

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 13. РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ГАЗОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

После уточнения размеров молекул диффузانتов и силовых постоянных в потенциале 6-12 Леннарда-Джонса, по корреляционным зависимостям, определённых по данным, собранным в Базе данных ИНХС, можно оценить ожидаемые транспортные параметры (коэффициент диффузии, константа растворимости, коэффициент проницаемости, а также параметры их температурных зависимостей) интересующих нас газов в мембранах из ПВТМС. Далее можно рассчитать кинетические кривые нестационарных проницаемостей индивидуальных газов и их смесей в различных режимах диффузии (ступенчатая подача газов на вход мембраны, дельта-функция, гармоническое колебание и др.) и оценить как производительность, так и селективность (чистоту получаемого продукта) процесса мембранного разделения.

В данной лекции мы рассмотрим газопроницаемость мембран в нестационарных режимах диффузии. В основном, мы будем рассматривать три ситуации: изменение концентрации диффузанта на входе в мембрану в виде 1) ступенчатой функции; 2) дельта-функции (бесконечнотонкий импульс) и 3) гармонического (синусоидального) колебания.

1. СТУПЕНЧАТОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗА НА ВХОДЕ В МЕМБРАНУ

Как уже упоминалось при рассмотрении особенностей метода проницаемости, в основном режиме на входной стороне мембраны создаётся ступенчатое изменение концентрации, а на выходной поверхности концентрация исследуемого газа поддерживается равной нулю в ходе всего диффузионного эксперимента.

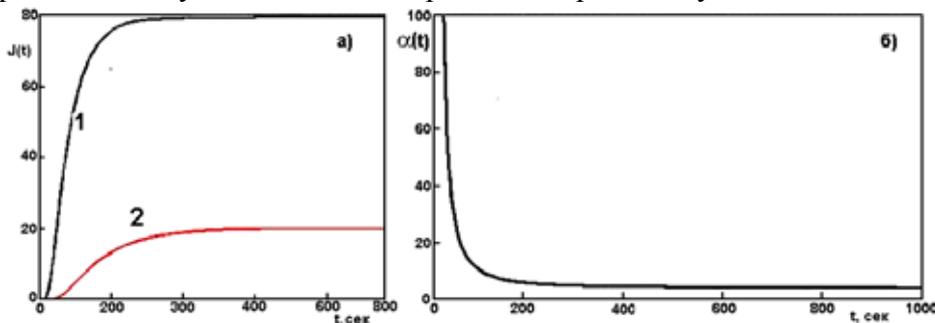


Рис. 1. Нестационарная проницаемость кислорода (1) и азота (2) через плёнку из ПВТМС: а – кривые прорыва, б – фактор селективности разделения пары кислород/азот.

На **Рис. 1** в качестве примера приведены рассчитанные в рамках механизма классической диффузии кривые прорыва кислорода и азота через плёнку ПВТМС (**Рис. 1а**), а также зависимость нестационарного фактора разделения от времени (**Рис. 1б**). Расчёты проводили при значениях параметров: толщина плёнки $H=0,02$ см, давление газа на входе $p=76$ см.рт.ст., площадь поверхности мембраны, $A_S=10$ см²; транспортные параметры кислорода: коэффициент диффузии $D=7,60 \times 10^{-7}$ см²/сек, константа растворимости $S=5,79 \times 10^{-3}$, параметры азота: $D=3,6 \times 10^{-7}$, $S=3,06 \times 10^{-3}$. Видно, что в данном случае кислород является быстрым компонентом, а азот – медленным, поток кислорода достигает стационарного состояния быстрее азота, причём поток кислорода всегда выше потока азота. Фактор селективности существенно зависит от времени: при ранних временах он достигает величин выше 10000 (однако поток кислорода при этом очень мал, а азота вообще нет), но затем быстро падает (через минуту после подачи импульса $\alpha=31,4$) и при больших временах стремится к своему постоянному значению $\alpha=4$. Таким образом, при ступенчатой подаче газа на вход мембраны ранневременной отбор газовой смеси, прошедшей сквозь мембрану, позволяет получить продукт, сильно обогащённый по кислороду, но не в больших количествах.

Рассмотрим теперь перспективы использования режима «прорыва» для разделения четырёх газов медицинского назначения: кислорода, азота, ксенона и радона.

Расчёты проводили при следующих значениях параметров: $H=0,01$ см, $A=10$ см², $p=76$ см рт. ст. (1 атм), $t=1 - 8000$ сек, коэффициенты диффузии $7,6 \times 10^{-7}$, $3,6 \times 10^{-7}$, $2,7 \times 10^{-8}$, 8×10^{-9} см²/с; константы растворимости $5,79 \times 10^{-3}$, $3,06 \times 10^{-3}$, $6,3 \times 10^{-2}$, $0,2244$; константы проницаемости $4,4 \times 10^{-9}$, $1,102 \times 10^{-9}$, $1,795 \times 10^{-9}$, $1,701 \times 10^{-9}$, стационарные потоки на выходе из мембраны: $3,344 \times 10^{-4}$, $8,372 \times 10^{-5}$, $1,293 \times 10^{-4}$, $1,363 \times 10^{-4}$ для кислорода, азота, ксенона и радона, соответственно. Самый большой поток оказался у кислорода, затем по убыванию следует радон, ксенон, а на последнем месте – азот, так что величины потоков никак не коррелируют с размерами молекул газа (диаметр молекулы меньше всего у азота, а больше всего у радона. Стационарные факторы селективности для пар газов равны $\alpha_{O_2/N_2}=4$, $\alpha_{Xe/N_2}=1,54$, $\alpha_{O_2/Xe}=2,59$, $\alpha_{Rn/N_2}=1,63$, $\alpha_{O_2/Rn}=2,45$, т.е. радон от кислорода отделить легче, чем от азота.

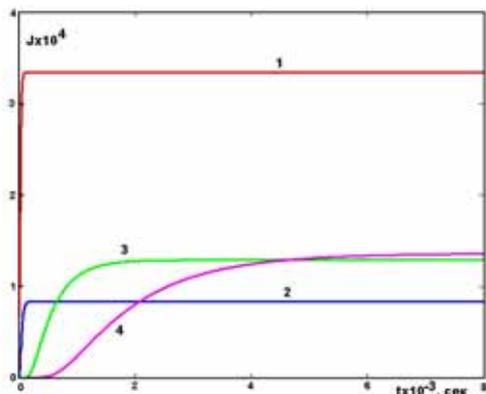
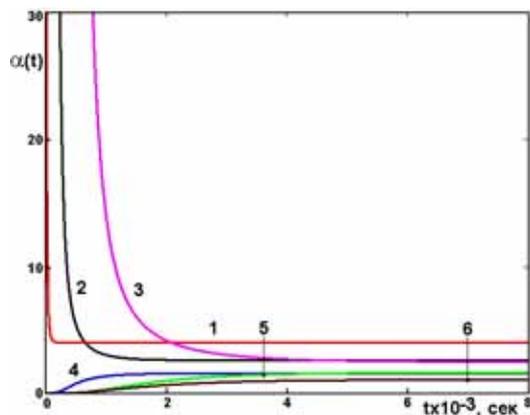


Рис. 2. Изменение во времени потоков газов на выходе из мембраны: 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон, 4 – радон.

Изменение во времени потока газа на выходе из мембраны рассчитывали по формуле:

$$J(t) = \frac{ASDp}{H} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{1000} \left((-1)^n \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{H} \right)^2 Dt \right\} \right) \right] \quad (1)$$

где A – площадь поверхности мембраны, S – константа растворимости газа в полимере, D – коэффициент диффузии, p – парциальное давление исследуемого газа на входе в мембрану, H – толщина мембраны.



«Кривые прорыва» представлены на **Рис. 2**. Видно, что быстрее всего стационарное состояние достигает поток кислорода, а позднее всех – поток радона. При этом стационарный поток азота намного меньше как потоков ксенона, так и радона.

Рис. 3. Изменение во времени факторов селективности медицинских газов в ПВТМС: 1 – O_2/N_2 , 2 – O_2/Xe , 3 – O_2/Rn , 4 – Xe/N_2 , 5 – Rn/N_2 , 6 – Rn/Xe .

Изменение во времени нестационарных факторов селективности представлено на **Рис. 3**. При малых временах факторы селективности достигают необычайно больших значений. Этот эффект в практике газоразделения невозможно, так как при этом производительность системы близка к нулевой. Нестационарные факторы селективности со временем стремятся к стационарным (дольше всего к стационарным значениям идёт пара радон-ксенон). Интересно, что некоторые факторы селективности идут к стационару «сверху», а другие – «снизу».

2. ИМПУЛЬСНЫЙ РЕЖИМ

Другой вариант метода проницаемости основан на исследовании искажения формы прямоугольного импульса после его прохождения через мембрану. Здесь мы ограничимся случаем подачи на вход мембраны бесконечно тонкого импульса концентрации исследуемого газа (дельта-функции). Будем полагать, что входной импульс состоит либо из одного газа или представляет собой бинарную смесь газов. При этом, нас будут интересовать перспективы использования мембраны из ПВМС для разделения в импульсном (хроматографическом) режиме смеси двух газов (например, кислорода и азота).

В рамках отладки методики быстрой оценки параметров диффузии компонентов газовой смеси и состава смеси по форме концентрационного пика, прошедшего через мембрану (импульсный вариант метода проницаемости), методом математического эксперимента рассчитывали «экспериментальные» кривые для модельной смеси двух газов, состав которых изменялся от одного чистого компонента до другого шагом по составу в 10%. Примеры приведены на **Рис. 4**. Видно, что при некотором составе смеси происходит некоторое разделение пика на два (по крайней мере, виден прогиб на вершине между двумя пиками). Отбираемые газы можно разделить на три фракции: при малых временах отбираемый газ будет обогащён

быстрым компонентом, при средних временах газ будет - плохо разделённая смесь, а при больших временах отбираемый продукт будет обогащён медленным компонентом. Есть, однако, составы исходной смеси газов, при которых разделения выходных пиков не происходит, хотя по-прежнему при малых временах выходной поток обогащён быстрым компонентом, а при больших – медленным.

