

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 15. ИНТЕГРИРОВАННЫЕ МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ

Вся история промышленных систем разделения и очистки веществ – борьба этого вида технологий за высокую производительность, селективность, гибкость и стабильность. Борьба эта идёт не только в пределах одного метода, но и между принципиально различными способами. При этом вперёд вырываются то одни методики, то другие.

До сих пор мы рассматривали особенности разделения газовых смесей одним методом – мембранной технологией, причём такой мембранной технологией, в которой в качестве функционального элемента использовалась непористая асимметричная (с чрезвычайно тонким рабочим слоем) полимерная мембрана. Естественно, что для подобных целей применяются и другие типы мембран: пористые с различными типами пор, керамические, металлические и др. Более того, на мембранной технологии свет клином не сошёлся, имеются и другие способы разделения смесей, причём некоторые из них, например, качающаяся адсорбция активно вытесняют мембраны из завоёванных сфер применения.

Возросшие требования к интенсификации процессов газоразделения заставили перейти к комбинированным способам, где в параллельных и/или последовательных схемах соединены разные методы. В **комбинированной аппаратуре** мембранные модули чередуются с адсорбционными аппаратами (с проточными или качающимися режимами работы), с абсорбционными устройствами и т.п. Цель таких усилий по созданию комплектов из принципиально различных методов – подавление недостатков отдельных способов и усиление достоинств с возможным достижением положительного синергизма.

Дальнейшим развитием комбинированной аппаратуры явились **интегрированные системы** переработки газовых смесей, в которых в одной установке (даже в одной диффузионной ячейке) реализуются разные способы разделения смесей. Примером является аппаратура для мембранной экстракции, а также мембрано-адсорбционные устройства, в которых, мембраны (пористые или непористые, из одного и того же материала, или из различных веществ, с одинаковыми или разными толщинами, с одинаковыми или разными площадями рабочей поверхности) чередуются со слоями твёрдого пористого адсорбента (тоже, вообще говоря, различными) или со слоями жидкого адсорбента. Примером является фильтр в бомбоубежище, состоящий из слоёв петряновского фильтра (поглощение аэрозолей), активированного угля (вата или войлок, поглощение боевой органики), цеолита (поглощение неорганических веществ типа хлора) и асимметричной непористой мембраны, очищающей прокачиваемый воздух от микробов – компонентов бактериологического оружия.

В последнее время в области разделения и переработки низкомолекулярных веществ прогресс был достигнут за счет создания эффективных **мембранных интегрированных систем с подвижным слоем**, в которых одни мембраны (одна или несколько) являются подвижными, а другие – неподвижными. Частным случаем интегрированных мембранных систем являются мембранные контакторы с движущимся флюидом (газ, раствор, расплав), позволяющие совместить с мембранной технологией такие процессы разделения, как адсорбция, абсорбция или экстракция

После создания интегрированных систем, возникла проблема выбора оптимального режима их эксплуатации. Естественным является стационарный режим, основанный на равновесной термодинамике. Однако, при таком режиме практически невозможно управлять процессом непосредственно в ходе самого разделения. В предыдущих лекциях мы рассмотрели методы управления процессом на базе нестационарных режимов (ступенчатая подача концентрации, бесконечно тонкий импульс, прямоугольный импульс, серия прямоугольных импульсов различной длительности и скважности, гармонические колебания различной частоты и др.). Другой способ управления – изменение температуры функциональных материалов по определённому закону (монотонное повышение или уменьшение температуры, ступенчатый или импульсный нагрев, температурные волны, в том числе – в фазе с концентрационными) используется редко.

В интегрированных системах с подвижным элементом двигаться может газоселективная асимметричная мембрана и/или адсорбционноактивный фильтр, слой жидкого экстрагента или адсорбента,

расплав, сильная струя воздуха, или даже плазма (в устройствах термоядерного синтеза, которые нам, к счастью, здесь обсуждать не надо). Устройства, в которых используется неподвижная мембрана (одна или несколько) и движущийся слой жидкости (один или несколько) называются мембранными контакторами. Мембраны могут быть пористыми (с открытыми порами, или заполненными специальной жидкостью (импрегнированные мембраны), полимерными, керамическими, металлическими, не обладающими заметно селективностью к разделяемым компонентам или заметно селективными). Жидкости могут быть нейтральными, а могут вступать в химические реакции различного рода с одним или несколькими компонентами разделяемой смеси (абсорбенты и экстрагенты).

Комбинированные и интегрированные системы не следует путать с **гибридными**. Если в газоразделительном аппарате мембрана используется несколько раз в разных узлах, но это – одна и та же мембрана, и если абсорбенты в разных узлах ничем друг от друга не отличаются, то мы будем говорить о простых системах. Если же мембраны (или адсорбенты) в разных узлах аппаратуры ничего общего друг с другом не имеют, то мы будем называть такие системы **интегрированными гибридными мембранными системами**.

В данной лекции мы рассмотрим мембранные контакторы, с полимерными непористыми мембранами и подвижным жидким носителем (абсорбентом), предназначенные для разделения многокомпонентных газовых смесей. Основное внимание уделим мембранным абсорберам и мембранным вентилям с гибридными рабочими элементами.

1. МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ

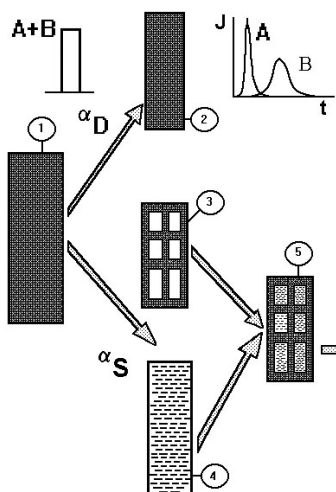
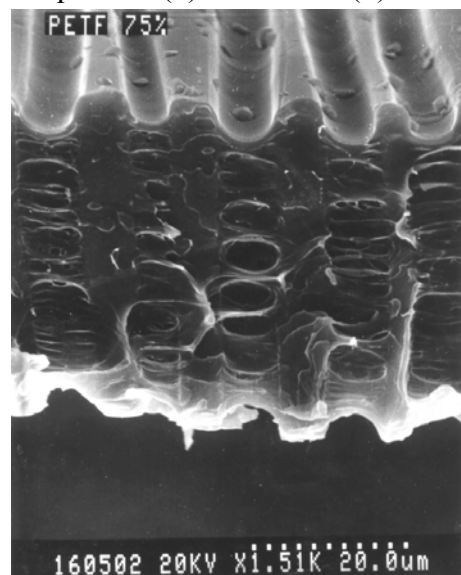


Рис. 1. Схема перехода от стационарного, неуправляемого режима мембранного разделения к управляемому, нестационарному режиму.

Рис. 1 демонстрирует два способа перехода от стационарного неуправляемого режима мембранного разделения к управляемому, нестационарному. Обычно разделение ведётся на сплошной мембране в стационарном режиме (1). Управлять таким процессом, т.е. изменять производительность и чистоту целевого продукта непосредственно в процессе разделения невозможно. В первом варианте управления, используются переменные граничные условия, а сплошная, непористая мембрана – как аналог хроматографической колонки. В частности,

при использовании импульсного режима (2), управление мембранным разделением можно вести путём варьирования высоты импульса, его длительности и формы. Второй подход начинается с рассмотрения пористой (3) и жидкой (4) мембран. Пористая мембрана обладает хорошей производительностью, но низкой селективностью – разделение идёт пропорционально корню квадратному из отношения молекулярных весов разделяемых газов, т.е. через мембрану всегда преимущественно проходит лёгкий газ. Жидкость делит в основном пропорционально коэффициентам растворимости в ней газов, разнообразие жидкостей намного шире, чем мембранных полимеров, но из жидкости не изобразишь мембрану. Многим исследователям выход видится в использовании импрегнированных мембран, т.е. пористых тел, пропитанных жидкостью: объединение (3) и (4) даёт (5). Поперечный срез мембраны с каналами, готовыми к заполнению жидким абсорбентом, представлен на **Рис. 2**.



