]. На рис. 8.38 представлена принципиальная схема мембранной трехступенчатой установки (модули на основе полых волокон из блок-сополимера тетрафторэтилена с гексафторэтиленом) выделения гелия.

Соотношение давлений P_2/P_1	$\Phi, \%$	$n_{\text{пред}}$	$\alpha = 5,5; \Lambda = 1365$	
			n	$F, \text{ тыс. м}^2$
30 (пермеат 0,1 МПа)	60	21	3,7	7,5
	80	18	3,0	12,5
	95	15,6	2,4	19,0
300 (пермеат 0,01 МПа)	60	210	4,2	6,5
	80	180	3,5	10,5
	95	156	2,7	18,0
3000 (пермеат 0,001 МПа)	60	2100	4,2	6,5
	80	1800	3,5	10,5
	95	1560	2,7	18,0

Примечания. 1. Обозначения см. на рис. 8.36. 2. Нагрузка по исходному нефтяному газу 3,0 МПа. 3. Коэффициент проницаемости Λ — в 10^{15} моль·м/(м²·с·Па).

Очевидна тенденция использования модулей с мембранами в виде полых волокон для этих целей [35, 96]. Так, «Монсанто» в 1985 г. ввела в действие установку по получению 200 м³/ч гелиевого концентрата (мембраны — ПОС-ПСН) [96].

Испытываются пилотные и разрабатываются промышленные установки для извлечения гелия из различного рода отработанных дыхательных смесей. Так, испытания опытной двухступенчатой установки извлечения гелия из отработанной смеси [90% (об.) He, 5% (об.) O₂ и 5% об.) N₂] показали, что степень извлечения гелия при использовании мембран в виде плоских пленок на основе полиэфиримида достигает 97,1% [54]. Производительность установки по исходной смеси составляет 114 м³/ч (давление \approx 6,0 МПа). Пермеат I ступени (99,8 м³/ч) с высоким [99,73% (об.)] содержанием гелия направляют на повторное приготовление дыхательной смеси, а ретант II ступени разделения (14,2 м³/ч), содержащий 21,4% (об.) He, выводят в атмосферу. Суммарная поверхность мембран в установке 18,4 м².

Следует отметить, что комбинация мембранного метода получения гелиевого концентрата [75—95% (об.) He] с криогенным (получение чистого гелия) позволит примерно на 20% снизить себестоимость товарного продукта [71, 116]. В случае, если природный или нефтяной газы наряду с гелием содержат диоксид углерода, целесообразной представляется мембранная очистка этих газов от CO₂ с последующим извлечением гелия из потока пермеата.

8.6. РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ХРАНЕНИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Качество сельскохозяйственной продукции при хранении в значительной мере определяется составом и температурой газовой среды в хранилищах. Эффективным для сохранения качества

$\alpha = 44; \Lambda = 20,9$		$\alpha = 106; \Lambda = 5,80$		$\alpha = 370; \Lambda = 2,68$	
n	F , тыс. м ²	n	F , тыс. м ²	n	F , тыс. м ²
12,0	500	15,0	3300	19,2	62 000
9,4	850	12,0	5600	15,9	96 000
6,4	1500	8,4	9700	9,0	150 000
23,0	250	45,5	1100	119,0	9100
18,0	420	36,2	1800	95,6	15 000
11,7	800	24,4	3200	67,0	26 000
26,0	220	58,5	800	234,0	4 300
20,0	400	44,8	1450	189,0	7 200
13,4	680	30,8	2500	155,0	103 000

газу — 125 000 м³/ч; состав газа, % (об.): 0,064 — He, 16,7 — N₂, 83,24 — CH₄; давление

плодов и овощей в течение длительного времени оказалось хранение их в регулируемой газовой среде (РГС), содержащей 2—5% (об.) кислорода, 2—5% (об.) диоксида углерода и 90—95% (об.) азота. В среде такого состава, который способствует понижению температуры в результате снижения интенсивности дыхания, резко замедляется скорость процессов жизнедеятельности [117].

Наиболее простым, доступным и экономичным методом создания РГС является мембранный, причем заданный состав газовой среды может быть достигнут как «естественным» путем (в результате жизнедеятельности плодов и овощей и «естественным» газообменом через полимерную пленку — мембрану), так и «принудительным» способом — форсированным созданием газовой среды заданного состава с помощью мембранных газоразделительных установок [118—120].

Преимуществом газоселективных устройств (ГСУ), действующих по принципу «естественного» газообмена, является возможность хранения продуктов, в том числе и в домашних условиях. При длительном хранении больших количеств скоропортящихся плодов и овощей более предпочтительным является второй способ — с использованием мембранных установок.

Мембраны. Полимерные мембраны, применяемые для этих целей должны быть физиологически безвредными и высокоселективными по отношению к диоксиду углерода. В основном это кремнийорганические блок-сополимеры, применяемые в виде тканеопорных мембран, полученных пропиткой текстильных основ силиконовыми эластомерами [118, 119]. Из табл. 8.24 видно, что наиболее эффективными для применения в ГСУ, а также в мембранных установках регулирования газовой среды являются композиционные мембраны МД-К на основе кремнийорганических полимеров (производство ВНИИСС, г. Владимир), обла-

Таблица 8.24. Свойства полимерных мембран, применяемых для создания РГС [118]

Мембрана	$Q \cdot 10^3, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$			α		Стоимость, руб.	
	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	1 м ²	на 1 т яблок
Тканеопорная на основе капрона	0,0085	0,0200	0,0850	2,3	4,3	8,8	13,5
То же, на основе батиста	0,0170	0,0358	0,1370	2,2	3,7	4,1	3,2
«Сигма»	0,0224	0,0493	0,2266	2,2	4,5	12,0	7,0
ПВТМС	0,410	1,476	3,542	3,6	2,6	19,6	6,6
МДО-АС	0,282	0,567	2,554	2,0	4,5	50,0	2,5
МД-К1	0,141	0,282	1,272	2,0	4,5	2,0	0,2
МД-К2	0,0717	0,141	0,636	2,0	4,5	1,0	0,2
МД-К3	0,708	1,416	6,362	2,0	4,5	15,0	0,3

дающие высокими проницаемостью и селективностью к CO₂, а также низкой (за исключением МД-К3) стоимостью.

В мембранных установках создания РГС широко используют также мембраны, применяемые для разделения воздуха [120].

Мембранная установка создания и регулирования РГС*. Принцип действия установки (рис. 8.39) заключается в быстром (1—3 сут.) создании в плодовоовощехранилище обогащенной [до 90—93% (об.)] азотом газовой среды с помощью азотного генератора. В дальнейшем в процессе хранения состав газовой среды поддерживается на уровне, оптимальном именно для данного вида продукции [120] с помощью газообменника.

Так, при хранении яблок создание обогащенной азотом атмосферы в хранилище объемом 1300 м³ проводят в течение 34—36 ч до тех пор, пока концентрация кислорода в камере не снизится до 7—8% (об.) — рис. 8.40 [121], после чего установку останавливают.

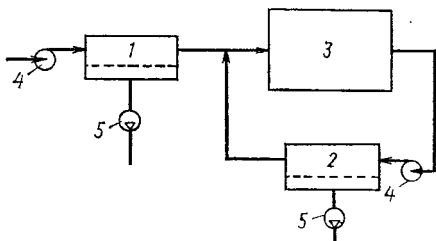
За счет жизнедеятельности (дыхания) плодов в камере возрастает содержание диоксида углерода. По достижении определенной концентрации CO₂ [при хранении яблок — 3,2% (об.)] включается газообменник и диоксид углерода выводится из системы, а содержание кислорода в процессе подпитки воздухом из внешней среды возрастает. Подпитку азотом (для поддержания заданной концентрации в хранилище) проводят с помощью азотного генератора. Пример регулирования состава газовой среды представлен на рис. 8.41. Азотный генератор и газообменник — мембранные аппараты как правило с плоско-параллельным расположением мембранных элементов. Воздух на создание азотной атмосферы и подпитку подают вентиляторами. Разность давлений в системе создают водокольцевыми вакуум-насосами.