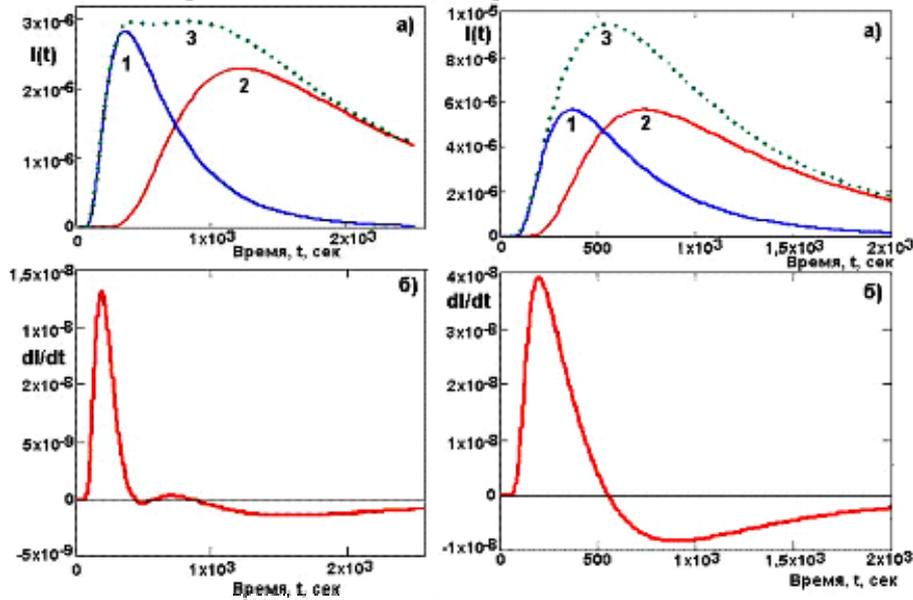


Рис. 4. Искажение импульса бинарной смеси газов через мембрану для модельной смеси газов (вверху) и дифференциалы от суммарного выходного импульса (внизу): слева – состав смеси $D_1/D_2=0.3$, $F_1=0.9$, $F_2=0.1$, справа – состав смеси $D_1/D_2=0.5$, $F_1=0.8$, $F_2=0.2$. Дифференциалы внизу показывают, что разделение в первом случае было достаточно хорошим, а во втором – нет.

Часто возникает задача определения коэффициентов диффузии и растворимости индивидуальных компонентов смеси по форме выходных импульсов. Если на выходе импульсы хорошо разделены, то задача решается довольно просто – нелинейным вариантом МНК выходная кривая достаточно надёжно разлагается на отдельные пики, что позволяет по временам достижения максимумов оценить коэффициент диффузии конкретного газа, а по высоте пика – константу его растворимости в полимере. В принципе, такой же подход может быть использован и для анализа неразрешённых пиков, но экспериментальные ошибки приводят к таким погрешностям, что расчёт параметров становится бессмысленным.

Для быстрой оценки коэффициентов диффузии отдельных коэффициентов и состава смеси на входе мембраны (такие задачи встречаются при использовании сенсорного датчика, покрытого селективной мембраной, для мониторинга газовых смесей) бы предлагаем алгоритм, основанный на анализе формы концентрационного пика, прошедшего через мембрану (для отличия от метода моментов, данный способ с некоторой натяжкой можно назвать методом квантилей). В данном способе сначала находится время достижения максимального потока, t_m , и максимальная высота пика, I_m , затем пик разбивается по высоте на n частей h_i . В нашем случае $n=10$, так что получается 9 горизонтальных отрезков, каждый из которых пересекается $d_{-i}=t_{+i} - t_{-i}$ с кривой $I(t)$ в двух точках: при времени t_{-i} и времени t_{+i} , так что ширина пика на высоте h_i равна, можно найти две полуширины пика на той же высоте h_i : левая полуширина пика $d_{-i}=t_m-t_{-i}$ и правая полуширина пика $d_{+i}=t_{+i}-t_m$. Далее можно ввести понятие асимметрии: $\Delta_i=d_{+i}-d_{-i}$. Набор Δ_i , измеренных на разных высотах, определяет характер изменения со временем асимметрии пика.

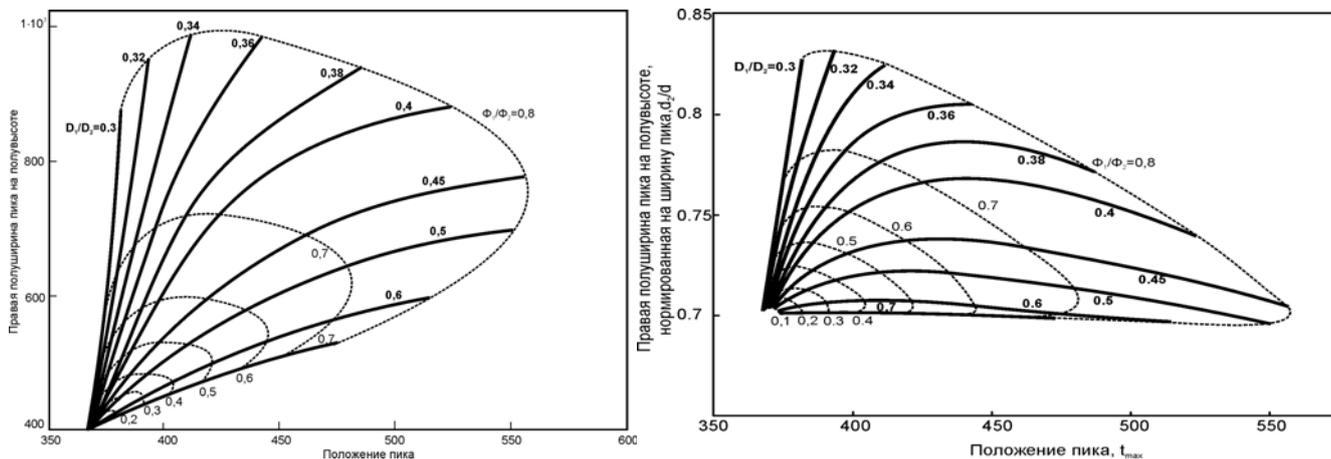


Рис. 5. Диаграммы для расчёта коэффициентов диффузии газов и состава модельной бинарной смеси. Параметры расчёта (толщина мембраны = 0,02 см, растворимость = 0,5, площадь поверхности = 100 см², давление на входе = 76): а – правая полуширина пика, на полувысоте, б – правая полуширина пика, делённая на ширину пика на полувысоте.

Все рассмотренные выше параметры, естественно, зависят от коэффициентов диффузии и растворимости газа в полимере, от условий эксперимента и от механизма диффузии. Любой набор таких величин можно использовать для расчета транспортных параметров. Но с точки зрения определения механизма диффузии газа в полимере (а так же для анализа состава смеси газа (если газов несколько) лучше ввести параметры формы пика, которые не зависят от транспортных параметров, так что соотношения между параметрами пика оказываются характерны для классического механизма диффузии, причём только для классического механизма диффузии. Такими параметрами могут быть асимметрии, нормированные на ширину пика. При этом возможны два варианта: нормировка на ширину пика на полувысоте, $d_{1/2}$ т.е. $\delta_{-i} = \Delta_{-i}/d_{1/2}$ и $\delta_{+i} = \Delta_{+i}/d_{1/2}$ и нормировка на ширину d_i , измеренную на той же высоте h_i , т.е. $\delta_{-i} = \Delta_{-i}/d_i$ и $\delta_{+i} = \Delta_{+i}/d_i$. Из полученных параметров можно организовать некоторые, комплексы, например, ввести $\eta_i = \frac{\delta_{-i}}{\delta_{+i}}$

соотношение друг с другом (как это мы сделали ранее при обсуждении особых точек кривой прорыва). Полученные нормированные параметры можно использовать при проверке экспериментальных данных адекватности модели классической диффузии. При возникновении каких-то отклонений в форме выходной кривой от классической, можно, пользуясь результатами математического моделирования, судить о физических причинах такого отклонения. В результате значительно облегчается поиск адекватного механизма диффузии.

Замечание. Предлагаемый здесь подход чем-то аналогичен рассмотренному выше методу моментов (использование асимметрии и эксцесса, нормированных на дисперсию) и карты Пирсона. Здесь в качестве показателя асимметрии выступает правая полуширина пика, измеренная на полувысоте пика и нормированная на ширину пика на полувысоте, а в качестве эксцесса (как мера островежности) – ширина пика на последнем 9-ом уровне, нормированная на ширину пика на полувысоте. Предлагаемый способ проигрывает в строгости методу Пирсона, но зато позволяет избежать гигантских ошибок, неизменно возникающих при расчёте основных моментов

Предложенная методика может быть использована и для определения состава газовой смеси на входе в мембрану. Для этой цели нами предложены специальные номограммы, примеры которых приведены на **Рис. 5**. Здесь использованы правые полуширины пиков, в одном случае нормированные на ширину пика на полувысоте, а в другом – нормированные на собственную полную ширину. Найдя по экспериментальному пику правую полуширину пика на полувысоте, (и пронормировав её на ширину пика) и зная время достижения пика t_m нанесём на диаграмму экспериментальную точку, далее по «параллели» и «меридиане» найдём отношение коэффициентов диффузии газов, составляющих бинарную смесь, и отношение их относительных вкладов (определяемых парциальными давлениями и константами растворимости). Далее, располагая справочными данными о термодинамических свойствах газов и о коэффициенте диффузии основного компонента смеси, найдём состав смеси и коэффициент диффузии примесного компонента смеси газов.

На **Рис. 6** представлено разделение смеси кислорода с азотом (состав 0,5O₂;0,5N₂, **Рис. 6а** и состав воздуха: 0,21% O₂ и 0,78% N₂) в импульсном (**Рис. 6б**) режиме проницаемости. Видно, что ранние фракции обогащаются азотом, но разделения пика на отдельные компоненты не происходит ни при каких составах смеси O₂/N₂.

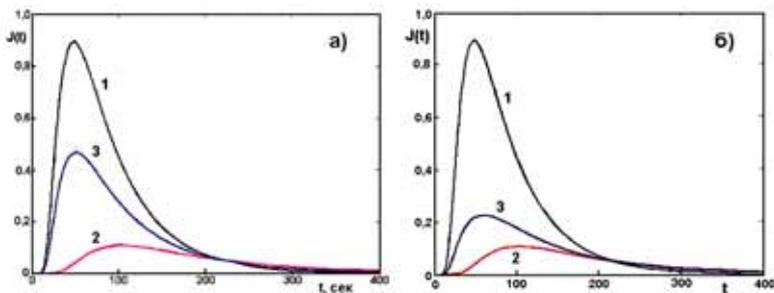


Рис. 6. Разделение бинарной азот-кислородной смеси мембраной из ПВДФ в импульсном режиме проницаемости: а – состав смеси 0,5O₂;0,5N₂, б - состав смеси: 0,21% O₂ и 0,78% N₂ - воздух).

Аналогичные расчёты были проведены и для трёхкомпонентной смеси: кислород-азот-ксенон (транспортные параметры ксенона в ПВДФ: $D=2,7 \cdot 10^{-7}$ см²/с, $S=6,3 \cdot 10^{-3}$). Как видно из **Рис. 7**, ксенон проходит через мембрану намного позже, чем кислород и азот. В стационарном состоянии поток ксенона выше потока азота, хотя и ниже потока кислорода.