селективностью – разделение идёт пропорционально корню квадратному из отношения молекулярных весов разделяемых газов, т.е. через мембрану всегда преимущественно проходит лёгкий газ. Жидкость делит в основном пропорционально коэффициентам растворимости в ней газов, разнообразие жидкостей намного шире, чем мембранных полимеров, но из жидкости не изобразишь мембрану. Многим исследователям выход видится в использовании импрегнированных мембран, т.е. пористых тел, пропитанных жидкостью: объединение (3) и (4) даёт (5). Поперечный срез мембраны с каналами, готовыми к заполнению жидким абсорбентом, представлен на **Рис. 2**.

Рис. 2. Кротованный полиэтилентерефталат, содержащий полые каналы, расположенные параллельно поверхности мембраны. При приготовлении импрегнированной мембраны, каналы заполняют жидким адсорбентом или жидким катализатором.

Развитие пористости в мембране приводит к жидкости, заключённой между двумя полимерными мембранами (6). Если заставить эту жидкость двигаться, то возможно управление процессом разделения (за счёт изменения скорости движения жидкости), причём в управлении раздельно участвует коэффициент диффузии, D , и константа растворимости, S (7). Эффективность разделения можно повысить, включив в схему десорбер, через который преимущественно будет удаляться самый летучий компонент. На основе таких идей и был создан мембранный абсорбер – частный случай мембранного контактора.

Мембранный контактор – система, которая позволяет осуществить селективный перенос компонентов через мембрану. Мембрана в такой системе может выполнять две функции:

Осуществлять разделение смеси на отдельные компоненты в рассмотренном в предыдущих лекциях смысле. При этом обычно используются либо непористые полимерные мембраны либо пористые (полимеры или керамика), но пропитанные специальными гелями, усиливающими эффективность разделения – импрегнированные мембраны. Поскольку полимеров, годных к изготовлению мембран, раз два - и обчёлся, к тому же они химически, механически и радиационно нестойки, то импрегнированные мембраны значительно расширяют класс функциональных материалов. Особенно это относится к керамическим мембранам.

Не оказывать заметного влияния на процесс разделения, играть роль физической границы раздела между двумя фазами. Функция такой мембраны, изготовленной из пористого материала стараться не тормозить процесс массо-переноса, служить межфазовой поверхностью и благоприятствовать (способствовать) переносу соединений из фазы А в фазу В, попутно уменьшая каплеунос и предотвращая потерю жидкого адсорбента. Отметим, что фазы А и В могут быть жидкостями или газообразными веществами. Используемые для этого мембраны являются мезопористыми мембранами со средним размером пор 0.05-0.2 мкм и могут изготавливаться из пористых керамик, металлов, полимеров или стёкол). Поскольку здесь мембрана не вносит вклад в селективность разделения, то эффективность разделения связана с термодинамикой (равновесием между фазами, изменением состава фаз) и гидродинамикой с разных сторон мембраны (в мембранной экстракции).

Различают следующие типы мембранных контакторов, согласно контактирующим фазам и типу осуществляемого переноса.

Контакторы газ/жидкость. Первые мембранные контакторы появились в 60-х годах. Они были предназначены для насыщения крови кислородом и основывались на использовании мезопористых гидрофобных мембран. На их основе были созданы контакторы типа газ/жидкость, предназначенные для осуществления переноса газ/жидкость или жидкость/газ (абсорбция или десорбция), в котором соединение могло бы быть перенесено из газовой фазы в жидкую или из жидкой фазы в газовую.

Мембранные контакторы газ/жидкость являются объектами промышленного использования в следующих процессах: удаление кислорода из воды, с целью производства ультрачистой воды для полупроводниковой промышленности, насыщение напитков CO_2 (например завод «Pepsi» в США), удаление кислорода из воды для производства тяжелой воды, дегазация органических растворов, насыщение воды углекислым газом, производство чистой воды из физиологических растворов для медицины, насыщение пива азотом. Одной из многообещающих областей применения мембранных контакторов является перенос газов в вязких растворах.

Контакторы жидкость/жидкость. Наиболее изученным мембранным контактором является процесс экстракции жидкость/жидкость на мембране.

Возможны два типа конфигураций контакторов:

Либо рабочий раствор приводится в контакт с растворителем при помощи мембраны, при этом растворенное вещество извлекается растворителем: граница раздела фаз растворитель/раствор локализована на мембране. Этот процесс называется мембранной экстракцией. Либо одна из фаз в мембране (часто – органическая фаза) является неподвижной, она приводится в контакт с одной и с другой стороны мембраны с двумя другими жидкими фазами: тем самым образуется система из трех фаз и двух межфазных поверхностей. Этот процесс называется перстракцией, в нём используют импрегнированные жидкие мембраны.

Мембранные контакторы применяют в извлечении тяжелых металлов и органических соединений из водных растворов; выделении карбоновых кислот или других веществ из ферментационных сред. Их используют при удалении кислых газов из смесей, оксигенации крови, разделении смесей олефин/парафин и для многих других процессов.

Мембранные контакторы, предполагающие изменение фаз. Некоторые мембранные контакторы предполагают испарение некоторых соединений из водных растворов. Движущая сила в таких процессах может быть связана с градиентом парциальных давлений, и в этом случае говорят об изотермической дистилляции. В некоторых случаях градиент температур накладывается на градиент парциальных давлений. Различают мембранную дистилляцию под вакуумом или в потоке газа, которые аналогичны операциям, связанным с обычной дистилляцией, и для которых подложкой служит мезопористая гидрофобная мембрана

с границей раздела фаз газ/жидкость. При этом летучие соединения концентрируются в пермеате, который находится под вакуумом или продувается инертным газом. Наиболее интересными областями применения для двух этих процессов является удаление сложных органических соединений из воды, сепарация азеотропов, концентрирование минеральных кислот и производство безалкогольного вина при температуре окружающей среды, без денатурации.

Другим типом контакторов, предполагающим изменение фаз, является осмотическая дистилляция. Соляной раствор циркулирует в нижней части мезопористой гидрофобной мембраны и создает градиент парциального давления между разбавленной фазой А и фазой В, сконцентрированной в соли. Тогда вода переносится из разбавленной фазы в фазу концентрированную и фаза А концентрируется. Поры мембраны наполнены паром и граница раздела фаз жидкость/пар образуется на поверхности каждой поры. Этот процесс называется также изотермической дистилляцией. Основным применением осмотической дистилляции является концентрирование фруктовых соков, избегая проблемы денатурации, или концентрирование водных растворов.

Каким бы ни был тип мембранного контактора, принципиальными особенностями его по отношению к обычным контакторам, встречающихся в технологических процессах, являются:

большая поверхность контакта, что приводит к использованию компактного оборудования;

разделение двух фаз мембраной одновременно; модулируемость; возможность автоматизации процесса.

Одна из самых важных особенностей мембранного контактора – возможность получения любой, сколь угодно высокой степени очистки от хорошо сорбируемого компонента при высокой степени извлечения остальных компонент.

Мембранные системы с подвижным жидким носителем обладают рядом достоинств по сравнению с абсорбционными методами, связанными с исключением контакта газовой и жидкой фаз, большей гибкостью по отношению к параметрам потоков, а так же позволяют добиться существенно большей площади контакта фаз, и по сравнению с классическим мембранным методом обладают значительно более высокими селективностями процессов. Для контакторов газ/жидкость преимуществом по сравнению, например, с выпарными колоннами, является ограничение пенообразования в вязких растворах поверхностно-активных веществ. Использование очень больших удельных поверхностей позволяет избежать проблем эмульгирования или засорения.

Замечание. Интегрированные системы разрабатывают исключительно мембранщики, стремясь таким способом как-то компенсировать недостатки своей технологии. Как правило, абсорбционщики всеми силами препятствуют внедрению в свои методы каких-либо мембран, справедливо полагая, что мембраны могут только испоганить их замечательный способ. Действительно, внедрение мембран в классический абсорбционный метод сильно (иногда в тысячи раз) уменьшает производительность системы. Кому это надо?!!

Ограничение развития мембранных контакторов типа жидкость/жидкость связано с трудностью подбора материала мембраны. Особенно это касается полимеров: химически-, механически-, температуро- и радиационностойких полимерных мембран в природе не существует! Для контакторов, предполагающих изменение фаз, ограничением является отсутствие промышленных модулей с оптимальной геометрией, с коэффициентами переноса, обеспечивающими экономическую эффективность переработки смесей флюидов.