Опыт эксплуатации подобных установок показал, что время, затрачиваемое на регулирование состава газовой смеси в одной камере хранилища, составляет 3—5 ч. Подобная мембранная установка может при непрерывной работе обеспечивать заданный состав в 4—5 камерах с массой хранимых плодов или овощей 500—1000 т. При необходимости число обслуживаемых камер можно легко увеличить установкой дополнительных мембранных аппаратов. Затраты энергии при работе установки — до 0,01 кВт·ч на 1 т хранимой продукции.

* Устройство и принцип действия газоселективных устройств (ГСУ) хранения продукции достаточно полно представлены в [117].

Рис. 8.39. Принципиальная схема установки автоматического регулирования газовой среды (БАРС-5 НПО «Криогенмаш»):

1 — аппараты азотного генератора, поверхность мембран (ПВТМС) в одном аппарате 120 м²; 2 — газообменник (может работать в составе азотного генератора, поверхность мембран 56 м²); 3 — плодовоовощехранилище; 4 — вентиляторы; 5 — водокольцевые вакуум-насосы



Мембранные установки автоматического регулирования газовой среды нашли широкое применение для хранения скоропортящейся продукции; особенно выгодна их эксплуатация в крупных плодовоовощехранилищах. Интересно отметить, что с помощью подобных установок в европейских странах хранится до 80% всей плодовоовощной продукции. Эффективность работы мембранных установок при хранении тем больше, чем выше стоимость плодов или овощей. Резерв повышения эффективности установок — применение высокопроизводительных и высокоселективных по отношению к CO_2 мембран.

8.7. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ИЗ ГАЗОВ

Во многих производствах образуются технологические и отходящие газы с невысоким [0,5—2,0% (об.)] содержанием диоксида серы (производство серной кислоты, цветных металлов, газы нефтепереработки, агломерационных фабрик, топочные газы ТЭЦ и т. д.), которые недопустимо выбрасывать в атмосферу как из санитарных соображений, так и в связи с необходимостью извлечения ценного и остродефицитного сырья — серы. Непосредственно перерабатывать диоксид серы из сбросных газов в серную кислоту экономически невыгодно из-за низкого содержания в них SO_2 [122]. Большинство из существующих способов концентрирования диоксида серы (или очистки газов от SO_2) основано на использовании различных химических процессов и имеют ряд недостатков: высокую стоимость и большой расход реагентов, необратимое (в ряде случаев) поглощение диоксида серы, низкую экономическую эффективность [122, 123]. Это стимулирует поиск новых рациональных методов очистки.

Одним из методов, имеющих большое будущее, представляется концентрирование диоксида серы с помощью селективных газопроницаемых мембран. Мембранная технология концентрирования (или очистки) SO_2 -содержащих газов, с одной стороны, позволит провести обогащение газовой смеси диоксидом серы до концентрации, достаточной для дальнейшей ее переработки в серную кислоту [6—10% (об.)], а с другой — даст возможность обезвредить «кислые» выбросы.

Мембраны. К мембранам, разрабатываемым для извлечения SO_2 , предъявляются довольно жесткие требования:

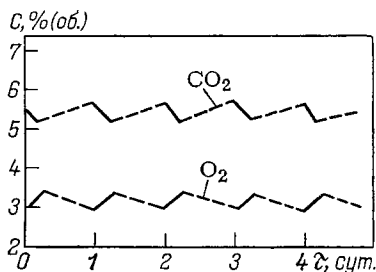
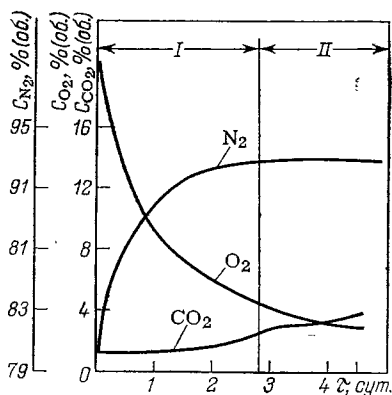


Рис. 8.41. Пример регулирования состава газовой среды при хранении плодов:

Сплошная линия — мембранная установка работает; пунктирная — установка отключена

Рис. 8.40. Формирование заданного газового состава в камере хранения плодов или овощей:

I — процесс создания атмосферы азота; II — физиологический процесс

высокая проницаемость по диоксиду серы — $\Lambda_{\text{SO}_2} = (500 - 2500) \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па);

высокая селективность по SO₂ — значения факторов разделения $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2} = 30 - 250$ и $\alpha_{\text{SO}_2/\text{O}_2} = 15 - 100$;

химическая и механическая стойкость материала мембраны в агрессивной среде, содержащей SO₂, при неизбежном присутствии в смеси паров воды, а стало быть и тумана серной кислоты.

Анализ научно-технической литературы показывает, что интерес к мембранному методу концентрирования диоксида серы из газов растет. В качестве материалов для промышленных мембран предлагают полимерные композиции, характеристики которых представлены в табл. 8.25. Следует иметь в виду, что коэффициент проницаемости с уменьшением парциального давления SO₂ снижается. Так, для блок-сополимера «Серагель-70» при $p_{\text{SO}_2} = 0,05$ МПа коэффициент проницаемости составляет $(650 - 700) \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па) [126]; для ПВТМС (при том же p_{SO_2}) $\Lambda_{\text{SO}_2} = (30 \cdot 10^{-15}$ моль \cdot м / (м² \cdot с \cdot Па) [125].

Ряд полимеров обладает достаточно хорошими газоразделительными свойствами: наибольшей проницаемостью по SO₂ — силоксансодержащие блок-полимеры, наибольшей селективностью — мембрана на основе триацетатцеллюлозы. Однако мембраны на основе этих полимеров неустойчивы в среде SO₂, причем действие диоксида серы на полимеры, например на «Силар», заключается в расщеплении силоксановой связи и снижении молекулярной массы полимера [132]. Перспективными представляются производительные и высокоселективные мембраны «Серагель», химически стойкие в среде диоксида серы [126—129].