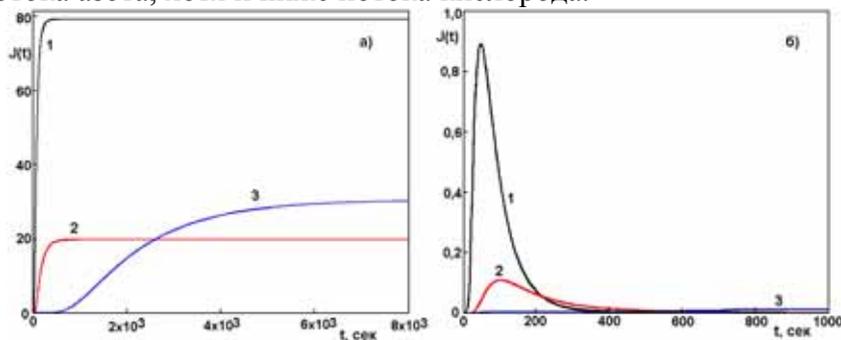


Рис. 7. Нестационарная проницаемость кислорода (1), азота (2) и ксенона (3) через плёнку из ПВДФ: а – ступенчатое изменение концентрации на входе в мембрану; б – дельта функция.

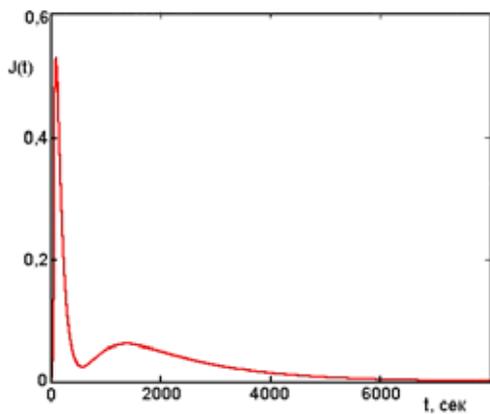


Рис. 8. Вид выходного импульса проницаемости сквозь ПВДФ смеси азот-ксенон.

Стационарные потоки: кислород 79,2, азот 19,8, ксенон 30,6. Всё это, естественно, сказывается на временной зависимости эффективности отделения ксенона как от кислорода, так и от азота: в импульсном режиме ранние фракции кислорода и азота обеднены ксеноном, а конечные содержат мало кислорода, причём ксенона больше, чем азота. Важно, что в процессе проницаемости при импульсном режиме происходит инверсия фактора селективности для смеси азот/ксенон. Например, при времени $t=1000$ сек $\alpha(t) = \frac{J_{N_2}}{J_{Xe}} = 6,05$, а при $t \rightarrow \infty$ $\alpha=0,65$. Очевидно, что при временах 2500-3000 сек разделения смеси азот/ксенон не происходит ($\alpha=1$). В целом, в импульсном режиме проницаемости ксенон хорошо отделяется от воздуха: пик распадается на два компонента (**Рис. 8**).

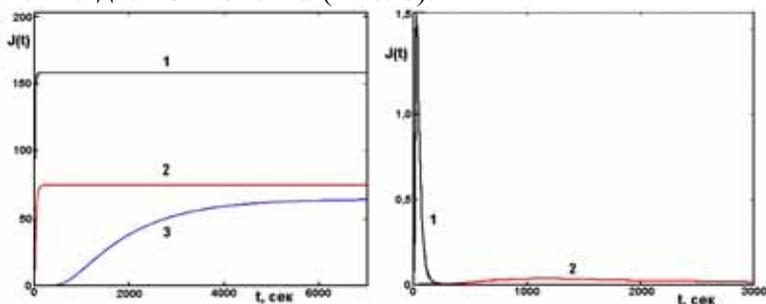


Рис. 9. Нестационарная проницаемость кислорода (1), азота (2) и радона (3) через плёнку из ПВДФ: а – ступенчатое изменение концентрации на входе в мембрану; б – дельта функция (выходные импульсы для азота и радона).

На Рис. 9 представлены аналогичные данные для мембранного разделения смеси кислород-азот-радон. Видно, что проникновение радона очень сильно запаздывает за проницаемостью кислорода и азота, причём поток радона всё время меньше потока, как кислорода, так и азота. Разделение радона и кислорода в импульсном режиме происходит практически полностью.

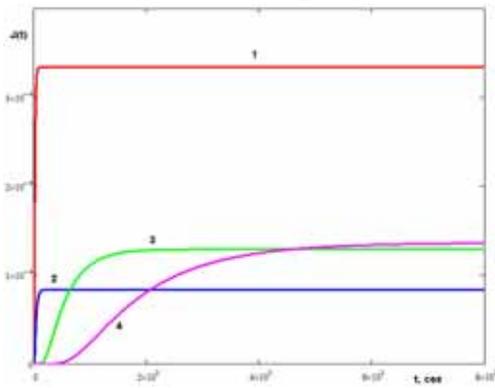


Рис. 10. Нестационарная проницаемость кислорода (1), азота (2), ксенона (3) и радона (4) через плёнку из ПВТМС.

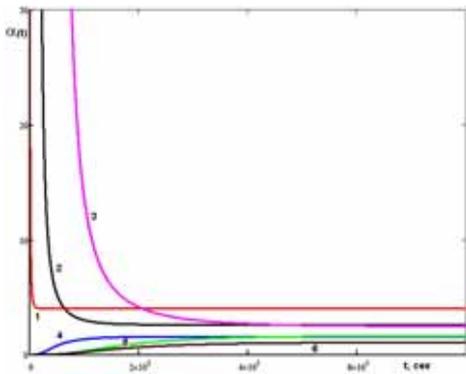


Рис. 11. Временные зависимости факторов селективности плёнки из ПВТМС: 1 – O₂/N₂, 2 – O₂/Xe, 3 – O₂/Rn, 4 – Xe/N₂, 5 – Rn/Xe.

3. МЕТОД КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ВОЛН

Рассмотрим теперь разделение смесей газов методом мембранной проницаемости, осуществляемой в режиме концентрационных волн. Ограничимся случаем стационарного режима. Методами математического моделирования проиллюстрируем прохождение концентрационных волн интересующего нас медицинского газа (азота, кислорода, ксенона или радона, а затем и некоторых бинарных смесей этих газов различного состава) через пленку ПВТМС. Расчёты проводили при следующих величинах параметров: толщина пленки: $H=0,01$ см, площадь мембраны $A_S=10$ см²; опорная частота колебаний: $\omega_0=0,01$ сек⁻¹ (диапазон частот: $\omega=0\div 0,04$ сек⁻¹), интервал времён: $t=0\div 4000$ сек, давление на входе $p_0=76$ см рт.ст., амплитуда варьирования давления газа на входе: $p_v=15,2$ см рт.ст. (т.е. давление на входе – 1 атмосфера, а изменение его при волне $\Delta p=20\%$) транспортные параметры для кислорода: $S=5,79 \times 10^{-3}$ см³(STP)/(см³*см Hg), $D=7,6 \times 10^{-7}$ см²/сек, $P=1,1 \times 10^{-9}$, для азота: $S=3,06 \times 10^{-3}$ см³(STP)/(см³*см Hg), $D=3,6 \times 10^{-7}$ см²/сек, $P=1,1 \times 10^{-9}$; для ксенона: ??.

Амплитуду колебания концентрации диффузанта на входной поверхности мембраны рассчитывали по формуле:

$$C_0(t) = A_S S (p_v \sin(\omega t) + p_0)$$

Стационарный поток диффузанта на выходе из мембраны, относительно которого происходят колебания:

$$J_s = \frac{A_S D S p_0}{H} \quad (2)$$

Изменение во времени потока диффузанта на выходе мембраны в квазистационарном режиме:

$$J(t) = A(\omega) \sin(\omega t + \varphi(\omega)) + J_s \quad (3)$$

где амплитуда колебаний:

$$A(\omega) = \frac{A_0 \alpha}{\sqrt{Sh^2 \alpha + \sin^2 \alpha}} \quad (4)$$

сдвиг фазы

$$\varphi(\omega) = \arctg \frac{tg \alpha - th \alpha}{tg \alpha + th \alpha} \quad (5)$$

Здесь $\frac{A_s D S p_V}{H}$, $\alpha = H \sqrt{\frac{\omega}{2D}}$.

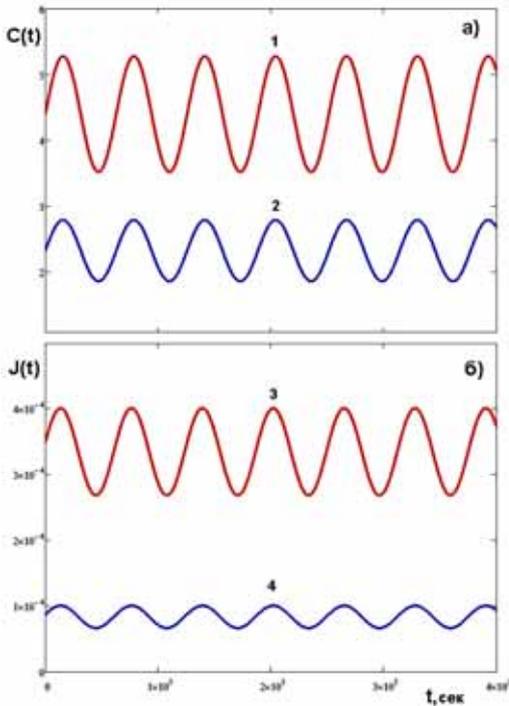


Рис. 12. Флуктуации концентраций диффузантов на входе в мембрану (1 – кислород, 2 – азот) и их потоков на выходе из мембраны ($H=0,01$ см, $\omega_0=0,1$ сек⁻¹). Здесь и далее – мембрана из ПВТМС.

Стационарный поток азота, относительно которого происходят колебания, $J_{S_{N_2}}=8,372 \times 10^{-5}$, а аналогичный поток для кислорода $J_{S_{O_2}}=3,344 \times 10^{-4}$. При частоте колебаний $\omega_0=0,04$ сек⁻¹, амплитуда колебаний входного потока составляла 20% от базового уровня, при этом амплитуда

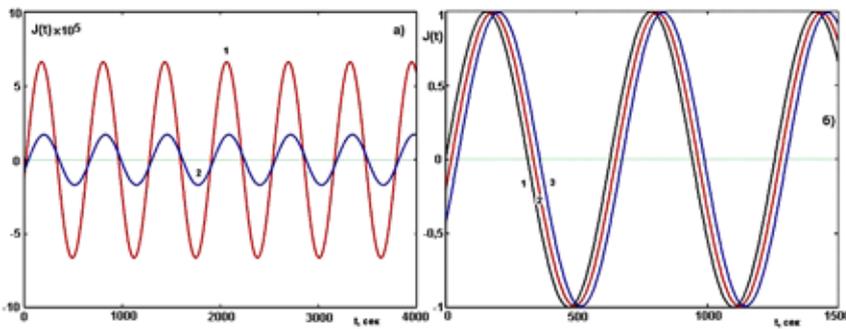


Рис. 13. Концентрационные волны кислорода и азота в ПВТМС: а) относительно общего уровня; б) нормировка на амплитуду.