До сих пор мы имели виду системы разделения веществ, но существуют и мембранные контакторы конверсионного типа. В этом случае, мембрана или жидкость вступают в химические реакции с одним или несколькими компонентами смеси флюидов и превращают их в другие соединения. Примерами являются мембранные системы безопасности, на вход которых подаётся взрывоопасный водород, а на входе имеется только безопасная вода; системы синтеза меченых тритием соединений (на мембрану подаётся тритий, при этом в проточной жидкости с жидким катализатором образуется меченое тритием соединение, полезное для медицинского применения); мембранные системы в топливных элементах, конвертирующие воду в водород; мембранные системы с бионосителем, конвертирующие CO_2 в энергоносители (H_2 или CH_4) и др. В этом смысле мембранные контакторы можно рассматривать как варианты мембранных реакторов.

Мембранные контакторы - новые аппараты в технологических процессах. Они являются альтернативой обычным процессам взаимодействия, реализуемым в колонне (дистилляция, экстракция, перенос газ/жидкость). Особый интерес к этим процессам связан с возможностью одновременного взаимодействия двух фаз с очень большой реакционной поверхностью и осуществление пространственного разделения фаз.

Примерами интегрированных мембранных систем могут служить аппараты для мембранного катализа (твёрдый и/или жидкий катализаторы), мембранные экстракторы, мембранные абсорберы и адсорберы, мембранные вентили, и некоторые типы химических и биохимических мембранных реакторов.

Интегрированные мембранные системы характеризуются следующими особенностями:

1. Сложная пространственная и химическая организация;

2. Неравновесное или метастабильное состояние транспортных процессов;
3. Нестационарные условия транспортных процессов.

Внутренние (исходная нестабильность системы, например, колебания температуры и концентрации) или внешние (времязависимые граничные условия, такие как импульсный режим, косинусо-, синусо- и прямоугольные концентрационные волны, использование подвижных мембран, текущих жидких мембран и т.п.) причины способны вызвать нестационарные эффекты, которые следует учитывать при проектировании таких систем.

2. МЕМБРАННЫЕ АБСОРБЕРЫ С ПОДВИЖНЫМ ЖИДКИМ НОСИТЕЛЕМ

2.1 Конструкция мембранного абсорбера

Интегрированная мембрано-абсорбционная система состоит из двух ячеек – адсорбера и десорбера, между которыми циркулирует жидкий носитель – абсорбент одного или нескольких компонентов исходной газовой смеси. В диффузионной ячейке, как адсорбера, так и десорбера, полимерная газоразделительная мембрана остается неподвижной, но специальным образом подобранная жидкость протекает через неё.

Общая схема мембранной интегрированной системы с подвижным слоем (движущейся мембраной – твёрдой, жидкой или газообразной, мы далее для конкретности будем её считать жидкой) приведена на **Рис. 3**. Аппаратура состоит из двух диффузионных ячеек I и II. Первая ячейка представляет собой камеру, разделенную на две части сэндвичем, состоящим из двух неподвижных мембран M_1 и M_3 , между которыми движется мембрана (слой) M_2 . Мембраны могут быть пористыми (металлы, керамика, полимеры), сплошными (например, асимметричными с тонким рабочим слоем) или жидкими импрегнированными мембранами. Если по своей форме как абсорбер так и десорбер имеют вид прямоугольного бруска, и эти бруски по своим размерам одинаковы, то длина мембран h_1 , толщины l_1 , l_2 и l_3 , соответственно, ширина мембран d_1 . Скорость движения слоя M_2 – v . Площадь поверхности сэндвича S_1 .

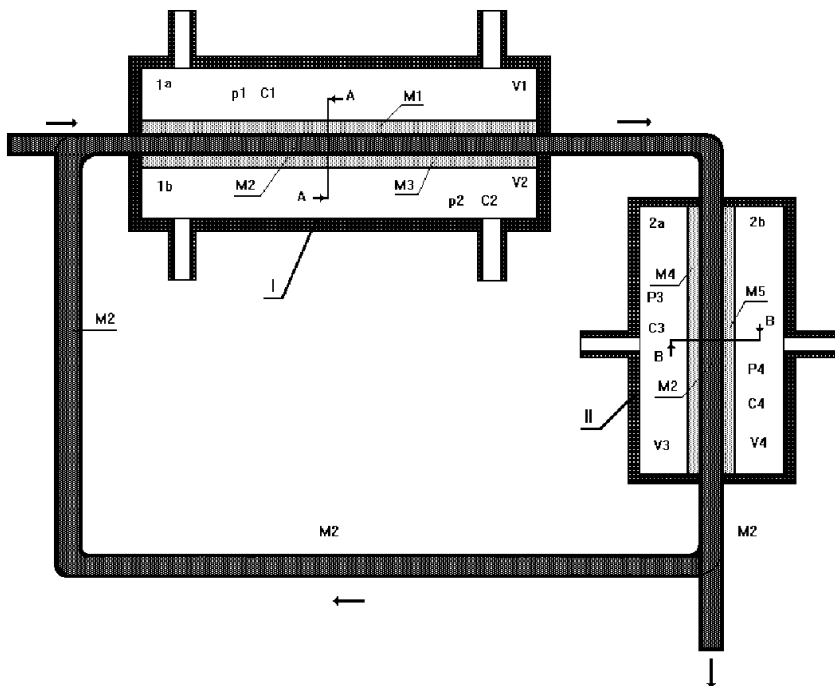


Рис. 3. Мембранная интегрированная система с подвижным носителем.

Объем камер V_{1a} и V_{1b} высоты камер 1a и 1b, соответственно. Камеры 1a и 1b промываются либо газами (чистыми или смесью), либо жидкостями (раствор, расплав), либо смесью газ-жидкость (далее мы будем иметь дело исключительно с газами). В общем случае составы смесей флюидов в камерах 1a и 1b различны. В ходе эксплуатации аппарата смеси флюидов или неподвижны, или перемещаются вдоль поверхностей сэндвича со скоростями v_1 и v_2 , соответственно. Часто используется режим, в котором одна из камер 1a или 1b непрерывно откачивается (вакуумируется) со скоростью v_1 . Если перерабатываемые смеси флюидов являются газообразными, то общие давления в камерах 1a и 1b поддерживаются постоянными на уровне p_1 и p_2 (или изменяются по законам $p_{1a}(t, y)$ и $p_{1b}(t, y)$, где t – время, y – координата вдоль поверхности

мембранного сэндвича. Составы флюидов в камерах 1a и 1b, p_i , также могут быть постоянными или изменяться от времени или продольной координаты. При использовании смесей жидких флюидов вместо парциальных давлений входными параметрами эксперимента являются концентрации компонентов смесей. Ячейка типа I функционирует при температуре T_1 .

Частными случаями являются сорбционный, проницаемости и каталитический режимы. В сорбционном варианте в камеры 1a и 1b подаются одинаковые смеси флюидов, которые диффундируют сквозь неподвижные мембраны (в сорбционном режиме обычно используются мембраны с одинаковым механизмом диффузии и одинаковой толщиной), поглощаются слоем M2 и уносятся в камеру II. Аналогичный режим применяется и при разделении жидкостей (или расплавов) методом мембранной экстракции.

В режиме проницаемости, разделяемая смесь (газ-газ, газ-жидкость или жидкость-жидкость) подается в одну из камер (например, 1a), в то время как другая промывается газом-носителем (или нейтральной жидкостью) или непрерывно откачивается. Этот режим реализуется в так называемых (Бекман) селективных мембранных вентилях. При этом разделяемая смесь флюидов селективно диффундирует сквозь мембрану M1 в подвижный слой. Быстро диффундирующие и плохо растворимые в веществе подвижной мембраны компоненты газовой смеси проходят сэндвич насквозь и через мембрану M3 выделяются в камеру 1b. Медленно диффундирующие и хорошо растворимые компоненты смеси флюидов эффективно увлекаются подвижной мембраной в ячейку II.