Известно, что зависимость проницаемости от температуры полностью определяется ее влиянием на коэффициенты раство-

Таблица 8.25. Коэффициенты проницаемости Λ , проницаемость Q и фактор разделения α полимерных мембран для диоксида серы и сопутствующих газов

Полимер	Тип мембраны *	Толщина селективного слоя, мкм	$\frac{\Lambda \cdot 10^{15}, \text{ моль} \cdot \text{м} / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})}{Q \cdot 10^9, \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})}$				$\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2}$	Источник
			SO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂		
Поливинилтриметилсилан	A	0,20	40,3 4,51	3,7 0,41	14,8 1,66	73,6 8,24	11	[124, 125]
Полидиметилсилоксан	A	10	4040 9,0	78,0 0,17	165 0,37	894 2,00	52	[124, 125]
Полисилоксанарилат «Силар»	A	2	1680 18,8	35,3 0,41	80,6 0,85	360 3,83	48	[124]
Резиностеклоткань РЭТСАР	Г	—	— 0,233	— 0,0058	— 0,011	— —	40	[124]
Блок-сополимер «Серагель-70»	Г	10	2100 4,7	2,6 0,006	9,9 0,022	121 0,27	810	[126—129]
Блок-сополимер «Серагель-270»	Г	10	1650 3,7	2,8 0,007	11,0 0,025	— —	590	[126—129]
Натуральный каучук	B	—	269 —	0,605 —	— —	13,3 —	445	[130]
Полиакрилат	B	—	645 —	0,685 —	— —	15,7 —	942	[130]
Триацетат целлюлозы	B	—	90,7 —	0,067 —	— —	1,882 —	1350	[130]
Ацетобутират целлюлозы	B	—	242 —	0,504 —	— —	13,17 —	480	[130]
Этилцеллюлоза	B	—	326 —	1,58 —	4,94 —	34,94 —	206	[130]
Блок-сополимеры на основе триазинсодержащих диолов	B	—	750 —	10,5 —	24,0 —	— —	71,5	[129, 131]
Карборансодержащие поликарбонаты	B	—	182 —	10,8 —	61,5 —	— —	16,9	[129, 131]

* А и В — см. табл. 8.1; Г — композиционные мембраны на пористой подложке.

римости и диффузии. Для большинства полимеров энергия активации проницаемости диоксида серы величина положительная [133]. Однако однозначного ответа на вопрос, как будет зависеть проницаемость от температуры, не проводя эксперимента, дать нельзя. Так, для мембраны «Серагель» [129, 131] с ростом температуры проницаемость SO₂ падает, для ПВТМС — проходит через максимум [125], для тетрафторэтилена — возрастает [133].

Увеличение давления приводит к значительному возрастанию коэффициента проницаемости SO_2 в полимере [125, 131, 134]. Это происходит, вероятно, благодаря пластифицирующему эффекту, вызванному растворением SO_2 в полимере. При этом увеличиваются значения фактора разделения $\alpha_{\text{SO}_2/\text{N}_2, \text{O}_2}$. Как правило, совместная проницаемость компонентов газовой смеси не подчиняется правилу аддитивности. Так, проницаемость азота растет в присутствии диоксида серы, особенно при высоких концентрациях последнего, причем присутствие N_2 ингибирует проницаемость SO_2 [135]. Возможность взаимодействия SO_2 и N_2 затрудняет предсказание скоростей проницаемости этих газов в смесях из данных для чистых газов. Исследования по разделению SO_2 -содержащих газовых смесей показали возможность извлечения диоксида серы из топочных газов с помощью мембран ПВТМС и РЭТСАР [124, 136]. Определены оптимальные условия проведения процесса для 70 %-го извлечения SO_2 из газов, при этом газовая смесь, содержащая 1,5% (об.) диоксида серы обогащалась до 6% (об.) (при перепаде давлений на мембране 0,1 МПа), что вполне достаточно для автотермической переработки в серную кислоту.

Данные испытаний использованы при создании опытно-промышленной установки очистки сбросных газов от SO_2 с аппаратами плоскостранного типа на основе мембранных элементов размером $0,5 \times 0,5 \times 0,002$ м. Рабочая поверхность мембран 745 м^2 . Производительность установки по перерабатываемому газу $50 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В результате очистки содержание SO_2 в газе снижается с 1,0 до 0,1% (об.). Однако селективность и стойкость мембраны из пленки РЭТСАР (на основе ПДМС) в среде SO_2 оказалась недостаточной для применения в промышленном масштабе.

Более перспективно для извлечения диоксида серы из сбросных и технологических газов применение мембран «Сергель», высокопроизводительных и селективных к SO_2 , обладающих достаточной химической стойкостью в среде диоксида серы [126, 127, 131]. Результаты экспериментов по разделению SO_2 -содержащих газов на композиционных мембранах «Сергель» с толщиной диффузионного слоя $\approx 10 \text{ мкм}$ представлены на рис. 8.42 и 8.43 [131, 137]. Как видно из рисунков, концентрация SO_2 в пермеате растет с увеличением скорости газа в напорном канале мембранного аппарата, причем при $q_r/q_p > 6$ увеличение концентрации SO_2 незначительно. Влияние давления на концентрацию диоксида серы в пермеате сказывается в интервале 0,1—0,5 МПа. Повышение давления с 0,5 до 1,0 МПа на концентрацию SO_2 в пермеате практически не влияет.

Следует отметить, что реализация процесса концентрирования SO_2 (или очистки газов от диоксида серы) в промышленном масштабе целесообразна по вакуумной схеме, так как давление выбросных SO_2 -содержащих газов обычно едва превышает атмосферное. Создание разрежения в дренажном канале мембранно-

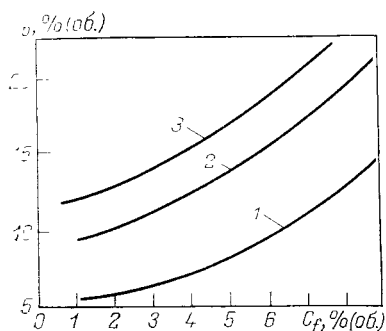


Рис. 8.42. Зависимость концентрации SO_2 в пермеате C_p от концентрации исходной смеси C_f :
соотношение потоков ретанта и пермеата $q_r/q_p=5$; $P_p=0,1$ МПа; $P_f=0,3$ МПа (1), $0,5$ МПа (2), $1,0$ МПа (3)

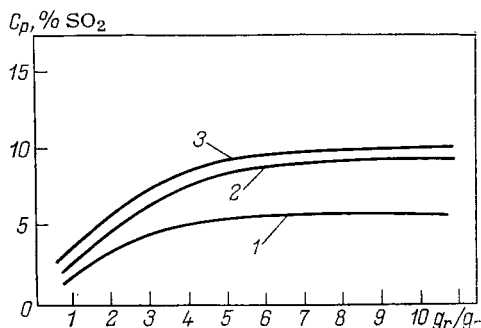


Рис. 8.43. Зависимость концентрации SO_2 в пермеате C_p от соотношения потоков q_r/q_p при $C_f=1,5\%$ (об.) SO_2 :
 $P_p=0,1$ МПа, $P_f=0,3$ МПа (1), $0,5$ МПа (2), $1,0$ МПа (3)

го аппарата позволит, кроме того, существенно увеличить предельно допустимую (по движущей силе) концентрацию SO_2 в пермеате. Снижаются также и энергозатраты, так как компримируется (вакуум-насосом) только часть исходного газа. Поэтому в промышленных установках очистки газов от SO_2 наиболее целесообразно применение мембранных аппаратов на основе модулей плоскокамерного или рулонного типа.

Возможно также использование мембранных установок на одной из стадий технологического процесса, например в производстве серной кислоты (вместо II ступени контактирования в системах ДК-ДА), серы из сероводорода по методу Клауса, производстве водорода и серной кислоты в сернокислотных термоэлектрохимических циклах и т. д.

Проведенные технико-экономические расчеты [138] показали, что применение мембран («Сергель-70») на стадии разделения смеси диоксида серы и кислорода вместо криогенных установок позволит сократить на 20% капитальные и на 25% эксплуатационные затраты.

Создание высокопроизводительных и селективных асимметричных или композиционных мембран и аппаратов на их основе позволит существенно расширить границы применения мембранного метода извлечения SO_2 из газов, в частности приблизить решение важнейшей проблемы эффективной очистки низкоконтентрированных [0,3—0,8% (об.)] по SO_2 выбросных газов с последующей их утилизацией.