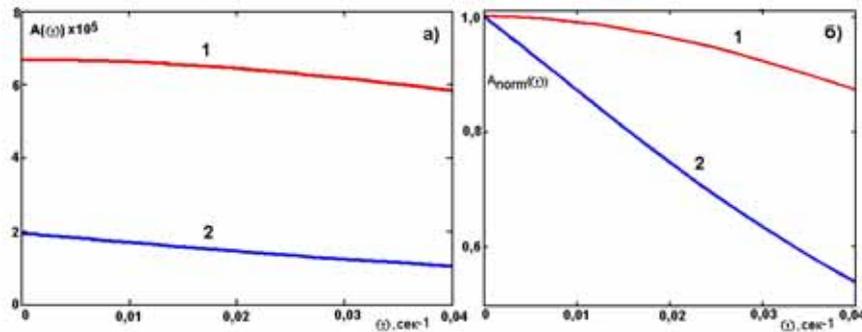


Рис. 14. Зависимость амплитуды от частоты концентрационной волны: а – фактические данные, б – амплитуды приравненные к 1 при $\omega=0$ (1-кислород, 2 – азот).

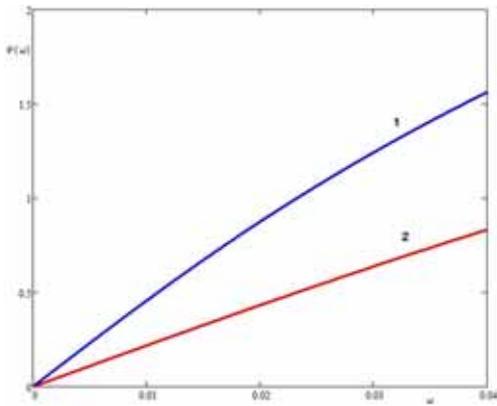
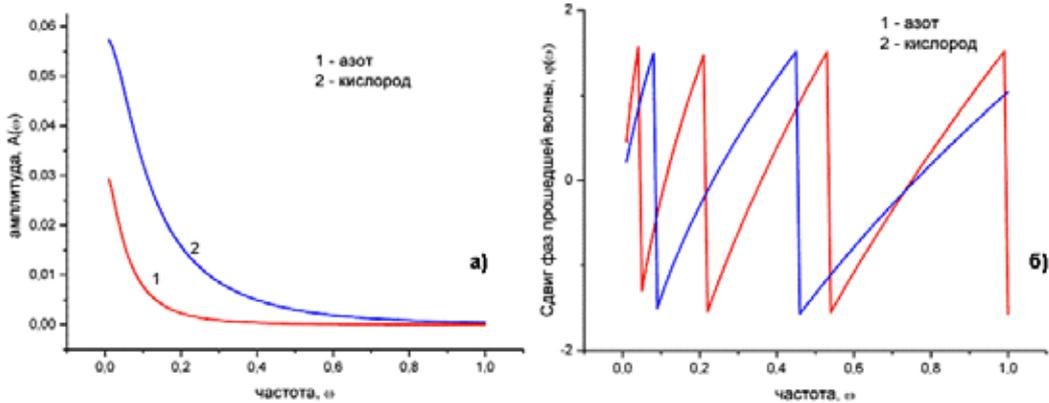


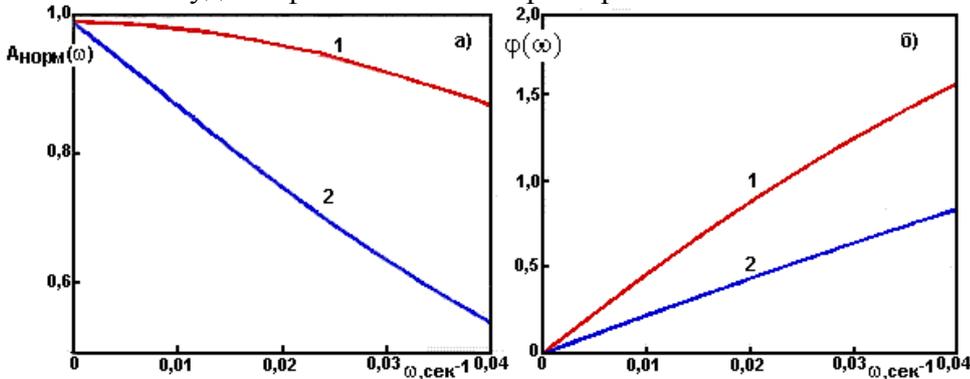
Рис. 15. Зависимость сдвига фазы колебаний потоков на выходе их мембраны от частоты колебаний (2-кислород, 1 – азот).

колебаний потока азота на выходе из мембраны составила $A_{N_2}=1,702 \times 10^{-5}$, т.е. ?? % от базового уровня, а амплитуда колебаний кислорода $A_{O_2}=6,625 \times 10^{-5}$, т.е. 19,81% от базового уровня. Отношение амплитуд колебаний $A_{O_2}/A_{N_2}=3,893$ близко к значению стационарного фактора селективности $\alpha_s=4$. Если принять амплитуду колебаний потока газа на выходе из мембраны при $\omega \rightarrow 0$ за 1, то при $\omega=0,01 \text{ сек}^{-1}$ $A(0)_{O_2}=0,99$, т.е. практически не изменилась, а $A(0)_{N_2}=0,872$. На этом эффекте и основан один из способов разделения компонентов воздуха

в методе концентрационных волн. Сдвиг фазы относительно входных колебаний составил для азота $\varphi_{N_2}=0,456$, а для кислорода $\varphi_{N_2}=0,219$, т.е. разница фаз между колебаниями выходных потоков при данной частоте составила радиан, отношение сдвига фаз $\varphi_{N_2}/\varphi_{O_2}=2,086$. Всё же при частоте $\omega_0=0,01$ влияние частоты на амплитуду довольно мало: отношение экстраполированных на $\omega=0$



Те же амплитудо- и фазочастотные характеристики в несколько ином представлении.



1- кислород, 2 - азот

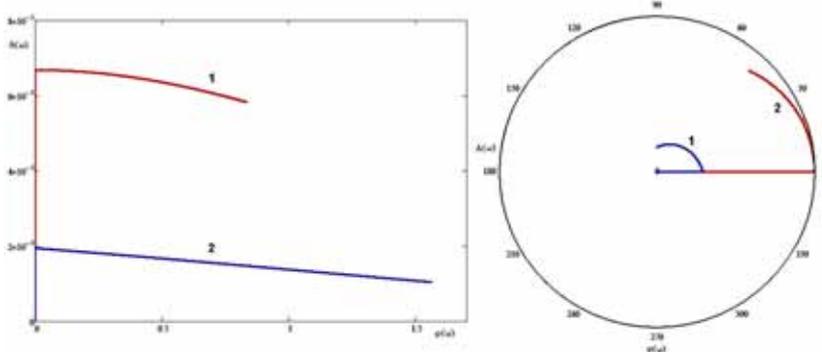


Рис. 16. Амплитудо-фазовая характеристика мембраны (потоки кислорода и азота) в декартовых (а) и полярных (б) координатах: 1 – кислород, 2 – азот.

амплитуд $A(0)_{O_2}/A(0)_{N_2}=1,14$. Использование более высоких частот приводит к более сильным эффектам в плане влияния частоты колебаний на амплитуду и сдвиг фазы. Так при частоте $\omega=0,04 \text{ сек}^{-1}$ (предельной для этой системы), $A(0)_{O_2}=0,837$ а $A(0)_{N_2}=0,537$, так что их отношение уже равно 1,624.

Результаты моделирования для чистых кислорода и азота представлены на **Рис. 12 - 16**, а для бинарных смесей кислород-азот различного состава – на **Рис. 17**. Рисунки демонстрируют, что колебания кислорода и азота на выходе из мембраны сдвинуты по фазе относительно концентрации соответствующих газов в приповерхностном слое на входе в мембрану. Колебание потока кислорода после прохода мембраны сдвинуты по фазе относительно друг друга, хотя и не слишком сильно. Амплитуда колебаний кислорода заметно выше, чем азота.

Амплитуды колебаний выходных потоков уменьшаются с ростом частоты колебаний, причём частота сказывается на амплитуде кислорода, существенно сильнее, чем на амплитуде азота. Сдвиг фазы выходного потока увеличивается с ростом частоты. График $\varphi(\omega)$ испытывает резкие скачки при достижении значений: $0,5\pi$, π и т.д.. Это накладывает ограничения на выбор используемых в эксперименте частот: работать на частотах, дающих сдвиг фазы выше $0,5\pi$ обычно не имеет смысла. Графики амплитудно-фазовых характеристик иллюстрирует эту мысль, а также демонстрирует, что при высоких частотах, близких к предельным, амплитуда колебания, существенно уменьшается,

снижая производительность ниже допустимого предела. Поэтому поведение рассматриваемой системы при частотах выше $\omega>0,04 \text{ сек}^{-1}$ мы не рассматривали.

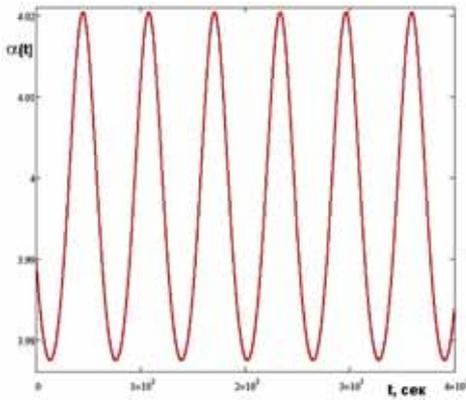


Рис. 18. Зависимость селективности разделения смеси кислород/азоту от времени в режиме концентрационных волн. (Стационарный фактор селективности $\alpha=4$).

Разделение кислорода и азота мембраной из ПВТМС в квазистационарном режиме концентрационных волн управляется тремя параметрами:

1) Уровень, относительно которого происходят колебания, зависящий от величин констант проницаемости индивидуальных газов, и для системы кислород-азот-ПВТМС равен:

$$\alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = 4.$$

2) Амплитуды колебаний, также зависящие от величин коэффициентов проницаемости. Как следует из нашего примера (**Рис. 18**) колебания имеют размах $\alpha=4\pm 0,1$, т.е. 2,5%. Это – при колебаниях на входе (управляемых, кстати, лишь константой растворимости, без какого-либо участия коэффициента диффузии) $4,5\pm 0,5$, т.е. 11%.

3) Сдвиг фазы, определяемый исключительно коэффициентом диффузии (от растворимости фаза не зависит). При частоте $\omega=0,04 \text{ сек}^{-1}$, сдвиг фазы у азота почти в два раза выше сдвига фазы потока кислорода.