Каталитический режим реализуется тремя способами: в сорбционном режиме смесь перерабатываемых флюидов подается на обе поверхности сэндвича и под действием катализаторов в мембранах M1, M2 и M3 (вообще говоря - различных) начинают взаимодействовать с друг с другом или с активными компонентами мембран. В ходе реакционной диффузии происходит как разделение компонентов смеси флюидов, так и их переработка в другие вещества. При этом возможно выделение тепла, что заставляет решать задачу одновременного массо- и теплопереноса через сэндвич. В режиме проницаемости реакционная смесь подается на одну из сторон сэндвича. В режиме встречной диффузии различные компоненты реакции подаются на разные плоскости сэндвича. Они диффундируют сквозь неподвижные мембраны, встречаются и реагируют друг с другом в веществе каталитически активного подвижного слоя. Продукты реакции частично выделяются сквозь мембраны M1 и M3, но в основном уносятся в ячейку II.

При выборе селективной жидкости возможны следующие варианты:

1. Протекающая жидкость неспецифична для разделяемой смеси флюидов (далее под флюидом мы будем понимать газ), т.е. её использование не приводит к какому-либо разделению смеси газов.
2. Константы растворимости компонентов газовой смеси (типы изотерм сорбции) в абсорбционной среде существенно различаются и возможно реальное разделение смеси флюидов на отдельные компоненты.
3. Жидкость способна к взаимодействию с одним или несколькими компонентами газовой смеси, т.е. путём химической реакции (обратимой или необратимой, 1-го или 2-го порядков) или неким биохимическим процессом один или несколько газов трансформируются в другие вещества (водород - в воду, ацетилен - в этилен, CO_2 - в CH_4 или H_2 и т.п.).

При использовании плоскорамных модулей, в абсорбере исходная смесь газов поступает в слой жидкости с обеих сторон через полимерные мембраны, в десорбере жидкость дегазируется тоже с обеих сторон и тоже через мембраны. Конструкционно газовые камеры абсорбера и десорбера могут быть одинаковыми, но могут различаться формой, высотой, шириной, условиями перемешивания и направлениями потоков. Температуру адсорбера и десорбера могут быть одинаковыми, но могут и существенно отличаться (температура десорбера обычно выше температуры абсорбера). Неподвижные мембраны могут быть одинаковыми, но могут отличаться материалом мембраны, пористостью, толщиной и площадью поверхности. Жидкость (чистое вещество, смесь жидкостей, раствор солей, расплав и т.п.) обычно в своей основе одна и та же, только перед десорбером она обогащена компонентами разделяемой смеси газов (при этом pH жидкости может измениться, а может измениться и температура жидкого носителя, при этом жидкость может попытаться расшириться и даже вскипеть), а после десорбера - обеднена. Перед входом в десорбер жидкость часто специально подогревают, а после десорбера - охлаждают.

В базовом режиме концентрация диффузанта на входе в ячейку I поддерживается постоянной. Но часто используются и нестационарные режимы. Например, в импульсном варианте на вход сэндвича разделяемая смесь подается в виде прямоугольного импульса или серии импульсов. В методе концентрационных волн, концентрация смеси изменяется от времени по синусоидальному закону. Возможно осуществление встречной диффузии компонентов в режиме двух интерферирующих концентрационных волн, каждая со своей

частотой, амплитудой и сдвигом фазы. Другой нестационарный вариант - постоянная концентрация газовой смеси, но изменяющаяся во времени (например, пульсирующая) скорость движения подвижного компонента или синусоидальное изменение концентрации активного компонента в подвижном слое. В целом, возможно достижение параметрического резонанса, путем сочетания концентрационных волн разделяемой смеси с концентрационными волнами в подвижном слое.

Диффузионная ячейка II также представляет собой камеру, разделенную сендвичем на две половины 2a и 2b. Неподвижные мембраны M4 и M5 отличаются как друг от друга, так и от мембран M1 и M3. Подвижная мембрана изготовлена из того же материала, что и в ячейке I, хотя известны устройства, где подвижная мембрана в ячейке I имеет другой состав, чем в ячейке II []. Длина мембран h_2 , толщины l_4 , l_2 и l_5 , соответственно, ширина мембран d_2 . Скорость движения слоя 2 - v (Известны устройства, где скорость движения подвижного слоя в ячейке II, отличается от скорости его движения в ячейке I). Площадь поверхности мембраны S_{II} . Температура ячейки T_2 .

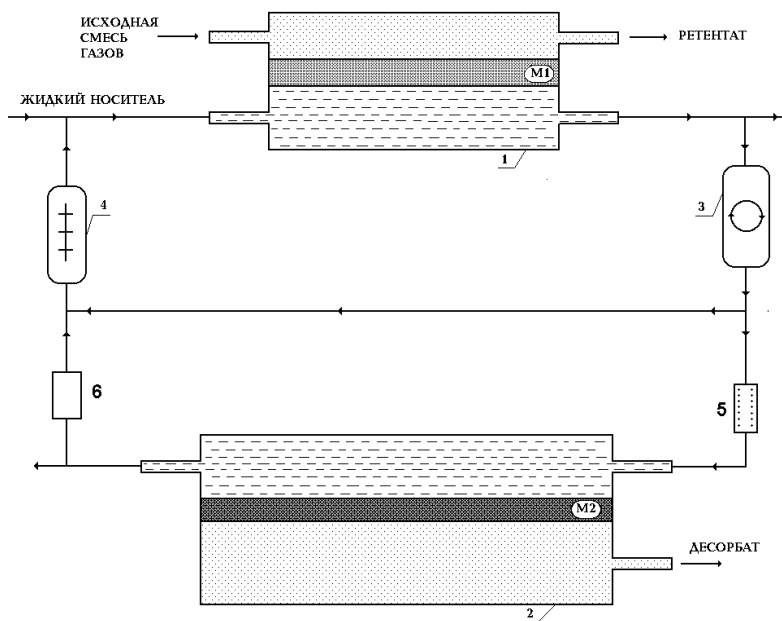


Рис. 4. Мембранный абсорбер: 1 – абсорбционный модуль, 2 – десорбционный модуль, 3 – насос по перекачке жидкости, 4 – измеритель скорости течения жидкости, 5 – нагреватель абсорбента, 6 – охладитель жидкости (иногда включает блок регенерации жидкого абсорбента).

Обычно десорбционная ячейка II работает в режиме дегазации. Основное назначение ячейки II - извлечение целевых компонентов из жидкого носителя, очистка его от посторонних веществ и получение конечных продуктов. Объемы камер 2a и 2b равны V_{2a} и V_{2b} , высоты камер l_{2a} и l_{2b} , соответственно, давления p_3 и p_4 (в общем случае - разные) при работе с газами, как правило, поддерживаются низкими и постоянными.

В газовых камерах и в камерах с жидкостью, естественно, существуют некоторые режимы перемешивания, которые в зависимости от своей природы описываются в рамках моделей полного перемешивания, идеального вытеснения, диффузионного смешения или путём их сочетания. Аппаратура отличается также направлениями потоков газа и жидкости относительно друг друга: перекрёстный поток, противоток и соток.

Для мембранного абсорбера, как целого, возможно несколько режимов эксплуатации.

- 1) Десорбер отсутствует, используется только абсорбер, который функционирует в проточном режиме.
- 2) Мембранный абсорбер включает два модуля: абсорбер и десорбер, которые работают в проточном режиме. Жидкость как то обезгаживается вне устройства.
- 3) Мембранный абсорбер включает два модуля: абсорбер и десорбер, которые работают в циркуляционном режиме.

В проточном режиме, подвижный жидкий слой уносит компоненты разделяемой смеси газов из ячейки I в ячейку II, где они отделяются от носителя. При этом сам носитель удаляется из системы и в дальнейшем используется только после переработки. В циркуляционном режиме подвижный носитель после выхода из ячейки II, снова подается на вход ячейки I (известны устройства, в которых носитель после десорбера проходит специальную камеру, где регенируется). Циркуляционный режим позволяет экономить вещество носителя.