Библиографический список

К главе 1

1. Кеплен С. Р., Эсиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1986. 382 с.
2. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 423 с.
3. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения: Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 464 с.
4. Рубин А. Б. Биофизика. Кн. 1. Теоретическая биофизика. М.: Высшая школа, 1987. 319 с.
5. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
6. Шервуд Т., Пизфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. М.: Химия, 1982. 695 с.
7. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
8. Пригожин И., Стенгере И. Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
9. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
10. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. 320 с.
11. Р. Филд, М. Бургер. Колебания и бегущие волны в химических системах. М.: Мир, 1988. 720 с.
12. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 504 с.
13. Рид Т., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
14. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
15. Берд Р., Стьюарт В., Лайфут Б. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 677 с.
16. Лыков А. В. Тепломассообмен: Справочник. М.: Энергия, 1972. 560 с.
17. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
18. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 398 с.
19. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
20. Рудобаишта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
21. Курс физической химии/Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1966. Т. 1. 624 с.
22. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.

К главе 2

1. См. Поз. 14. к гл. 1.
2. См. Поз. 21 к гл. 1.
3. См. поз. 3 к гл. 1.
4. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 462 с.
5. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
6. Дубяга В. П., Каталевский Е. Е. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. XXXII, № 6. С. 627—632.
7. Перепечкин Л. П., Будницкий Г. А. Там же. С. 633—640.
8. Мчедlishvili Б. В., Флеров Г. Н. Там же. С. 641—647.
9. См. поз. 16. к гл. 1.
10. См. поз. 6 к гл. 1.
11. Shindo Y., Nakuta T., Yoshitome H., Inoue H.//Separation Science and Technology. 1985. 20 (1). P. 73—84.
12. См. поз. 12 к гл. 1.
13. См. поз. 13 к гл. 1.
14. См. поз. 20 к гл. 1.
15. Matson S. L., Laper J., Quinn J. A.//Chem. Eng. Sci. 1983. V. 38, No 4. P. 503—524.

16. *Macelroy J. M. D., Kelly J. J.*//*AIChE J.* 1985. V. 31, No 1. P. 35—43.
17. *Shindo Y., Hakuta T., Yoshitome H., Inoue H.*//*J. of Chem. Eng. Japan.* 1983. V. 16, No. 2. P. 120—126.
18. *Shindo Y., Hakuta T., Yoshitome H., Inoue H.*//*J. of Chem. Eng. Japan.* 1983. V. 16, No 6. P. 521—523.
19. См. поз. 19 к гл. 1.
20. *Eickmann U., Werner U.*//*Ger. Chem. Eng.* 1985. N 8. P. 186—194.
21. *Okubo T., Inoue H.*//*J. of Chem. Eng. Japan.* 1987. N 52.

К главе 3

1. См. поз. 12 к гл. 1.
2. См. поз. 13 к гл. 1.
3. См. поз. 21 к гл. 1.
4. См. поз. 5 к гл. 1.
5. См. поз. 15 к гл. 1.
6. См. поз. 19 к гл. 1.
7. См. поз. 20 к гл. 1.
8. См. поз. 22 к гл. 1.
9. См. поз. 16 к гл. 1.
10. См. поз. 3 к гл. 1.
11. *Koros W. L., Chern R. T., Stannett V., Hopfenberg H. B.*//*J. of Polymer Sci.: Pol. Phys. Ed.* 1981. V. 19. P. 1513—1530.
12. *Тепляков В. В.* Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1987. Т. XXXII. № 6. С. 693—697.
13. *Стерн С. А.* Технологические процессы с применением мембран./Под ред. Р. Е. Лейси и С. Леба. М.: Мир, 1976. 369 с.
14. *Тимашев С. Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
15. *Stern S. A., Sampat S. R., Kulkarni S. S.*//*J. of Polymer Sci. Part B. Polymer Physics.* 1986. V. 24. P. 2149—2166.
16. *Stern S. A., Shah V. M., Hardy B. J.*//*J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics.* 1987. V. 25. P. 1263—1298.
17. *Ямпольский Ю. П., Волков В. П., Калюжный Н. Э., Дургарьян С. Г.* Высокомолекулярные соединения. 1984. Т. (А) XXVI, № 8. С. 1640—1646.
18. *Крыкин М. А., Тимашев С. Ф., Ломакин В. В.*//*Докл. АН СССР.* 1983. Т. 270, № 5. С. 1148—1153.
19. *Бондаренко А. Г., Британ И. М., Голубев И. Ф. и др.* Мембраны для выделения водорода из газовых смесей. Вып. 3. М.: ВНИИЭгазпром, 1981. 44 с.
20. *Гольцов В. А.* Водород в металлах. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. Вып. 1(2). М. 1977. С. 66—100.
21. Водород в металлах. Т. 1 и 2./Под ред. Г. Алекфельда и И. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1. 475 с. Т.2.430 с.
22. *Хачатурян А. Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука. 1974. 334 с.
23. *Сталл Д., Бестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

К главе 4

1. *Ерошенко В. М., Зайчик Л. И.* Гидродинамика и тепломассообмен на проникаемых поверхностях. М.: Наука, 1984. 274.
2. См. поз. 16 к гл. 1.
3. Теория тепломассообмена/Под ред. Леонтьева А. И. М.: Высшая школа, 1979. 495 с.
4. См. поз. 15 к гл. 1.
5. См. поз. 6 к гл. 1.
6. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.
7. *Berman A. S.*//*J. Appl. Phys.* 1953. V. 24, No 9. P. 1232—1235.
8. *Terrill R. M.* *Aeropot. Quart.* 1964. V. 15. No 3. P. 299—310.
9. *White P. M., Barfield B. F., Goglia M. J.*//*J. Appl. Mech* 1958. V. 25, No 4. P. 613—617.