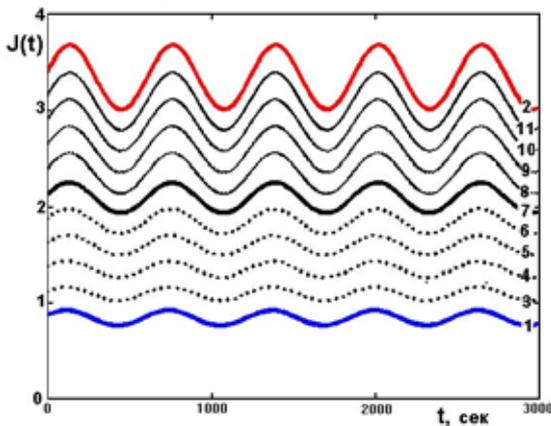


Рис. 19. Колебания потока на выходе из мембраны для бинарных смесей азот-кислород различного состава. Здесь и далее: 1 – кислород (100%), 2 – азот (100%), точки – содержание кислорода 10 (3), 20 (4), 30 (5), и 40% (6), широкая линия (7) – 50%, сплошные тонкие линии: содержание кислорода 60 (8), 70 (9), 80 (10) и 90 (11)%. Для дополнительной информации, на некоторых графиках штрих-пунктирной линией представлены значения для содержания кислорода в смеси 5%.

Математическое моделирование показало, что, несмотря на сравнительно небольшие эффекты, метод концентрационных волн позволяет осуществлять разделение газов в управляемом режиме, регулируя количество собранного газа и его чистоту путём изменения частоты колебания. При этом на разных стадиях процесса может быть задействована разница в константах проницаемости $P=DxS$, а также отдельно термодинамический (основанный на S), и кинетический (основанный на D) фактор селективности.

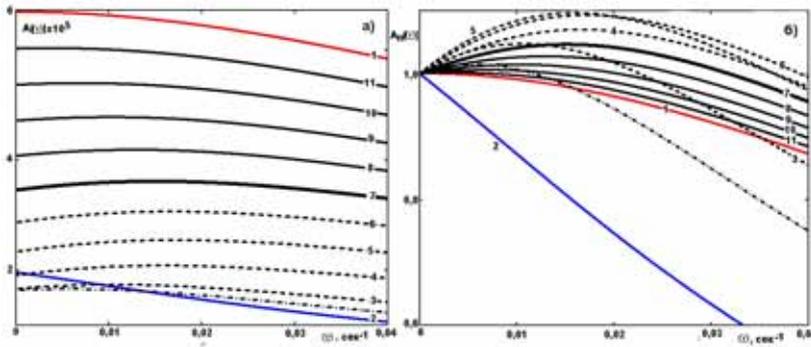


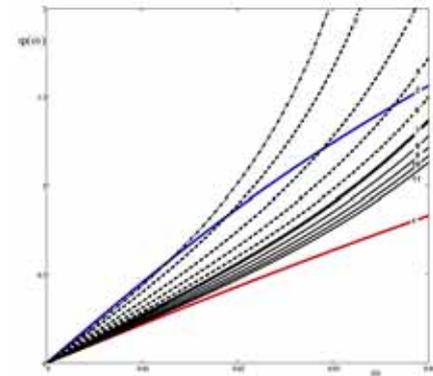
Рис. 20. Амплитудо-частотные характеристики для бинарных смесей кислород-азот различного состава в ненормированном (а) и нормированном (б) виде.

Проиллюстрируем это на разделении бинарных смесей кислород-азот различного состава (в том числе – воздуха).

Колебания выходных потоков смесей кислород-азот различного состава представлены на **Рис. 19**.

Видно, что по мере роста содержания кислорода в смеси увеличивается как уровень, относительно которого происходят колебания, так и амплитуда колебаний. Несколько увеличивается и сдвиг фазы. Зависимости амплитуды и фазы колебаний смесей от частоты представлены на **Рис. 20** и **21**, амплитудо-фазовые характеристики – на **Рис. 22**, а фигуры Лиссажу – на **Рис. 23**.

Рис. 21. Фазо-частотные характеристики для бинарных смесей кислород-азот различного состава.



При использовании мембран в сенсорных датчиках, вид амплитудо-фазовых характеристик позволяет обнаружить наличие смеси газа и оценить её состав.

На **Рис. 24** представлен график селективности (по азоту) разделения рассматриваемой здесь смеси азот-кислород. Видно, что селективность флуктуирует во времени по почти гармоническому закону. Стационарный фактор селективности для газов азот и кислород равен 4, а размах колебаний составляет всего 1,1%. Уровень, относительно которого происходят колебания возрастает при увеличении содержания кислорода, а размах колебаний падает. Так для смеси с 10% O₂, колебания осуществляются относительно $\alpha=1,13$ с интервалом колебаний 11,45%, а для смеси с 90% O₂ колебание идёт относительно уровня 3,7 при размахе 2%. Для чистого кислорода уровень 4 при размахе 1,1%.

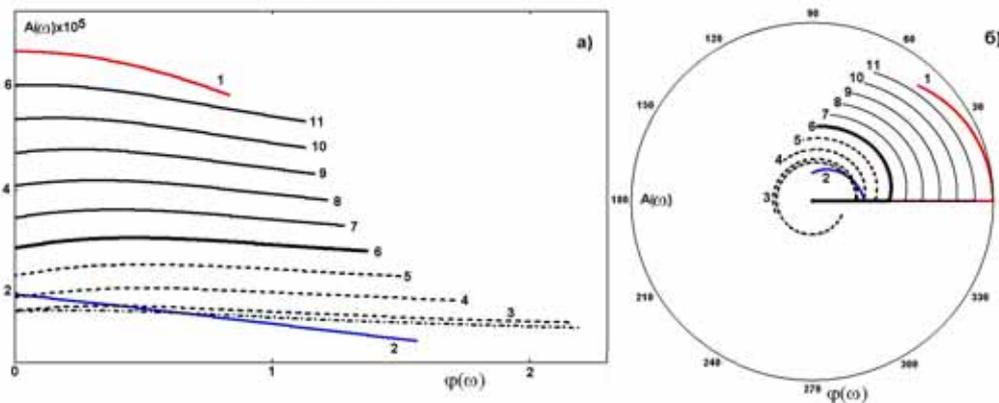


Рис. 22. Амплитудо-фазовые характеристики для бинарных смесей кислород-азот различного состава: а – декартовы координаты; полярные координаты.

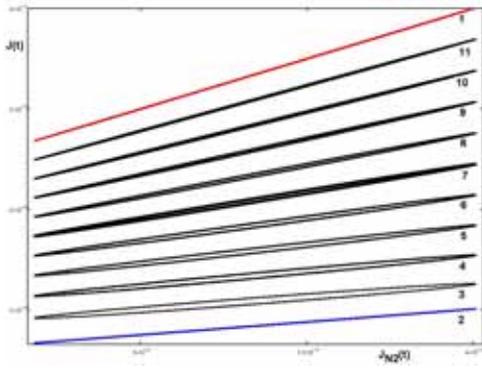


Рис. 23. Зависимости потоков газа для (бинарные смеси кислород-азот различного состава) через мембрану от потока азота в режиме концентрационных волн (фигуры Лиссажу).

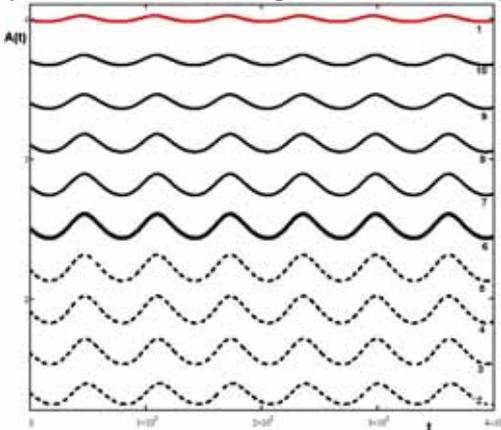


Рис. 24. Флуктуации во времени факторы селективности $\alpha = \frac{J_i}{J_{N2}}$ смесей азот-кислород различного состава.

Перейдём теперь к рассмотрению диффузионного поведения другой медицинской смеси газов: ксенон-кислород (и, отчасти, ксенон-азот).

Расчёты проводили при тех же значениях параметров, однако, из-за свойств ксенона, опорная частота была выбрана намного меньше, $\omega=0,001$, диапазон частот $0-0,003 \text{ сек}^{-1}$, диапазон времён $t=0-10000 \text{ сек}$, коэффициент диффузии ксенона $2,7 \cdot 10^{-8}$, константа растворимости $S=0,63$, коэффициент проницаемости $P=1,701 \cdot 10^{-9}$. Стационарный фактор селективности кислород/ксенон $\alpha=2,59$. Потоки газов на выходе из мембраны (ПВТМС) составили $3,344 \cdot 10^{-3}$, $8,372 \cdot 10^{-5}$ и $1,283 \cdot 10^{-4}$ для кислорода, азота и ксенона. Колебания выходной волны происходят с амплитудами: $2,407 \cdot 10^{-5}$, $1,674 \cdot 10^{-5}$ и $6,688 \cdot 10^{-5}$ и со сдвигом фазы $0,022$, $0,046$ и $0,685$ для кислорода, азота и ксенона. Таким образом, колебания ксенона происходят с существенно большим размахом, чем колебания кислорода и сдвиг фазы у ксенона также значительно выше, чем у кислорода.

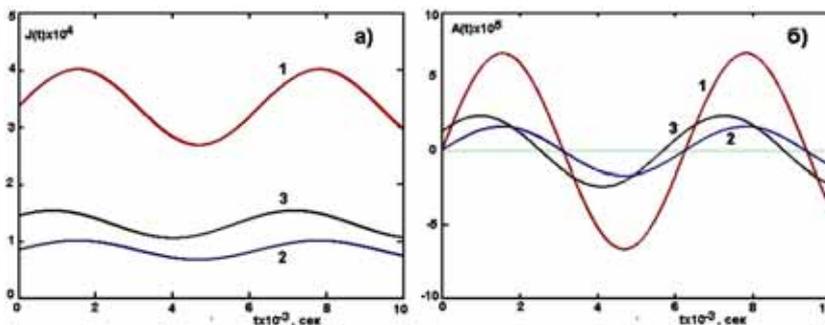


Рис. 25. Концентрационные волны на выходе мембраны: а) флуктуации потока, б) изменение во времени размаха осцилляций различных газов. 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон.

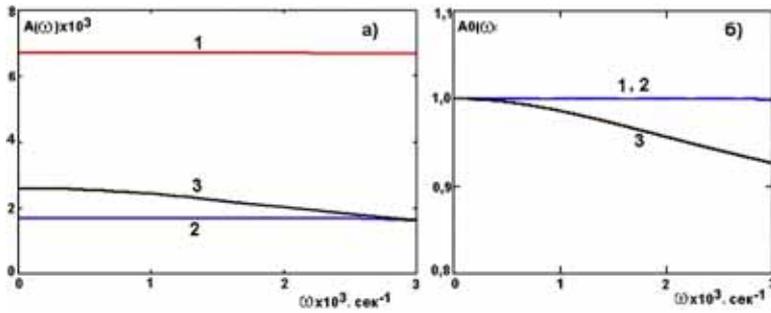


Рис. 26. Зависимость амплитуды колебаний от частоты: а) непосредственные результаты расчётов, б) данные, нормированные на единицу при нулевой частоте. 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон.