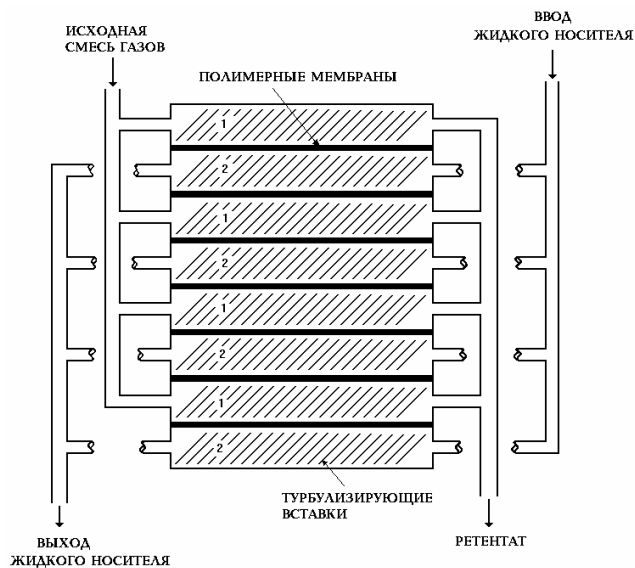


Рис. 5. Блок-схема промышленного многомембранного абсорбера с подвижным жидким носителем.

Таким образом, МИС с подвижным слоем обладает большим числом степеней свободы, что обеспечивает его технологическую гибкость. В ходе оптимизации устройства возможен подбор типов пяти мембран, двух температур, поверхностей и длин сэндвичей, толщин пяти мембран, четырех давлений в камерах и т.п. Но особенно ценным является возможность подбора различных механизмов сорбции, растворения и диффузии низкомолекулярных веществ в рабочих элементах. Следует, однако, отметить, что большое число параметров существенно затрудняет математическое описание диффузионных процессов в МИС рассматриваемого здесь типа.

Таким образом, в мембрано-абсорбционной системе с подвижным жидким слоем, в ходе разделения, газы проходят через мембрану, растворяются в жидком абсорбенте, и уносятся им в десорбер, где газы десорбируются через мембрану в газ-носитель или в откачиваемое пространство.

2.2 Теория мембранного абсорбера

Рис. 6. Мембранный пермабсорбер с движущимся жидким слоем: (а) проточный мембранный абсорбер; (б) циркуляционный мембранный абсорбер. Обозначения: I — модуль абсорбера; II — модуль десорбера; 1 — камера резервуара для размещения исходной смеси газов; 2 — камера для жидкого абсорбента; 3 — полимерная мембрана; 4 — приемник.

Простейший математический аппарат, описывающий работу интегрированных систем с подвижным носителем, рассмотрим на примере мембранного абсорбера (**Рис. 6**), состоящего из двух модулей (адсорбера и десорбера) одинаковой формы и геометрии с двумя одинаковыми мембранами (односторонний контакт системы газ/жидкость)

В процессе разделения газовая смесь проходит через полимерную мембрану в абсорбционную ячейку. Более проникающий компонент селективно диффундирует сквозь непористую полимерную мембрану в текущую под ней жидкость, поглощается этой жидкостью и переносится в десорбционную ячейку. Дегазация жидкости происходит в десорбционной мембранной ячейке за счет диффузии через непористую полимерную мембрану, что приводит к высокому

концентрированию газообразных продуктов.

Очевидно, что в мембранном модуле с текущей жидкой мембраной, производительность и селективность зависят от величин транспортных параметров газов в мембране, от сорбционной способности параметров абсорбционной жидкости, от времени, требующегося для прохождения жидкости через диффузионную ячейку в десорбер, и от времени прохождения жидкости через десорбер.

Начнем рассмотрение процессов селективной диффузии с простейшего случая - классического механизма диффузии (т.е. подчиняющегося классическим законам Фика) во всех слоях модуля мембранного абсорбера. Будем так же полагать, что растворение низкомолекулярных веществ во всех слоях подчиняется закону Генри. Никаких реакций в системе не происходит. Пусть D_{1a} , D_{M1} , D_{M2} , D_{M3} и D_{1b} коэффициенты диффузии низкомолекулярного вещества в различных слоях рабочего элемента. Пусть далее σ_{1a} , σ_{M1} , σ_{M2} , σ_{M3} и σ_{1b} - константы растворимости того же вещества в соответствующих мембранах. Тогда набор уравнений, для описания процессов диффузии в ячейке I можно представить в виде:

В камере 1a ($0 < x < l_{1a}$; $0 < y < h_1$):

$$\frac{\partial C_{1a}}{\partial t} = D_{1a} \left(\frac{\partial^2 C_{1a}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{1a}}{\partial y^2} \right) - g_{1a} \frac{\partial C_{1a}}{\partial y}; \quad (1a)$$

В неподвижной мембране 1 ($0 < x < l_{M1}$; $0 < y < h_1$):

$$\frac{\partial C_{M1}}{\partial t} = D_{M1} \left(\frac{\partial^2 C_{M1}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{M1}}{\partial y^2} \right); \quad (1b)$$

В подвижной мембране 2 ($0 < x < l_{M2}$; $0 < y < h_1$):

$$\frac{\partial C_{M2}}{\partial t} = D_{M2} \left(\frac{\partial^2 C_{M2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{M2}}{\partial y^2} \right) - g_{M2} \frac{\partial C_{M2}}{\partial y}; \quad (1c)$$

В неподвижной мембране 3 ($0 < x < l_{M3}$; $0 < y < h_1$):

$$\frac{\partial C_{M3}}{\partial t} = D_{M3} \left(\frac{\partial^2 C_{M3}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{M3}}{\partial y^2} \right); \quad (1d)$$

В камере 1b ($0 < x < l_{1b}$; $0 < y < h_1$):

$$\frac{\partial C_{1b}}{\partial t} = D_{1b} \left(\frac{\partial^2 C_{1b}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{1b}}{\partial y^2} \right) - g_{1b} \frac{\partial C_{1b}}{\partial y}; \quad (1e)$$

Систему этих уравнения следует решать при следующих граничных условиях:

$$C_{1a} = K_1 C_{M1}; C_{M1} = K_2 C_{M2}; C_{M2} = K_3 C_{M3}; C_{M3} = K_4 C_{1b};$$

$$D_{1a} \frac{\partial C_{1a}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}} = D_{M1} \frac{\partial C_{M1}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}}; D_{M1} \frac{\partial C_{M1}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}} = D_{M2} \frac{\partial C_{M2}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}};$$

$$; D_{M2} \frac{\partial C_{M2}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}} = D_{M3} \frac{\partial C_{M3}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}};$$

$$D_{M3} \frac{\partial C_{M3}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}+l_{M3}} = D_{M3} \frac{\partial C_{M3}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}+l_{M3}}; \quad (2)$$

$$D_{M3} \frac{\partial C_{M3}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}+l_{M3}+l_{1a}} = D_{1b} \frac{\partial C_{1b}}{\partial x} \Big|_{x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}+l_{M3}+l_{1b}};$$

где x и y - координаты в поперечном и продольном направлениях, соответственно, t - время диффузии, C - концентрация диффузанта (в дальнейшем будем обозначать C_I и C_{II} для концентраций в ячейке I и II, соответственно); коэффициенты экстракции $K_1 = \sigma_{M1}/\sigma_{1a}$, $K_2 = \sigma_{M2}/\sigma_{M1}$, $K_3 = \sigma_{M3}/\sigma_{M2}$, $K_4 = \sigma_{M3}/\sigma_{1b}$.

Аналогичная система уравнений записывается и для ячейки II (десорбер). При этом область изменения значений продольной координаты $h_1 < y < h_1 + h_2$. Предполагается, что на выходах из мембран $M4$ и $M5$ поддерживаются постоянные концентрации диффузанта. (Обычно они равны нулю).

При расчетах используем нулевое начальное приближение, т.е. полагаем, что в начальный момент времени диффузанта отсутствовал во всех десяти компонентах рассматриваемой слоистой системы.

Для решения системы десяти уравнений с указанными краевыми условиями нам необходимо ввести граничные условия для системы в целом. Первое из них очевидно:

$$C_I \Big|_{y=0} = C_{II} \Big|_{y=0} \quad (3)$$

Второе записывается в зависимости от режима работы мембранного абсорбера.