10. Слезкин Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: ГТИ «Технико-теоретической литературы», 1955. 519 с.
11. Варанаев В. Н. // Изв. АН СССР МЖГ, 1969. № 4. С. 178—181.
12. Гупта Б. К., Леви Е. К. // Теорет. основы инж. расчетов. 1976. Т. 98, № 3. С. 245—251.
13. Доуги Д. Р. // Теор. основы инж. расчетов. 1975. Т. 97, № 1. С. 78—91.
14. Доуги Д. Р., Перкинс Г. К. // Прикл. механика. 1970. Т. 37, № 2. С. 294—296.
15. Chow L. C., Campo A., Tien C. L. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 1980. V. 23, No 5. P. 740—743.
16. Shrestha G. M., Terrill R. M. // J. Mech. and Appl. Math. 1986. V. 21. No 4. P. 413—432.
17. Добрюж Л. Л., Хэн Л. С. // Теплопередача. 1972. Т. 94. № 4. С. 54—60.
18. Веркин Б. И., Гетманец В. Ф., Михальченко Р. С. Теплофизика низкотемпературного сублимационного охлаждения. Киев.: Наукова думка, 1980. 232 с.
19. Yuan S. W., Finkelstein A. B. // Trans. ASME. 1956. V. 78. P. 719—724.
20. Terrill R. M., Thomas R. W. // Appl. Sci. Res. 1969. V. 21, No 1. P. 37—67.
21. Бахвалов Б. Ю., Ерошенко В. М., Зайчик Л. И. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 1. С. 212—215.
22. См. поз. 7 к гл. 1.
23. Акийяма М., Хуан Г. Дж., Чжен К. К. // Теплопередача. 1971. Т. 93, № 4. С. 15—22.
24. Gage K. S., Reid W. H. // J. Fluid Mech. 1968. V. 33, pt. 1. P. 21—32.
25. Накайяма В., Хуан Г. Дж., Чжен К. К. // Теплопередача. 1970. Т. 92. № 1. С. 63—71.
26. Platen J. These de doctrat. Chimie-Physique, University de Bruxelles, 1970.
27. См. поз. 3 к гл. 1.
28. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд. АН СССР, 1952. 537 с.
29. Sourirajan S. Reverse Osmosis. Academic, New-York, 1970.
30. Sherwood T. K., Brian P. L. T., Fischer R. E., Dresner L. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1975. V. 4. P. 113—117.
31. Gill W. N., Zeh D. W., Tien C. // AIChEJ. 1966, No 12. P. 1141.
32. Brian P. L. T. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. No 4. P. 439.
33. Ramanandha K., Gill W. N. // AIChEJ. 1969. No 15. P. 872—874.
34. Sloan E. D., Harshman R. C. // AIChEJ. 1973. No
35. Johnson A. R. // AIChE. 1974. V. 20, No 5. P. 966—974.
36. Hutton A. P., Turlton J. S. // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 1962. V. 5. P. 673—679.
37. Петухов Б. С., Поляков А. Ф. Теплообмен при смешанной турбулентной конвекции. М.: Наука, 1986. 192 с.
38. Дытнерский Ю. И., Кем В. А., Брыков В. П. // Тез. докл. IV Всес. конф. «Мембранные методы разделения смесей». М., 1987. Т. 1. С. 55—58.
39. Дытнерский Ю. И., Кем В. А., Брыков В. П. // Там же. Т. 3. С. 26—29.
40. Дытнерский Ю. И., Кем В. А., Брыков В. П. // Межвуз. сборн. «Массообменные процессы и аппараты химической технологии». 1988. Казань. С. 96—105.
41. Дытнерский Ю. И., Кем В. А., Брыков В. П. Оптический метод исследования массопередачи в плоских каналах с селективнопроницаемыми стенками. М.: 1988. 11 с. Деп. в ВИНТИ 27.04.88, № 88, № 3290.
42. Dytnersky Yu., Brykov V. P., Kahm V. A. Mass Transfer in the channel with Selectively Permeable Walls under Forced and Free Convection Gas Flow. Preprints of Presentation. International Symposium on Membranes for Gas and Vapour Separation. Suzdal, USSR, February 27 — March 5 1989. P. 753.
43. Кем В. А. Массопередача в плоских каналах с селективно-проницаемыми стенками применительно к процессам газоразделения. Дисс. канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1989. 222 с.
44. Хауф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. М.: Мир, 1973. ... с.

45. Нароков И. И., ...
46. Петухов Б. С. Теплообмен и сопротивление протеканию жидкостей в трубах. М.: Энергия, 1967. 411 с.

К главе 5

1. Weller S., Steiner W. A.//J. Appl. Phys. 1950. No 21. P. 279.
2. См. поз. 3 к гл. 1.
3. Naylor R. W., Baker P. O.//AIChE J. 1955. No 1. P. 95.
4. Oishi J., Matsumura Y., Higashi K., Ike C.//J. At. Energy Soc. Japan, 1961. V. 3. P. 923.
5. Wlawender W. P., Stern S. A.//Separation Sci. 1972. V. 7, No 5. P. 553—584.
6. Stern S. A.//Ed. P. Meares' Membrane Separation Processes. N. Y., Elsevier Sci. Publ. Co. 1976. P. 306—326.
7. Blaisdell C. T., Kammermeyer K.//Chem. Eng. Sci. 1973. V. 28. No 8. P. 1249—1255.
8. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Бабенков А. А., Наринский А. Г.//ТОХТ. 1982. Т. XVI, № 4. 484 с.
9. Борисевич В. Д., Гришаев Н. Н., Лагунцов Н. И., Сулаберидзе Р. А.//ТОХТ. 1984. Т. XVIII, № 1. С. 20—24.
10. Antonson C. R., Gardner R. J., King C. F., Ko D. Y.//Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 1977. V. 16, No 4. P. 463—469.
11. Киселев Ю. И., Ветохин В. Н., Карачевцев В. Г.//Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Харьков. 1985. Ч. 4. С. 64—65.
12. Pan C. Y., Habwood H. W.//Canad. J. Chem. Engng. 1978. V. 56, No 4. P. 197.
13. Pan C. Y., Habwood H. W.//Там же. P. 210.
14. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 232 с.
15. См. поз. 5 к гл. 2.
16. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Наринский А. Г.//ТОХТ. 1981. Т. IV, № 3. С. 355—366.
17. Pan C. Y.//AIChEJ. 1983. V. 29, No 4. P. 545—552.
18. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973. 752 с.
19. Иващенко Д. А., Чанина И. Е., Талакин О. Г., Чекалов Л. Н.//Криогенная техника. Труды НПО «Криогенмаш», вып. 15. М., 1973. С. 134—140.
20. Борисевич В. Д., Кожевников В. Ю., Лагунцов Н. И., Сулаберидзе Г. А.//ТОХТ, 1983. Т. XVII, № 1. С. 60—65.
21. Киселев Ю. И., Карачевцев В. Г., Гурылев А. В. и др.//ТОХТ. 1984, Т. XVIII, № 3. С. 323—327.
22. Киселев Ю. И., Карачевцев В. Г., Ветохин В. Н.//ТОХТ. 1985. Т. XIX, № 2. С. 177—183.
23. Груздев Е. Б., Лагунцов Н. И., Николаев Б. И., Сулаберидзе Г. А.//ТОХТ. 1986. Т. XX, № 2. С. 157—162.
24. Ohno M., Ozaki O., Sato H. e. a.//J. of Nucl. Sci. and Technol. 1977. V. 14, No 8. P. 589—602.
25. Ohno M., Heki H., Ozaki O. e. a.//J. of Nucl. Sci. and Technol. 1978. V. 15, No 9. P. 668—677.
26. Sirkar K. K.//Sep. Sci. and Technol. 1980. V. 15, No 4. P. 1091—1114.
27. Hogsett J. E., Mazur W. H.//Hydroc. Process., 1983, No 9(A), p. 52—54.
28. Рекламный проспект межотраслевой выставки «Криогеника—85». М., 1985.
29. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Наринский А. Г. и др.//Тез. докл. III ВКММРС. Владимир. 1981. Ч. 2. С. 350—352.
30. Докучаев Н. Л. Процессы мембранного разделения бинарных газовых смесей $\text{CO}_2\text{—O}_2$, $\text{O}_2\text{—N}_2$ при различных давлениях и температурах. Дисс. канд. техн. наук. М. МХТИ, 1986. 175 с.
31. Чекалов Л. Н., Филин Н. В.//Тез. докл. ВКММРС. М. 1987. Ч. 3. С. 1—13.