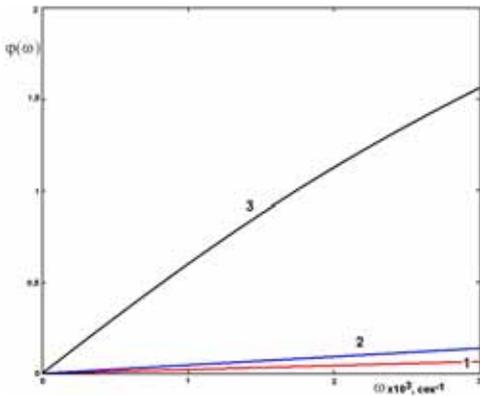


Рис. 27. Зависимость сдвига фазы колебаний потока газа на выходе мембраны, относительно колебаний на входе мембраны: 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон.

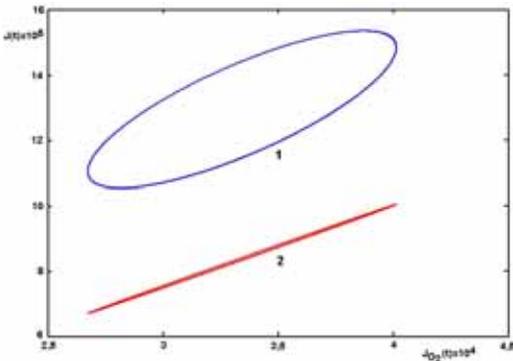


Рис. 28. Взаимосвязь колебаний потоков ксенона (1) и азота (2) с кислородом (фигуры Лиссажу).

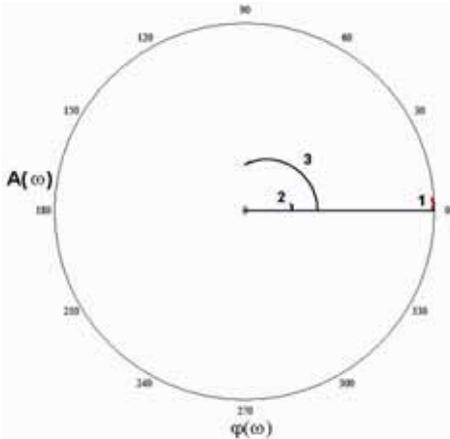


Рис. 29. Амплитудно-фазовая характеристика мембраны относительно кислорода (1), азота (2) и ксенона (3), построенная в полярных координатах.

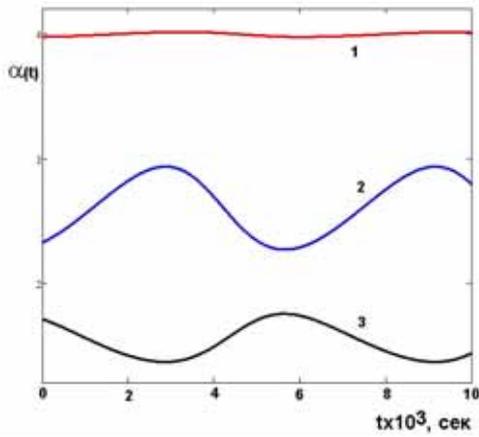


Рис. 30. Факторы селективности пар кислород-азот (1), ксенон-кислород (2) и ксенон-азот (3)

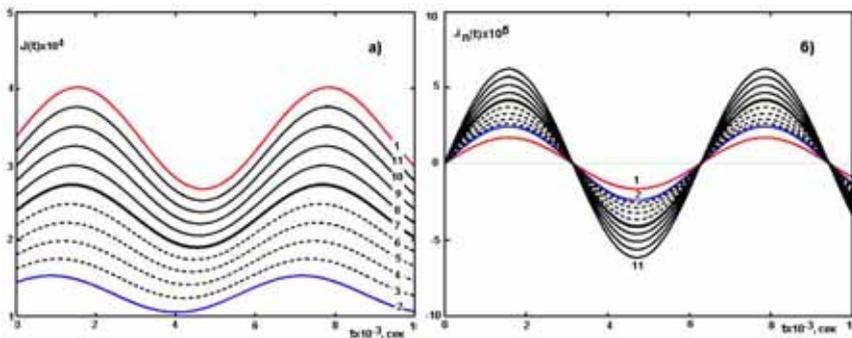


Рис. 31. Колебание потоков смесей ксенон-кислород различного состава: а) непосредственный расчёт, б) размах колебаний относительно гипотетического нулевого уровня. 1 – кислород, 2 – азот, 3 - O₂ (10%), Хе (90%), далее – до чистого кислорода с шагом по составу 10%.

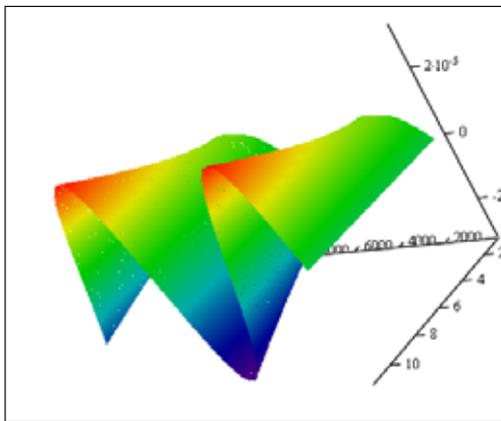


Рис. 32. Предыдущий рисунок 31 б) в трёхмерном представлении.

Рис. 30 - демонстрируют особенности флуктуации потоков смесей ксенон-кислород различного состава на выходе из мембраны (ПВТМС). Потоки, относительно которых происходят колебания изменяются от $1,623 \times 10^{-4}$ для смеси 10% Хе до $3,166 \times 10^{-4}$ для смеси 90% Хе, амплитуда колебаний: от $2,593 \times 10^{-5}$ для смеси 10% Хе до $6,154 \times 10^{-5}$ для смеси 90% Хе, сдвиг фазы: от 0,505 для смеси 10% Хе до 0,043 для смеси 90% Хе. Фактор селективности смесей флуктуирует по периодическому (но не синусоидальному!) закону. Причём эти флуктуации значительны для смесей, обогащённых ксеноном, для смесей с малым содержанием ксенона флуктуации значительно меньше.

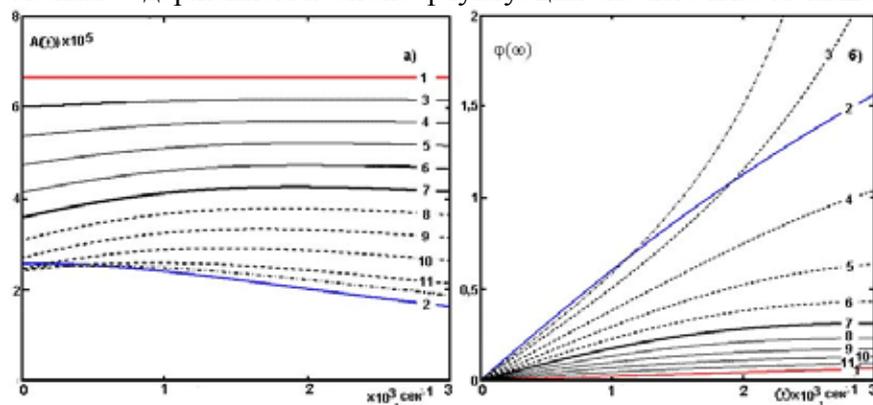


Рис. 33. Зависимость амплитуды и фазы колебаний от частоты для смесей Хе/O₂ разного состава.

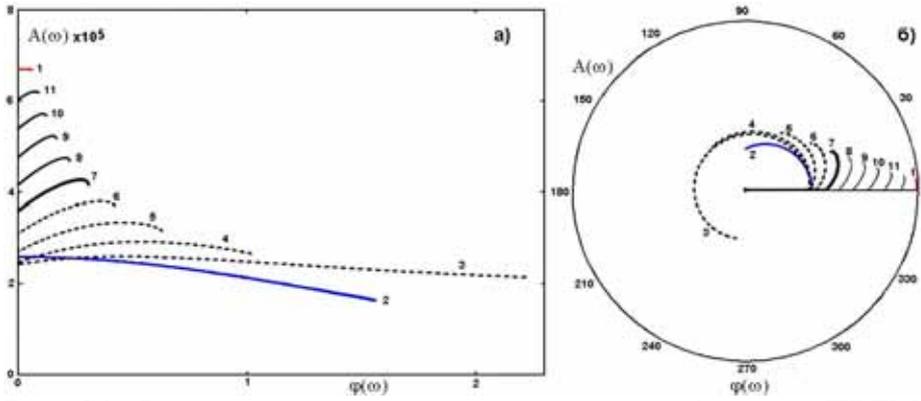


Рис. 34. Фазово-частотные характеристики мембраны из ПВДФ для ксенон-кислородных смесей различного состава: а) декартовы координаты, б) полярные координаты.

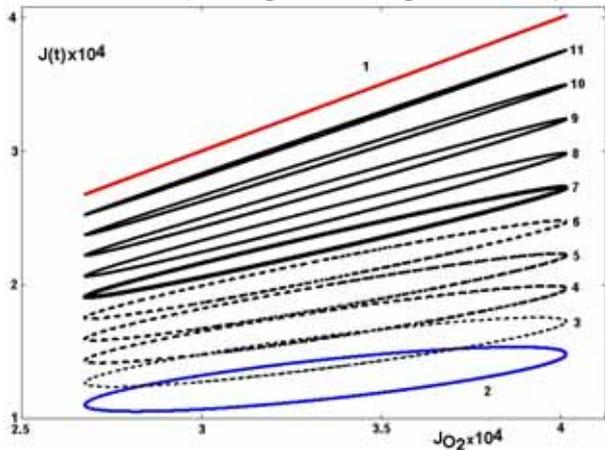


Рис. 35. Фигуры Лиссажу для потоков ксенон-кислородных смесей различного состава (относительно потока чистого кислорода).

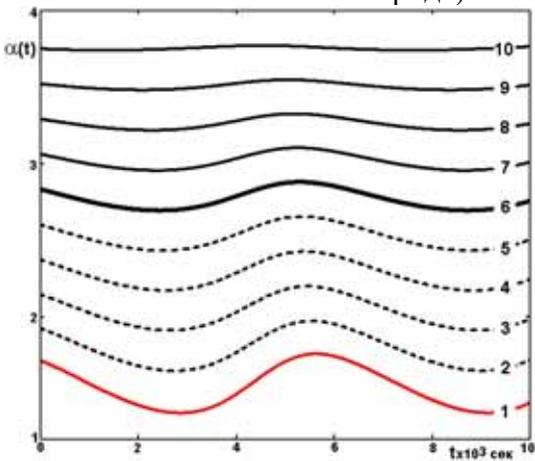


Рис. 36. Флуктуации факторов селективностей ксенон-кислородных смесей различного состава.