В проточном режиме

$$C \Big|_{y_{1a}=0, x=0} = C_{1a}(0); C \Big|_{y_{1b}=0, x=l_{1a}+l_{M1}+l_{M2}+l_{M3}+l_{1b}} = C_{1b}(0); \quad (4a)$$

В циркуляционном режиме:

$$C_I|_{y=0} = C_{II}|_{y=h_1+h_2} \quad (4b)$$

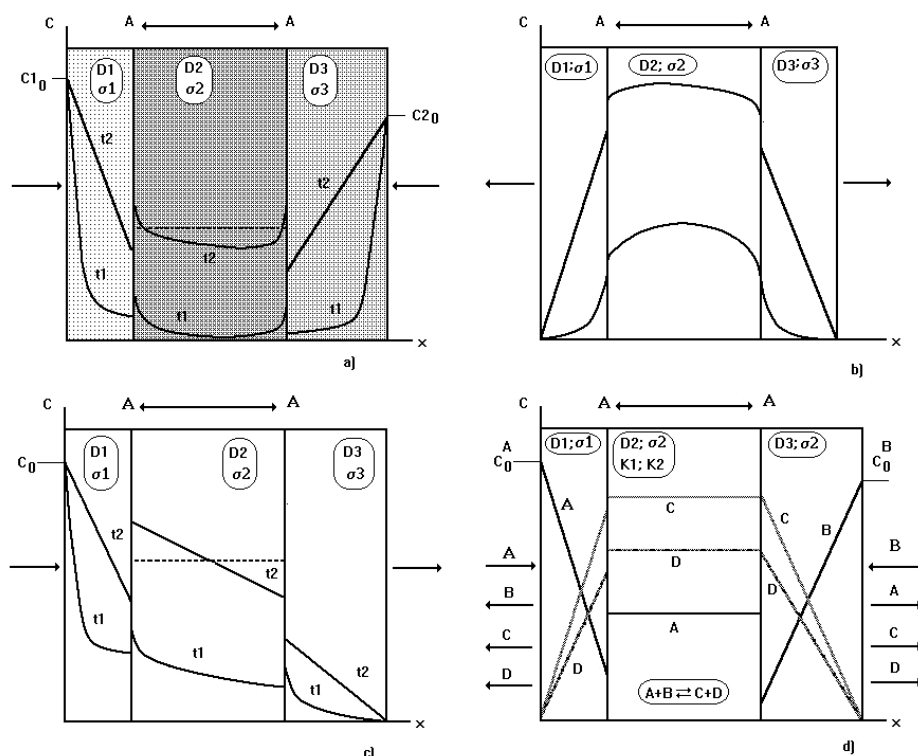
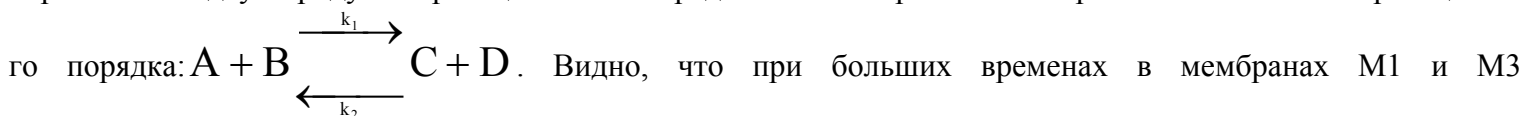


Рис. 7. Концентрационные профили диффузанта поперек трехслойного мембранного модуля с подвижным центральным слоем: а) Режим сорбции; б) Режим десорбции; в) Режим проницаемости (мембраны затвор); г) Конверсионный режим на встречных потоках.

На **Рис. 7** приведены типичные поперечные концентрационные профили в основном трехслойном рабочем элементе мембранного абсорбера. Расчеты проводили в предположении постоянных граничных условий (постоянные, но разные концентрации на поверхностях трехслойки абсорбера и нулевые концентрации на обеих выходных сторонах трехслойки десорбера). Видно (**Рис. 7а**), что при больших временах концентрационные профили в мембранах M1 и M2 становятся линейно ниспадающими. При переходе к слою M2 происходит разрыв концентраций (для определенности полагали, что величина константы растворимости диффузанта в слое M2 существенно выше, чем в слоях M1 и M3). Если коэффициент диффузии в слое M2 достаточно велик, то в слое M2 устанавливается постоянное распределение концентрации диффузанта по координате x. Если растворимости в слое равны, то разрывов концентрации не наблюдается. Аналогичная эволюция во времени концентрационного фронта в десорбере приведена на **Рис. 7б**.

Рис. 7с демонстрирует развитие диффузии в 5мембранном вентиле, функционирующем в режиме проницаемости. Видно, что в премабсорбере линейные концентрационные профили устанавливаются по всем трем компонентам трехслойки. Если мембрана M2 представляет собой слой интенсивно перемешиваемого газа или жидкости, то концентрация диффузанта по толщине слоя M2 остается постоянной.

На **Рис. 7д** представлены концентрационные профили, возникающие в конвертере. Реагенты A и B поступают с двух противоположных сторон. В слое M2 они встречаются и реагируют друг с другом с образованием двух продуктов реакции C и D. Предполагается протекание обратимой химической реакции 2-



устанавливаются линейные, а в мембране M2 - однородные концентрационные профили. При этом в конкретную сторону мембраны входит поток одного вещества, а выходят три потока разных веществ.

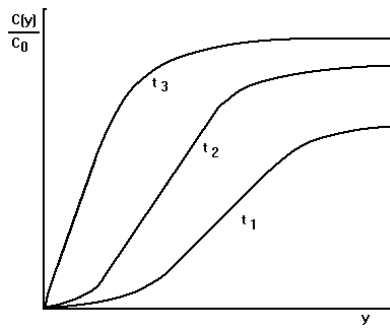


Рис. 8. Распределение одного из компонентов смеси газов, растворённого в жидком абсорбенте вдоль абсорбционного модуля в различные моменты времени $t_3 > t_2 > t_1$.

По ходу движения слой M2 при прохождении абсорбера (ячейка 1) обогащается диффузантом, при этом слои 1a и 1b обедняются. При попадании в десорбер (ячейка 11) слой M2 работает как источник диффузанта, теряя его в процессе обезгаживания жидкости через мембрану. Задача оптимизации заключается в подборе длины абсорбера h_1 , обеспечивающей эффективное насыщение слоя M2 диффузантом, и длины десорбера h_2 , обеспечивающей эффективную очистку слоя M2 от диффузанта.

Изменение во времени формы продольные концентрационные профили одного из компонентов разделяемой смеси в абсорбере представлено на **Рис. 8**. Видно, что вдоль координаты y концентрация диффузанта в слое M2 увеличивается и при приближении к выходу из десорбера достигает постоянного значения. Особенно это заметно при больших временах. В десорбере концентрационный профиль диффузанта является ниспадающим.

Простое аналитическое описание селективной диффузии газов в мембранном абсорбере может быть получено при следующих предположениях: (1) коэффициенты диффузии газа в жидкости много больше, чем в полимерной мембране; (2) распределение концентрации пенетранта по полимерной мембране линейно; (3) профиль скоростей потока жидкости однороден; (4) диффузия жидкого компонента через полимерную мембрану не влияет на коэффициенты переноса газа-пенетранта; (5) абсорбция газа жидкостью подчиняется закону Генри; и (6) мембраны в абсорбере и десорбере прямоугольной формы, площади их поверхностей и толщины равны.

При этих допущениях, работа мембранной абсорбционно-десорбционной газоразделительной системы описывается следующими уравнениями:

$$G_a \frac{d\theta_{la}}{d\xi} = 1 - \theta_{la} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (40a)$$

$$G_d \frac{d\theta_{ld}}{d\xi} = -\theta_{ld} \quad (1 \leq \xi \leq \eta) \quad (40б)$$

где $\theta = c/c_0$, $G_a = S_1 \vartheta l_1 l_{ma} / (S_{ma} D_{ma} h_a) = S_1 \vartheta^* / Q_{ma}$, $G_d = S_1 \vartheta^* / Q_{md}$, $\eta = (h_a + h_d) / h_d$, $\xi = y / h_a$, $c_0 = S_1 p_0$, и $A = hd$, и где p_0 – парциальное давление пенетранта (атм), $Q_m = ADS / l_m$ – производительность ($\text{см}^3(\text{НУ}) / [\text{с} \cdot \text{атм}]$), ϑ^* – объемная скорость потока жидкости ($\text{см}^3/\text{с}$), ϑ – линейная скорость жидкости в мембранном абсорбере ($\text{см}/\text{с}$), l – толщина мембраны, h – длина мембраны, d – ширина мембраны, c – концентрация газа, y – координата в направлении движения жидкости, и подстрочные индексы: a , абсорбер; d , десорбер; l , жидкий абсорбент; m , мембрана.