К главе 6

1. Maclean D. L., Stookey D. J., Metzger T. R.//Hydroc. Process. 1983. No 8. P. 47—51.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 269 с.
3. Николаев Н. И., Князев И. С., Лагунцов Н. И. и др.//ТОХТ, 1979. Т. XIII, № 4. С. 486—492.
4. Cohen K. The theory of Isotope Separation. National Nuclear Energy Series, 18, McGraw-Hill, N.-Y., 1951. 463 p.
5. Розен А. М. Теория разделения изотопов в колонках. М. 1960. 438 с.
6. Pratt H. R. G. Countercurrent Separation Processes. N.-J.: Elsevier, 1967.
7. Колокольцев Н. А., Лагунцов Н. И.//Атомная энергия. 1970. Т. 20. № 4. С. 300—301.
8. Колокольцев Н. А., Лагунцов Н. И., Сулаберидзе Г. А.//Атомная энергия. 1973. Т. 34, № 4. С. 259—263.
9. Николаев Н. И., Князев И. С., Лагунцов Н. И.//ТОХТ, 1980. Т. 14, № 1. С. 29—35.
10. См. поз. 3 к гл. 1.
11. De la Garza L., Garret C. A., Morphy J. E.//Chem. Eng. Sci. 1961. No 15. P. 188—197.
12. Stern S. A., Wang S.-C.//AIChE J. 1980. V. 26, No 6. P. 891—901.
13. Rautenbach R.//Membrane Phenomena and Processes. Technical University of Wroclaw, 1986. P. 275—339.
14. Hwang S.-T., Kammermeyer K.//Canad. J. Chem. Eng. 1965. V. 43, No 1. P. 36—39.
15. Rautenbach R., Albrecht R.//Chem. Ing. Techn. 1982. V. 54, No 3. P. 229.
16. Naylor W., Baker P. O.//AIChEJ. 1965, No 1. P. 95—103.
17. Николаев Н. И., Князев И. С., Лагунцов Н. И. и др.//ТОХТ. 1979. Т. 13, № 1. С. 10—16.
18. Киселев Ю. И., Ветохин В. Н., Макаров Г. Н.//Труды ВНИИСС по мембранной технологии. Владимир. 1985. С. 83—87.
19. Киселев Ю. И., Карачевцев В. Г., Ветохин В. Н.//Тез. докл. II Всес. конф. «Динамика процессов и аппаратов химической технологии». Воронеж. 1985. С. 121—122.
20. Лагунцов Н. И.//Атомная энергия. 1973. Т. 35. № 3. С. 205.
21. Стерн С. А.//Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Ю. А. Мазитова. М.: Мир, 1976. С. 303—369.
22. Борисович В. Д., Ежов В. К., Кожевников В. Ю. и др.//ТОХТ. 1983. Т. 17. № 2. С. 172—177.
23. Борисович В. Д., Кожевников В. Ю., Лагунцов Н. И., Сулаберидзе Г. А.//ТОХТ. 1983. Т. 17. № 1. С. 59—60.
24. Hwang S.-T., Thorman J. M.//AIChE J. 1980. V. 26. No. 4. P. 558—566.
25. Hwang S.-T., Yuen K. H., Thorman J. M.//Sep. Sci. and Technol. 1980. V. 15, No 4. P. 1069—1090.
26. Yoshisato R. A., Hwang S.-T.//J. of Membr. Sci. 1984 No 18. P. 241—250.
27. Hwang S.-T., Ghalchi Sh.//J. of Membr. Sci. 1982, No 11. P. 187—198.
28. См. поз. 18 к гл. 5.
29. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию/Под ред. Ю. И. Дытнерского. М.: Химия, 1983. 272 с.
30. Киселев Ю. И., Карачевцев В. Г., Ветохин В. Н.//Тез. докл. IV ВКММРС. Москва, 1987. Т. 3. С. 29—32.
31. Michele H., Schulz G., Werner U.//Chem. Ind. Tech. 1981. V. 53. No 2. P. 113—115.
32. Schulz G., Michele H., Werner U.//Chem. Ing. Tech. 1982. No 4. S. 351—362.
33. Schulz G., Werner U.//Chem. Ing. Tech., 1985, V. 57, No 5. P. 476—477.

К главе 7

1. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 490 с.
2. См. поз. 13 к гл. 1.

3. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия. 1969. 279 с.
4. Лейтес И. Л., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
5. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир. 1967. 544 с.
6. См. поз. 22 к гл. 1.
7. Келлен С. Р., Эссиг Э. Бноэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1986. 382.
8. См. поз. 4 к гл. 1.
9. См. поз. 43 к гл. 4.

К главе 8

1. Graham Th.//Trans. Roy. Soc. 1963. V. 153. P. 385.
2. Graham Th.//Philos. Mag. and J. of Science Series. 1966. V. 4, No. 32. P. 401.
3. Синтез аммиака/Под ред. Кузнецова Л. Д. М.: Химия, 1982.
4. Kelley J. H., Escher W. J. D., W. van Develen//Chem. Eng. Progr. 1982. No 1. P. 126.
5. Максимчук Б. Я., Джигирей Т. С.//Хим. технология. 1989. № 2. С. 3—5.
6. Бондаренко А. Г. и др. Мембраны для выделения водорода из газовых смесей: Обзорная информация. Вып. 3. М.: ВНИИЭГазпром, 1981. 44 с.
7. Nitrogen. 1980. No 124. P. 38—39.
8. Бондаренко А. Г. и др. Извлечение водорода из продувочных газов синтеза аммиака с помощью полимерных мембран: Обзорная информация. Вып. I. М.: НИИТЭХИМ.
9. Пат. № 73—17989. Японии, 1973.
10. Байчок Ю. К. и др.//Хим. пром. 1972. № 3. С. 679—681.
11. А. с. 486667 СССР. Б. И. № 21, 1977.
12. Leszczynski S. Chemik (PPL). 1984. V. 37, No 3. P. 61—64.
13. Mazur W. H., Chan M. C.//Chem. Eng. Progr. 1982. No 10, P. 38—40.
14. Беляков В. П. и др.//Хим. и нефт. машиностроение. 1981. № 1. С. 15—16.
15. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г. Диффузионные способы газоразделения на полимерных мембранах. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. 36 с.
16. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 122. 1982. С. 108—117.
17. Ежов В. К., Поправкин Н. А.//Тез. докл. III ВКММРС. Ч. 2. Владимир, 1981. С. 24—26.
18. Пат. № 4488886 США, 1984.
19. Пат. № 4530703 США, 1985.
20. Mc, Candless F. P.//Ind. Eng. Chem. 1972. V. 11, No 4. P. 470—474.
21. Пат. № 58—5344. Японии. 1983.
22. Накамура А.//Кобунси Како. 1985. Т. 34. № 3. С. 141—153.
23. Пат. Великобритания в 1194631. 1970.
24. Gantzel P. K., Merten U.//Ind. Eng. Chem. 1970. V. 9. No 2. P. 331—335.
25. Gardner P. J., Crane R. A., Hannon J. F.//Chem. Eng. Progr. 1977. V. 73. No 10. P. 76—78.
26. Пат. № 2750874 ФРГ, 1978.
27. Бондаренко А. Г., Голубев И. Ф., Иоффе С. М.//Тез. докл. II ВКММРС. Владимир, 1977. С. 215—217.
28. Леоненкова Е. Г., Смирнов С. И., Шишова И. И., Тарасов А. В.//Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 2. Москва. 1987. С. 88—90.
29. Пат. № 2751910 ФРГ, 1977.
30. Chem. Ind. 1983. V. 106. No 1. P. 31.
31. Shirley J., Borzik D.//Chem. Proc. 1982. V. 30, No 1.
32. Yamashiro H., Hirajo M., Schell W. J., Maitland C. F.//Hydrocarb. Proces. 1985. No 2. P. 87—89.
33. Пат. № 4172885, США, 1979.
34. Пат. № 4180552, США, 1979.
35. Schulz G., Michele H., Werner U.//Chem. Eng. Tech. 1982. V. 54, No 4. P. 351—362.