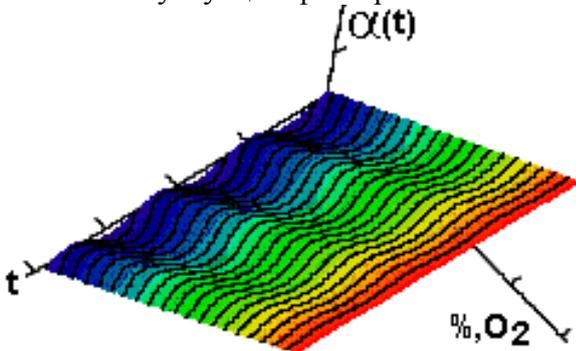


Рис. 37. Предыдущий рисунок в трёхмерном представлении.

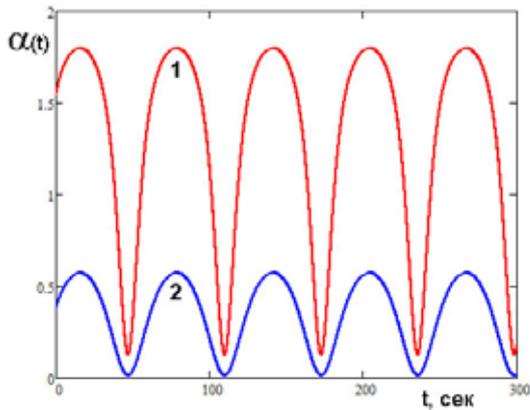


Рис. 38. Временные зависимости факторов селективности смесей ксенона и компонентов воздуха: 1 – ксенон-азот, 2 – ксенон – кислород.

Рассмотрим теперь свойства концентрационных волн в системе ПВТМС-радон содержащие воздушные смеси.

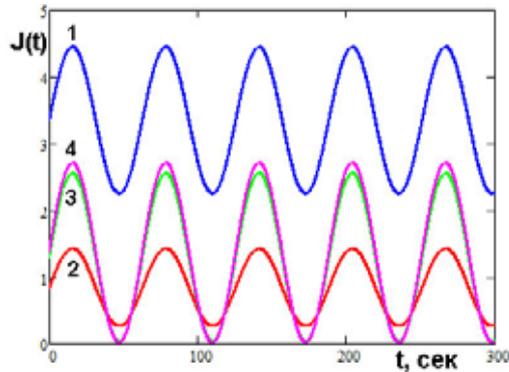


Рис. 39. Концентрационные волны некоторых медицинских газов в ПВТМС: 1 - кислород, 2 – азот, 3 – ксенон, 4 – радон.

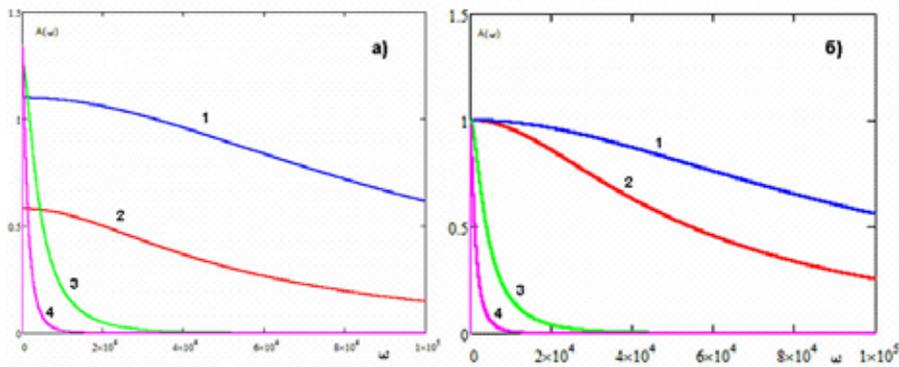


Рис. 40. Амплитудо- частотные характеристики медицинских газов в ПВТМС: а – исходный масштаб, б – нормировка на амплитуду при нулевой частоте; 1 – кислород, 2 – азот, 3 – ксенон, 4 – радон.

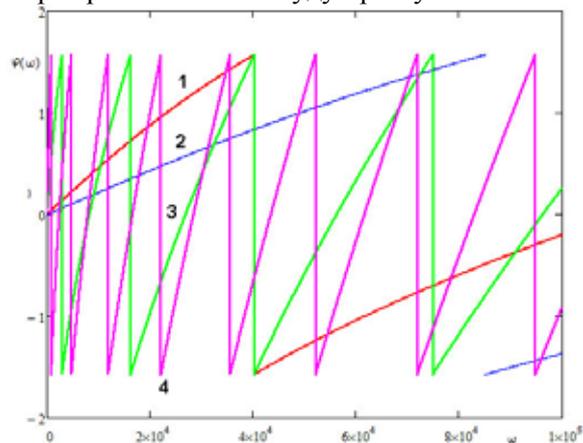


Рис. 41. Фазо-частотные характеристики медицинских газов в ПВТМС: а – исходный масштаб, б – нормировка на амплитуду при нулевой частоте; 1 – азот, 2 – кислород, 3 – ксенон, 4 – радон.

4. УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ПУТЁМ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛА МЕМБРАНЫ

До сих пор мы рассматривали способы влияния на производительность системы мембранного разделения и чистоту получаемого продукта путём изменения условий на входной стороне. Другая группа способов основана на модификации самой газоразделительной мембраны, т.е. на введении в материал мембраны специальных веществ, ускоряющих или замедляющих диффузию одного из компонентов газовой смеси.

Продемонстрируем последний способ на примере разделения смеси кислород/азот. Мы ограничимся модификацией диффузии кислорода, поскольку такую модификацию на практике осуществить намного проще, чем азота.

4.1 Ускорение диффузии одного из компонентов разделяемой смеси

Рассмотрим перспективы использования специально введённого дополнительного канала диффузии для одного из компонентов воздуха (например, кислорода) с целью увеличения селективности разделения в стационарных и нестационарных условиях. Пусть, в мембране создан дополнительный диффузионный канал с обычной константой растворимости, но с коэффициентом диффузии в 2 раза выше, чем обычно. Для расчётов можно воспользоваться моделью диссоциативной диффузии, которая предполагает, что диффузия происходит по двум каналам с коэффициентами диффузии D_1 и D_2 , между которыми происходит обмен молекулами диффузанта с константой скорости k_1 для перехода из канала 1 в канал 2 и константой k_2 для

обратного перехода (константа равновесия скорости реакции обмена $K = \frac{k_1}{k_2}$). В этом случае исходная система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1 C_1 + k_2 C_2 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + k_1 C_1 - k_2 C_2 \end{cases} \quad (6)$$

где C_1 и C_2 – концентрации газа в транспортных каналах 1 и 2, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии газа по каналам 1 и 2, k_1 – вероятность перехода $1 \rightarrow 2$, k_2 – вероятность перехода $2 \rightarrow 1$.

С учётом 1-го закона Фика, решение этой системы для традиционных краевых условий метода проницаемости и плоской тонкой пластины толщиной H имеет вид:

1) Поток газа по каналу 1:

$$J_1(t) = J_{s1} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left\{ (\alpha_1 - D_2 \omega_n^2 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_1 t} - (\alpha_2 - D_2 \omega_n^2 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_2 t} \right\} \right] \quad (7)$$

Поток газа по каналу 2:

$$J_2(t) = J_{s2} \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left\{ (\alpha_1 - D_1 \omega_n^2 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_1 t} - (\alpha_2 - D_1 \omega_n^2 - k_1 - k_2) e^{-\alpha_2 t} \right\} \right] \quad (8)$$

Стационарные потоки газа диффузанта по каналам $J_{s1} = \frac{AsD_1S_1p_0}{H}$ и $J_{s2} = \frac{AsD_2S_2p_0}{H}$.

$$\alpha_1(\omega) = 0,5[(D_1 + D_2)\omega^2 + k_1 + k_2] - A(\omega) \quad (9)$$

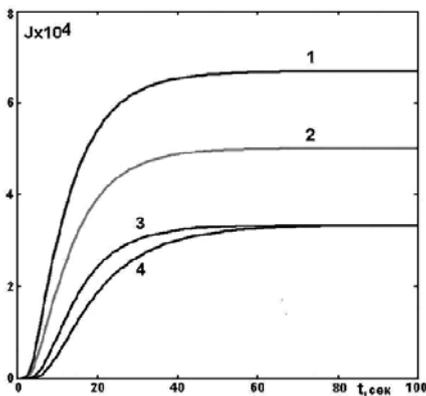
$$\alpha_2(\omega) = \alpha_1(\omega) + 2A(\omega) \quad (10)$$

$$A = 0,5\sqrt{(D_1 - D_2)^2 \omega_n^4 + 2(D_1 - D_2)(k_1 - k_2)\omega_n^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (11)$$

$$\omega = \frac{\pi}{H} \quad (12)$$

Суммарный поток на выходе из мембраны:

$$J(t) = 0,5(J_1(t) + J_2(t)) \quad (13)$$



Расчёты проводили при следующих значениях параметров: $A=10$, $H=0,01$, $p=76$, $t=1-200$. Полагали, что диссоциативный механизм диффузии реализуется для кислорода, тогда как миграция азота осуществляется по классическому механизму. Параметры для кислорода: $D_1=7,6 \times 10^{-7}$, $D_2=D_1$, $S_2=S_1=5,79 \times 10^{-3}$. Параметры азота $D=3,6 \times 10^{-7}$, $S=3,06 \times 10^{-3}$.

Рис. 42. Потоки кислорода на выходе мембраны (ПВТМС): 1 – поток кислорода по каналу 1, 2 – поток кислорода по быстрому каналу 2, 3 – суммарный поток (отдельные потоки входят с вкладом 0,5), 4 – поток кислорода по классическому механизму диффузии.

Исследовали влияние параметров k_1 и k_2 на эффективность газоразделения. Расчёты начинали с $k_1=0,1$ и $k_2=0,1$ ($K=1$). В этом случае $J_{s1}=3,344 \times 10^{-4}$, $J_{s2}=6,689 \times 10^{-4}$, $J_s=5,016 \times 10^{-4}$. Полученные зависимости представлены на **Рис. 43**.

Рис. 43. Влияние величин констант скоростей обмена диффузантом между каналами на кривые «прорыва»: 1 – поток кислорода по классическому механизму, 2 – поток азота по классическому механизму. Потоки кислорода по диссоциативному механизму: 3 – поток кислорода при $K=0,1$, 4 – поток кислорода при $K=1$, 5 – поток кислорода при $K=10$.

Видно, что дополнительный канал уменьшает время выхода потока на стационарное состояние.