Решения обыкновенных дифференциальных уравнений 40a и 40б имеют следующую форму:

$$c_{1a} = c_0 (1 - K_a \exp(-\xi / G_a)) \quad (41a)$$

$$c_{1d} = c_0 K_d \exp(-\xi / G_d) \quad (41б)$$

где K_a и K_d – константы, определяемые из граничных условий.

Можно идентифицировать два основных типа мембранных пермабсорберов: проточный и циркуляционный.

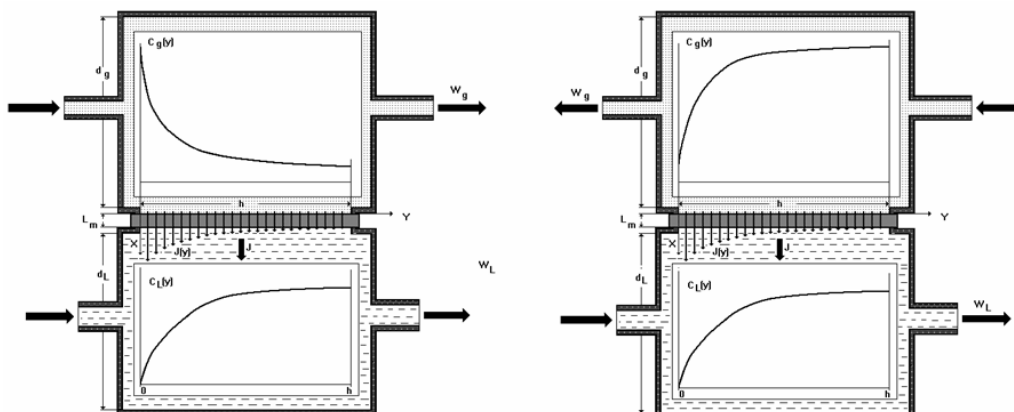


Рис. 9. Концентрационные профили диффузанта (по координате x – толщине мембраны, и координате y – вдоль мембраны) в адсорбционном и десорбционных модулях в мембранной интегральной системе с подвижным слоем: а) режим соточка, б) – режим противотока газа и жидкости.

В *проточном пермабсорбере* свежая жидкость поступает в модуль абсорбера. Она подхватывает пенетрант, прошедший через мембрану, уносит его в десорбционный модуль, где и обезгаживается. Граничные условия в этом случае $\zeta = 0$, $\theta_{la} = 0$ и $\zeta = 1$, $\theta_{la} = 0_{ld}$.

Применив эти условия к Ур.40, получим

$$K = \frac{c_0 - c(0)}{c_0} \quad (42a)$$

$$K_d = \left(1 - \frac{c_0 - c(0)}{c_0}\right) \frac{\exp\left(-\frac{1}{G_a}\right)}{\exp\left(-\frac{1}{G_d}\right)} \quad (42б)$$

где c_0 концентрация пенетранта на входе в мембранный абсорбер и $c(0)$ – фоновая концентрация пенетранта в жидкости. Тогда профили концентрации газа в направлении y :

$$c_a = \left(1 - \frac{c_0 - c(0)}{c_0} \exp\left(-\frac{\xi}{G_a}\right)\right) \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (43a)$$

$$c_d = \left(1 - \frac{c_0 - c(0)}{c_0} \exp\left(-\frac{\xi}{G_a}\right)\right) \frac{\exp(-\xi/G_d)}{\exp(-1/G_d)} \quad (1 \leq \xi \leq \eta) \quad (43б)$$

Локальный поток пенетранта (т.е., поток в точке y) из десорбера

$$j(y) = -D_{md} \frac{dc_{md}(x, y)}{dx} \Big|_{x=0} \quad (44)$$

Общий поток пенетранта на выходе из десорбера

$$J = A \int_1^\eta j(\xi) d\xi = \frac{AS_l l_{ld} \vartheta p_0}{h_d} \left\{ 1 - \left[\frac{c - c(0)}{c_0} \right] \exp\left(-\frac{1}{G_a}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{G_d}\right) \right] \right\} \quad (45)$$

Если $c(0) = 0$ и $G_a = G_d = G = S_l \vartheta l_m / (S_m D_m h) = S_l \vartheta^* / Q_m$, тогда

$$J = \Psi (1 - \exp(-1/G))^2 \quad (46a)$$

$$\Psi = AS_l l_i \vartheta p_0 / h = S_l p_0 \vartheta^* \quad (46б)$$

где $c_0 = S_m p_0$ и $\vartheta^* = \vartheta^* l_i A / h$ – объемная скорость потока жидкого абсорбента.

Если $\vartheta^* \rightarrow 0$, $J \rightarrow 0$. При малых значениях ϑ^* , $J \sim \vartheta^*$, т.е., поток газа линейно увеличивается с увеличением объемной скорости потока жидкости. При больших ϑ^* величина $J \rightarrow 0$.

Общий, стационарный, дифференциальный фактор селективности определяется формулой:

$$\alpha^{A/B}(\vartheta^*) = \frac{Q_d^A}{Q_d^B} = \frac{S_l^A [1 - \exp(-1/G^A)]^2}{S_l^B [1 - \exp(-1/G^B)]^2} \quad (47)$$

Его предельные значения:

$$\lim_{\vartheta^* \rightarrow 0} \alpha^{A/B} = \frac{S_l^A}{S_l^B} \quad \text{и} \quad \lim_{\vartheta^* \rightarrow 0} \alpha^{A/B} = \left(\frac{S_l^B}{S_l^A} \right) \left(\frac{Q_m^A}{Q_m^B} \right)^2$$

Рис. 10а показывает зависимость концентрационных профилей диффузанта вдоль направления x от линейной скорости движения жидкого абсорбента v_y , рассчитанные при различных значениях временных констант $T = y/v_y$ и $D_{ma}/l^2 = 1$, and $D_l/l^2 = 10$. Видно, что при постоянной v_y концентрационный профиль целевого газа $C(x)$ не линеен даже при стационарном состоянии; распределение газа по слою жидкости (в направлении x) не однородно. Из **Рис. 10а** также следует, что при увеличении скорости потока жидкости, концентрация диффузанта падает. Заметим, что при расчёте кривых, представленных на **Рис.10а** мы предполагали $\sigma_m = \sigma_l$. Если $\sigma_m \neq \sigma_l$, то при на границе раздела фаз будет наблюдаться разрыв концентраций $x_{ma} = 1$.

Рис. 10б демонстрирует распределение средней концентрации диффузанта в жидкости вдоль направления x . В абсорбционной ячейке при существенно больших значениях продольной координаты y концентрация стремится к постоянному значению. В десорбере концентрация диффузанта с ростом y падает. Всегда можно подобрать такую длину десорбера и скорость жидкого носителя, чтобы концентрация диффузанта на выходе из десорбера была равна нулю.

Исходя из этих фактов, можно ожидать, что процесс разделения бинарной смеси будет определяться общим фактором разделения (**Рис. 11**). При постоянной длине абсорбера, график $\alpha(y)$, рассчитанный по Ур.4 **Табл. 2**, имеет явно определенный минимум (ситуация аналогична импульсному газоразделительному режиму, но здесь роль длительности импульса играет скорость потока жидкости). С другой стороны, общий фактор разделения $\alpha(y)$ зависит от скорости движения абсорбента: существует скорость, при которой фактор разделения достигает максимального значения.