36. Maclean D. L., Graham T. E.//Chem. Eng. 1980. V. 87. No. 4. P. 54—55.
37. Чекалов Л. Н., Филин Н. В.//Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 3. Москва, 1987. С. 1—13.
38. Neel J.//Information Chimae. Avril, 1984. No. 248. P. 111—119.
39. Hydrocarb. Process. 1983. V. 62. No. 9. P. 58—59.
40. Bollinger W. A., Maclean D. L., Narayan R. S.//Chem. Eng. Progr. 1982. V. 73. No 10. P. 27—32.
41. Schell W. J., Houston C. D. Chem. Eng. Progr. 1982. V. 78. No 10. P. 33—37.
42. Schell W. J., Houston C. D., Hopper W. L.//Oil and Gas J. 1983. P. 52—56.
43. Schell W. J., Houston C. D.//Hydrocarb. Process. 1982. V. 61. P. 249—252.
44. Cooley T. E., Dethloff W. L.//Chem. Eng. Progr. 1985. V. 82, No 10. P. 45—50.
45. Schendel R. L., Maris C. L., Mak J. Y.//Hydracarb. Process. 1983. V. 62, No 8. P. 58—62.
46. Schell W. J.//J. of Membr. Sci. 1985. V. 22, No 2, 3. P. 217—224.
47. Габриелян Г. А.//Химия и жизнь. 1986. № 7. С. 7—11.
48. Rosenzweig M. D.//Chem. Eng. 1981. V. 83, No 24. P. 62—66.
49. Meissner R. E.//Hydrocarb. Process. 1980. V. 59. No 4. P. 113—116.
50. Schendel R. L.//Chem. Eng. Progr. 1984. V. 80, No 5. P. 39—43.
51. Kimura S. G., Walmet G. E.//Separat. Sci. and Technol. 1980. V. 15, No 4. P. 1115—1136.
52. Schulz G., Werner U.//Chem. Ing. Tech. 1982. V. 54. No 5. P. 508—510.
53. Pilato E., Litz L., Hargitay B. e. a.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1975. V. 16, No 2. P. 42.
54. Ohlrogge K. e. a.//Proc. of ICOM—87. Tokyo, June 1987. P. 532—534.
55. Peinemann K.-V. e. a.//Proc. of ICOM—87. Tokyo, June 1987. P. 301—302.
56. Каграманов Г. Г., Сторожук И. П., Тарасов В. В., Павлова Е. В.//Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 3. М. 1987. С. 54—56.
57. Ward W. J.//Recent developments in separation Science. V. 4, No Li ed CRD Press, 1978.
58. Тимашев С. Ф. и др.//Тез. докл. III ВКММРС. Ч. 1. Владимир, 1981. С. 74—77.
59. Воробьев А. В.//ТОХТ. 1985. Т. 14. № 5. С. 675—677.
60. Van Pollen H. K. Enhanced Oil Recovery. Penn Well Publã Co. No 1. 1980. P. 132.
61. Coady A. B., Davis J. A.//Chem. Eng. Progr. 1982. V. 78, No 10. P. 38—43.
62. Berry R. J.//Chem. Eng. 1981, No 14. P. 63—67.
63. Russel F. G.//Chem. Eng. Progr. 1984. V. 80, No 10. P. 48—52.
64. Goddin C. S. Annual GPA Convention, Dallas, USA. 1982, March 15—17.
65. Rautenbach R.//Membrane phenomena and processes. Wrocław, 1986. P. 275—340.
66. Schendel R. L.//Chem. Eng. Progr. 1984. V. 80, No 5. P. 39—43.
67. Simonet R. A.//Desalination. 1985. V. 53. P. 289—295
68. Finken H., Behalau L.//Chem. Ing. Tech. 1984. V. 56. No 12. P. 944—945.
69. Finken H., Krätzig Th.//Chemie-Technik, 1984. V. 13, No 8. P. 75—85.
70. Finken H., Krätzig Th.//Verfahrenstechnik, 1985. N 4. P. 6—8.
71. Дубяга В. П., Перепечкин А. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232 с.
72. Browall W., Kimura S. Technical Information General Electric Corporate Research and Development Schenectady. N.-Y. 1976.
73. См. поз. 22 к гл. 1.
74. Стерн С. А. Процессы проникания газов//Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. С. 303—369.
75. Аксенов А. И., Сторожук И. П., Валецкий П. М. и др.//Тез. докл. III ВКММРС. Владимир, 1981. Ч. 2. С. 40.
76. Dythnerskii Y. I., Kagrantomov G. G., Storozhuk I. P., Kovalenko N. F.//J. Membr. Sci. 1989. V. 41, N 1. P. 49—54.

77. Kawakami Y., Aoki T., Hisada H. et al.//Polymer communications. 1985, May. V. 26. P. 133—136.
78. Чекалов Л. Н., Талакин О. Т., Докучаев Н. Л. и др.//ТОХТ. 1981. Т. 15. № 4. С. 611—613.
79. См. поз. 30 к гл. 5.
80. Henis J. M. S., Tripodi M. K.//Separation Sci. and Technology. 1980. V. 15 (4). P. 1059—1068.
81. Ward W. J. III, Browall W. R., Salemm R. M.//J. Membr. Sci. 1976. V. 1. P. 99—108.
82. Роговина Л. З., Долгопосок Б. Д., Валецкий П. М. и др.//Тез. докл. II ВКММРС. Владимир. ВНИИСС. 1977. 226 с.
83. Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г.//Пласт. массы, 1980. № 11. С. 13.
84. Пат. № 1194631 Великобритания, 1970.
85. Baker R. W., Blume I.//CHEMTECH. 1986. V. 16. No 4. P. 232.
86. Johnson K. e. a.//Proc. of ICOM—87, Tokyo, June 1987. P. 596—597.
87. Платэ Н. А., Дургарьян С. Г.//Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 2. Москва. 1987. С. 1—13.
88. Мелкумов А. Н., Пруткин В. П., Тавишунская Л. И. и др.//Тез. докл. III ВКММРС. Ч. 1. Владимир, 1981. С. 89—91.
89. Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.//Высокомол. соед. 1980. Вып. XXII(Б), № 3. С. 233—236.
90. Осипов О. А.//Высокомол. соед. 1982. Вып. XXIV(А), № 6. С. 1322—1327.
91. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Бабенков А. А. и др. Газоразделительные установки с использованием полупроницаемых мембран. Серия ХМ-6, ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. 20 с.
92. Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 3. М., 1987. С. 47—48, 50.
93. Рекламный проспект межотраслевой выставки «Криогеника—85». М.: 1985.
94. Рекламный проспект советской экспозиции Международной выставки «Химия—82». М., 1982.
95. Наринский А. Г. Математическое моделирование и экспериментальная проверка методов расчета процесса мембранного разделения азотно-кислородных смесей. Дисс. канд. техн. наук. М.: МХТИ, 1983—150.
96. Рекламный проспект «Монсанто» выставки «Нефтегаз—86». М.: ноябрь 1986.
97. Mc. Reynolds K. B.//Chem. Eng. Progr. 1985. V. 81. No 6. P. 27—29.
98. Canepa P.//Chim. e Ind. (It). 1983. V. 65, No 12 P. 758—761.
99. Stern S. A., Wang S.-C.//AIChE J. 1980. V. 26. No 6. P. 891—901.
100. Ишутин Н. и др.//ЖФХ. 1972. Т. 46. С. 2651.
101. Tanaka S., Kiyse R.//J. of Nacear Sci. and Technol. 1979. V. 16, No 12. P. 923—925.
102. Lei G. Y.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20, No 2. P. 589—594.
103. Toi K., Takeuchi K., Tokuda T.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18, No 2. P. 189—198.
104. Ohlo M., Ozaki O., Sato H. e. a.//J. of Nucl. Sci. and Technol. 1977. V. 14, No 8. P. 589—602.
105. Ohno M., Motisue T., Ozaki O. e. a.//Radiochem. Radioanal. Letters. 1976. V. 27 (5—6). P. 299—306.
106. Hickman R. G.//J. Less. — Common Metals. 1969. V. 19. P. 369.
107. Mercea P.//Isotopenpraxis. 1983. V. 19. P. 369.
108. Kimura S. e. a.//Radioanal. Letters. 1973. V. 56. No 13. P. 349—354.
109. Ohno M., Morisue T., Ozaki O. e. a.//J. of Nuclear Sci. and Technol. 1978. V. 15, No 5. P. 376—386.
110. Беляков В. К. и др.//Тез. докл. III ВКММРС. Владимир. 1981. Ч. II. С. 319—320.
111. Ершов Б. Н., Белова В. И.//ТОХТ, 1981. Т. 15, № 1. С. 114—115.
112. Баженов Ю. М. и др.//Газ пром. 1979. № 1—2. С. 48—49.
113. Никитина И. Е., Исмаилова Х. И.//Газ. пром. 1977. № 7. С. 32—33.
114. Business meek, 1974, Febr. V. 16. P. 53.