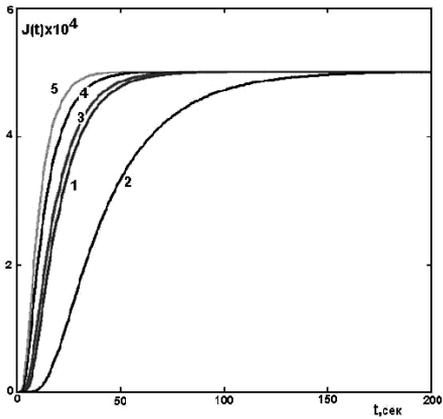
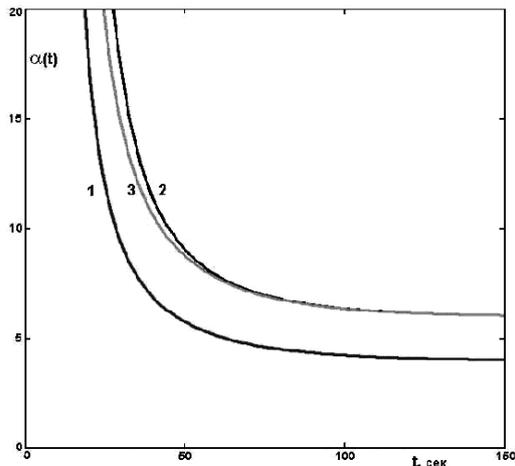


Рис. 44. Зависимость фактора селективности от времени: 1 - α_{O_2/N_2} , 2 - α_{O_2/N_2} ($K=1$), 3 - α_{O_2/N_2} ($K=10$).

Для сравнения были проведены аналогичные расчёты для параметров $k_1=1$ и $k_2=0,1$ ($K=10$) и $k_1=0,1$ и $k_2=1$ ($K=0,1$). Результаты приведены на **Рис. 43** (для демонстрации влияния констант скоростей обмена, кривые пронормированы таким образом, чтобы стационарные потоки были одинаковыми). Видно, что по мере роста параметра K , время выхода на стационарное состояние уменьшается.

На **Рис. 50** представлено изменение во времени нестационарного фактора селективности пары газов кислород-азот. Видно, что введение дополнительного канала диффузии увеличивает величины параметра селективности α (стационарное значение, к которому стремится селективность при больших временах, возрастает с 4 до 6). Константы скоростей обмена не влияют на величину стационарного фактора селективности. При малых временах с ростом K фактор селективности возрастает, но эффекты сравнительно не велики.



которому стремится селективность при больших временах, возрастает с 4 до 6). Константы скоростей обмена не влияют на величину стационарного фактора селективности. При малых временах с ростом K фактор селективности возрастает, но эффекты сравнительно не велики.

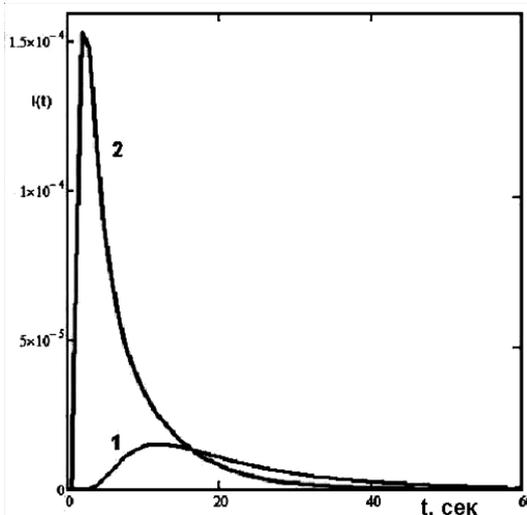


Рис. 45. Сравнение искажений пиков концентрации кислорода, происходящих при прохождении бесконечно тонкого импульса концентрации сквозь мембрану из ПВТМС: 1 – диффузия кислорода по классическому механизму, 2 – диффузия кислорода по диссоциативному механизму.

Перейдём теперь к рассмотрению влияния введения дополнительного диффузионного канала на разделение в импульсном режиме. Моделирование проводили при тех же значениях параметров, но для условия $D_2=5D_1$. Результаты расчётов приведены на **Рис. 45**. Видно, что по сравнению с диффузией по классическому

механизму диффузии, миграция кислорода по механизму диссоциативной диффузии (диффузия по двум каналам с обратимым обменом между ними атомами диффузанта) приводит к резкому возрастанию высоты пика и его сдвигу в сторону малых времён.

На **Рис. 46** представлены аналогичные данные для воздуха (21%O₂, 78%N₂). Видно, что при классическом механизме диффузии явного разделения не происходит. В случае диффузии) кислорода по диссоциативному механизму (а азота - по классическому) при $k_1=k_2=0,1$ ($K=1$) из-за сдвига кислородного пика в сторону малых времён, становится заметна бимодальность выходного пика, при константах скоростей обмена $k_1=1, k_2=0,1$ ($K=10$) пик уже определённо разлагается на два компонента, так что при ранних временах сквозь мембрану проходит практически чистый кислород, а при больших временах – азот.

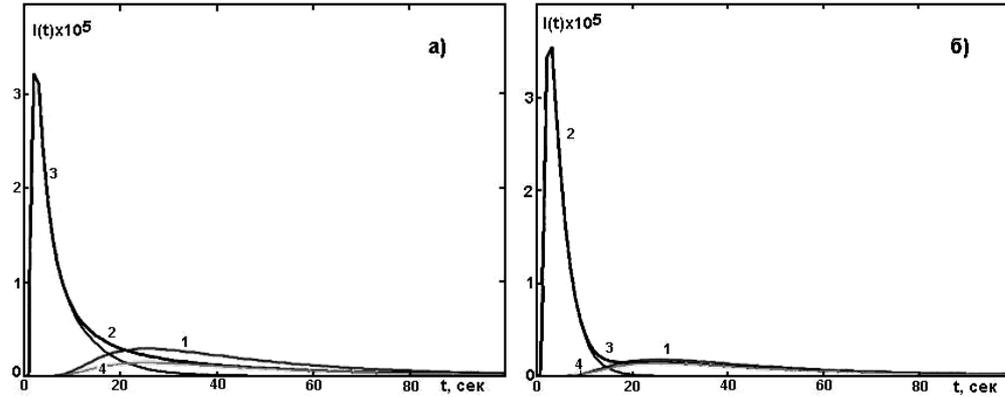


Рис. 46. Разделение воздуха на отдельные компоненты в импульсном варианте метода проницаемости: а – константы скоростей обмена молекулами газа между каналами $k_1=k_2=0,1$ ($K=1$), б - константы скоростей обмена молекулами газа между каналами $k_1=1, k_2=0,1$ ($K=10$). 1 – прохождение воздуха по классическому механизму диффузии; диссоциативная диффузия кислорода: 2 – прохождение воздуха, 3 – поток кислорода, 4 – поток азота.

2. Замедление диффузии одного из компонентов разделяемой смеси

Рассмотрим теперь влияние замедления диффузии кислорода на эффективность мембранного разделения воздуха. Уменьшить эффективный коэффициент диффузии можно путём организации обратимой химической реакции 1-го порядка молекул кислорода с некоторыми химически активными центрами, предварительно введёнными в объём полимера (например, ПВТМС).

В этом случае исходная система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - k_1 C_1 + k_2 C_2 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = k_1 C_1 - k_2 C_2 \end{cases} \quad (14)$$

где C_1 и C_2 – концентрации диффузанта в транспортном канале и на химически (адсорбционно) активных центрах, соответственно, D - коэффициент диффузии газа по обычным транспортным каналам, k_1 - вероятность прямой химической реакции кислорода с химически активными центрами, k_2 – вероятность обратной реакции.

Система (61) имеет аналитическое решение.

Поток газа на выходе из мембраны (кривая "прорыва") описывается формулой:

$$J = \frac{DSA_s p}{H} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{A} \left[(\alpha_1 - k_1^* - k_2^*) e^{-\alpha_1 t} - (\alpha_2 - k_1^* - k_2^*) e^{-\alpha_2 t} \right] \right\}, \quad (15)$$

$$\text{где } \alpha_1 = 0,5(k_1 + k_2 + D\omega^2) - A, \quad (16)$$

$$\alpha_2 = 0,5(k_1 + k_2 + D\omega^2) + A, \quad (17)$$

$$A = [k_1 k_2 + 0,25(k_1 - k_2 + D\omega^2)^2]^{1/2} \quad (18)$$

$\omega = n\pi/H$, где $n=1, 2, \dots$

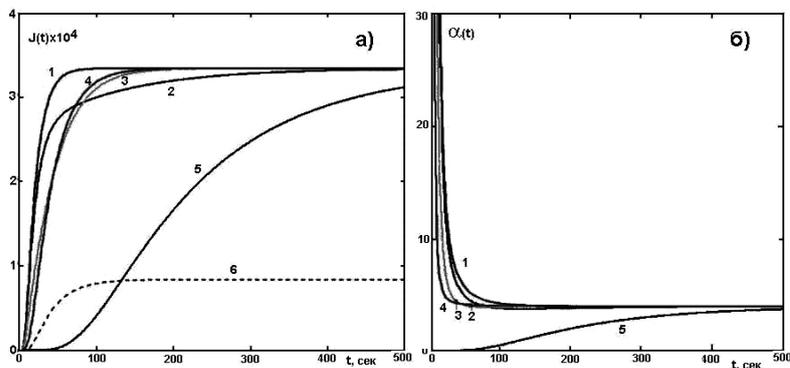


Рис. 47. Влияние обратимой химической реакции на кинетику проницаемости кислорода: а) изменение во времени потоков кислорода (1 – диффузии по классическому механизму; диффузия с удержанием при $K=1$ ($k_1=k_2=0,01$) (2), $k_1=k_2=0,1$) (3), $k_1=k_2=1$) (4) и при $K=10$ ($k_1=10, k_2=1$) (5), для сравнения дана кривая проницаемости для азота (6)); б – нестационарный фактор селективности по азоту: кислорода (1 – диффузии по классическому механизму; диффузия с удержанием при $K=1$ ($k_1=k_2=0,01$) (2), $k_1=k_2=0,1$) (3), $k_1=k_2=1$) (4) и при $K=10$ ($k_1=10, k_2=1$) (5)).

Расчеты проводили при тех же основных параметрах, что и в предыдущей главе, для константы равновесия обратимой химической реакции $K=1$ ($k_1=k_2=0,01$, $k_1=k_2=0,1$, $k_1=k_2=1$) и $K=10$ ($k_1=10, k_2=1$). **Рис. 47а** демонстрирует влияние констант прямой и обратной реакции на характер изменения потока кислорода сквозь мембрану от времени, а **Рис. 47б** – влияние тех же параметров на фактор селективности разделения кислород-азот (по отношению к азоту). Видно, что захват молекул диффузанта на химически активных центрах существенно влияет на форму кривых проницаемости, особенно при больших значениях константы равновесия обратимой химической реакции 1-го порядка. Удержание приводит к замедлению диффузионного процесса. Химическая реакция ухудшает эффективность отделения кислорода от азота, т.к. захват молекул кислорода в ловушках всегда уменьшает величину фактора селективности.

Таким образом, для увеличения эффективности разделения воздуха путём модификации материала мембраны необходимо увеличивать коэффициент диффузии кислорода (что сделать сравнительно просто) и уменьшить коэффициент диффузии азота (что сделать достаточно трудно).