115. *Walch A.*//Chem. Ing. Tech. 1976. V. 48, No 4. P. 307—311.
116. *Берго Б. Г., Сиротин С. А.*//Тез. докл. IV ВКММРС. Ч. 3. М.: 1987. С. 63—66.
117. Полимерные пленки для выращивания и хранения плодов и овощей/Под ред. Генеля С. В. и Гуля В. Е. М.: Химия, 1985. 232 с.
118. *Тарасов А. В., Беляков В. К., Караченцев В. Г. и др.*//Тез. докл. III ВКММРС. Владимир. 1981. Ч. II. С. 344—346.
119. *Тарасов А. В., Беляков В. К., Корнилова Н. В. и др.*//Там же. С. 347—349.
120. *Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Наринский А. Г. и др.*//Там же. С. 350—352.
121. *Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Михайлец И. Д., Проява А. И.* Тез. докл. IV ВКММРС. Москва, 1987. Ч. 3. С. 74—76.
122. *Амелин А. Г.* Технология серной кислоты. М.: Химия, 1983, 360 стр.
123. *Эльтерман В. М.* Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. М.: Химия, 1985. 180 с.
124. *Беляков В. П., Чекалов Л. Н., Талакин О. Г. и др.*//Хим. пром. 1980, № 4. С. 226—227.
125. *Ямпольский Ю. П., Волков В. В., Калужный Н. Э., Дургарьян С. Г.*//Высокомол. соед. 1984 (А). Т. 26. № 8. С. 1640—1646.
126. *Дытнерский Ю. И., Каграманов Г. Г., Коваленко Н. Ф. и др.*//Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств. Харьков, 1985. С. 13.
127. *Дытнерский Ю. И., Каграманов Г. Г., Сторожук И. П. и др.*//Там же. С. 14.
128. *Дытнерский Ю. И., Каграманов Г. Г., Сторожук И. П.*//Концентрирование, выделение и очистка продуктов микробиологического синтеза. Одесса, 1985. С. 28.
129. *Дытнерский Ю. И., Коваленко Н. Ф., Тарасов В. В., Сторожук И. П.*//Тез. докл. IV ВКММРС. М., 1987. Ч. 2. С. 103—106.
130. *Kuehne D. L., Friedlander S. K.*//Ind. Eng. Process. Des. Dev., 1980. V. 19. P. 609—616.
131. *Dytnerskii J. I., Kagramanov G. G., Storozhuk I. P.*//Proc. of ICOM—87. Tokyo, June 1987. P. 526—527.
132. *Боговцева Л. П., Попков Ю. М., Шифрина Р. Р. и др.*//Высокомол. соед. 1983. Т. 26(А), № 2. С. 242—247.
133. *Felder R. M., Ferrell J. K., Spirey J. J.*//Anal. Instrum., 1974. V. 12. P. 35.
134. *Zavaletta R., McCandless F. M.*//J. of Membr. Sci. 1976, V. 1, No 4. P. 333—353.
135. *Kimmerle F. M., Breault R.*//Can. J. Chem. 1980. V. 58, No 1. P. 2225—2229.
136. *Кириллова Ж. В., Суцев В. С.*//ЖПХ. 1980. Т. 53. № 4. С. 931—932.
137. *Дытнерский Ю. И., Каграманов Г. Г., Коваленко Н. Ф.*//Тез. докл. IV ВКММРС. М., 1987. Ч. 3. С. 58—61.

Научное издание

Дытнерский
Юрий Иосифович
Брыков
Валерий Павлович
Каграманов
Георгий Гайкович

**МЕМБРАННОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ
ГАЗОВ**

Редактор	Р. Е. Миневич
Художник	И. К. Капралова
Художественный редактор	Л. А. Леонтьева
Технический редактор	Е. Н. Крумштейн
Корректор	В. А. Лобанова

ИБ № 2179

Сдано в набор 12.06.90. Подп. в печ. 10.01.91. Формат 60×90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 21,5. Усл. кр.-отт. 21,5. Уч.-изд. л. 23,04. Тираж 3400 экз. Заказ 341 Цена 5 р. 10 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Государственного комитета
СССР по печати.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
57	Ф-ла (2.51), в правой ча- сит	$\frac{\nabla p_i}{\delta_m}$	$\frac{\Delta p_i}{\delta_m}$
119	Рис. 3.16, ось ординат	$D_{im}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{im} \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$
137	Рис. 4.9, ось ординат	Ψ_T / Ψ^0	Ψ_T, Ψ^0
165	Ф-ла (5.35б), в правой ча- сти	$\{(1 - y) \alpha^0$	$\{(1 - y_A) \alpha^0$
	Ф-ла (5.36), числитель правой ча- сти	$\alpha^0 (y P_r - y_A)$	$\alpha^0 (y / P_r - y_A)$
	Ф-ла (5.38), числитель правой ча- сти	$\alpha^0 (y_f P_r - y_{HA})$	$\alpha^0 (y_f / P_r - y_{HA})$
166	Ф-ла (5.39), вторая стро- ка	$B = 4\alpha^0 \frac{1}{P_r} (\alpha^0 - 1)$	$B = 4\alpha^0 \frac{y_f}{P_r} (\alpha^0 - 1)$
168	Ф-ла (5.56), в числителе правой части	$-y [(1 - y) / P_r - (1 - y_A)]$	$-y_A [(1 - y) / P_r - (1 - y_A)]$
175	Ф-ла (5.77), левая часть	$\left(\frac{dy_A}{dy_f} \right)$	$\left(\frac{dy_A}{dy} \right)_f$
177	В ф-ле (5.84)	$\frac{\omega}{\omega_f} = \left(\frac{y'}{y_f} \right)$	$\frac{\omega}{\omega_f} = \left(\frac{y'}{y'_f} \right)$
216	Ф-ла (6.48), правая часть	$\frac{dq}{dh} =$	$\frac{dq}{dh} =$
217	Первая фор- мула снизу	$\frac{dy}{dh} = \frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{q_{ln} (d_H / d_{BH})}$ $\{y - y_A P_1 -$	$\frac{dy}{dh} = \frac{2\pi n \Lambda_1 P_1}{q \ln (d_H / d_{BH})}$ $\{y - y_A P_r -$
219	Ф-ла (6.58), правая часть	$\frac{Rq_p \alpha^{0-1}}{q_r}$	$\frac{Rq_p (\alpha^0 - 1)}{q_r}$
225	Ф-ла (6.62), третья стро- ка	$q^{(4)}_f = q^{(2)}_f + q^{(3)}_f / (1 - \theta_4)$	$q^{(4)}_f = (q^{(2)}_f + q^{(3)}_f) / (1 - \theta_4)$