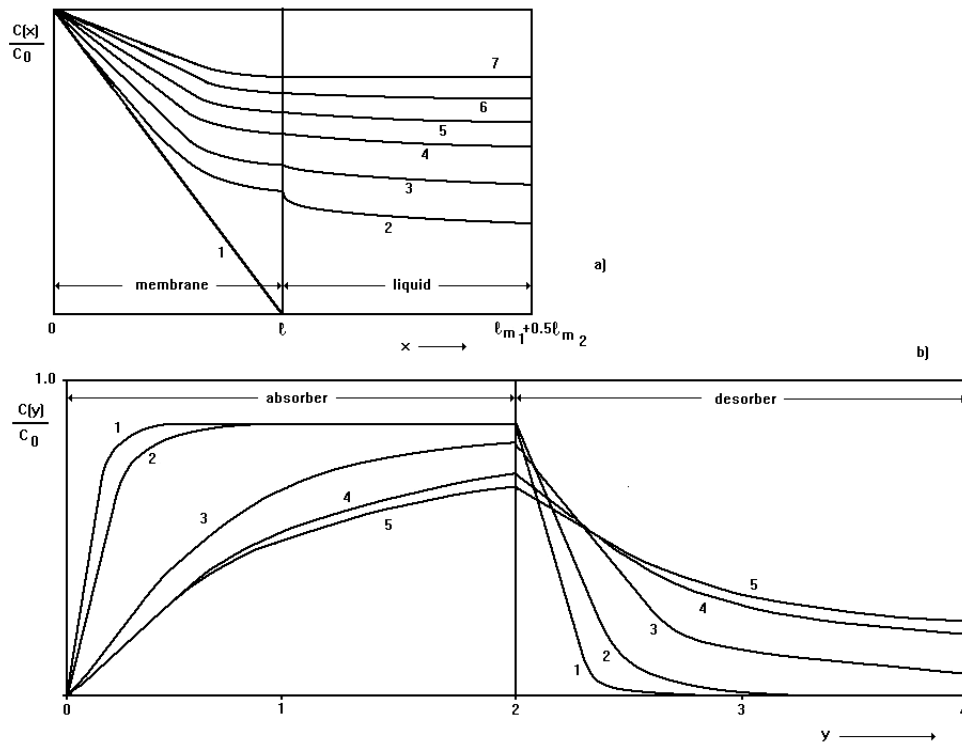


Рис. 10. Концентрационные профили диффузанта в мембранном абсорбере

а) Концентрационные профили поперек сэндвича при различных значениях продольной координаты y . б) Dependence of concentration profiles in the membrane absorber/stripper system calculated with various fixed values of liquid membrnr flow rate (v^* in l/s) upon the length of a membrane. $v^*=0.0001$ (1), 0.00015 (2), 0.0005 (3), 0.0009 (4), 0.001 (5).

Важно подчеркнуть, что в данном примере $P^A = P^B$, т.е., разделение газов в стационарных условиях невозможно; жидкость также является неспецифической $S_l^A = S_l^B$, $D_l^A = D_l^B$, т.е., разделение этих газов абсорбционным методом невозможно. Однако, разделение такой смеси газов становится возможным в мембранном абсорбере (ввиду разности в значениях коэффициентов диффузии для различных газов в полимерной мембране (ввиду разности в значениях коэффициента диффузии разных газов в полимерной мембране: $D_{ma}^A \neq D_{ma}^B$ (при оптимальном значении скорости движения абсорбента ϑ_{γ} , $a = 1.92$)).

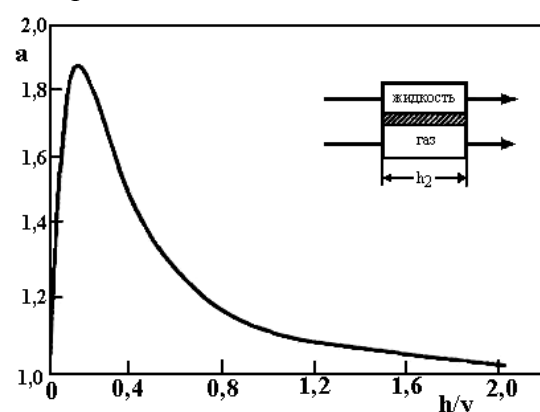


Рис. 11. Зависимость фактора разделения в мембранном абсорбере от параметра h/v : $D_m^A/D_m^B = 10$; $S_l^A/S_l^B = 0.1$ ($P_m^A/P_m^B = 1$); $D_l^A/D_l^B = 1$; $S_l^A/S_l^B = 1$.

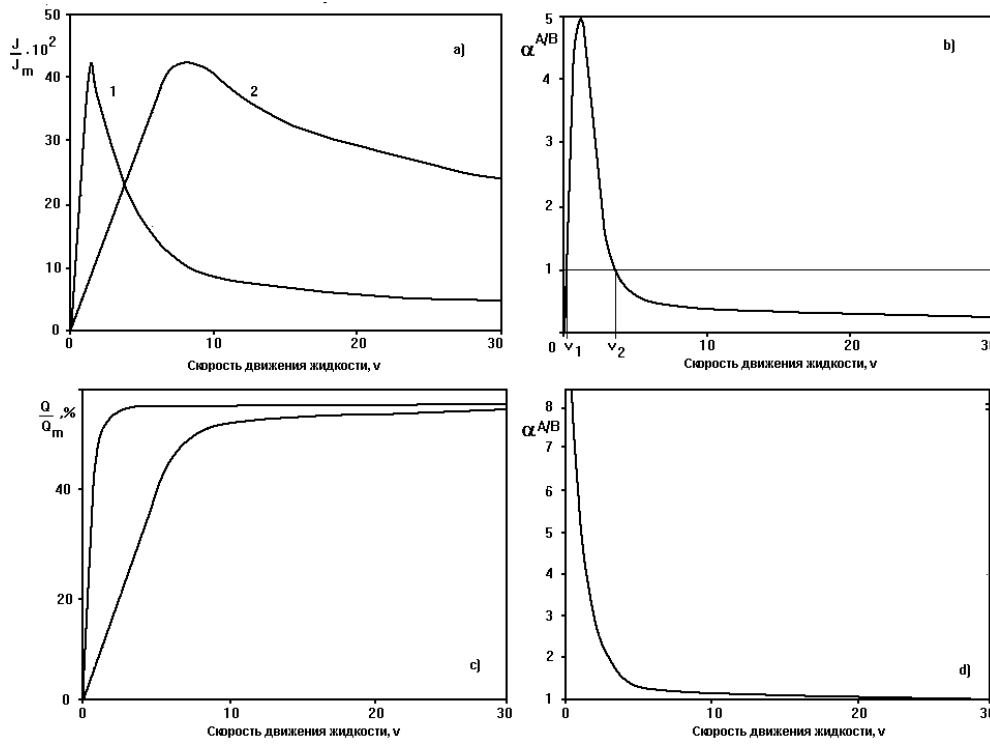


Рис. 12. Зависимости нормированной производительности мембранного абсорбера по газам А и В от скорости прокачки жидкого носителя: а) Проточный режим, производительности по газам А (кривая 1) и В (кривая 2); б) Фактор селективности по газам А и В в проточном режиме; в) Производительность абсорбера в циркуляционном режиме, газы А (кривая 1) и В (кривая 2); г) Фактор селективности в циркуляционном режиме.

Зависимость нормированной производительности и факторов селективности для газов А и Б в мембранном абсорбере, от скорости потока жидкости показана на **Рис. 12**. Видно (**Рис. 12а**), что максимумы производительности для газов А и В достигаются при различных скоростях потока абсорбента, хотя $Q_m^A = Q_m^B$. Положение максимума в случае проточного мембранного абсорбера определяется коэффициентом растворимости газа в жидкости. Очевидно, что, варьируя скорость потока, жидкости можно инвертировать фактор селективности в проточном мембранном абсорбере.

В *циркуляционном мембранном пермабсорбере* абсорбент, после прохождения детектора, снова подается на вход абсорбера. Основной особенностью этой модификации является непрерывная циркуляция жидкого абсорбента между абсорбером и десорбером без его расхода.

В этом случае граничные условия имеют вид: $\theta_{la}(1) = \theta_{ld}(1)$ и $\theta_{la}(0) = \theta_{ld}(\eta)$. Тогда

$$K_a = \frac{1 - \exp((\eta - 1)/G_d)}{\exp(-1/G_a) - \exp\left(\frac{\eta - 1}{G_d}\right)} \quad (48a)$$

$$K_a = \frac{[\exp(-1/G_a) - 1] \exp(\eta/G_d)}{\exp(-1/G_a) - \exp((\eta - 1)/G_d)}, \quad (48b)$$

Общий поток пенетранта на выходе из десорбера

$$J = \frac{AS_l l_l \vartheta p_0}{h_d} K_d \left[\exp\left(-\frac{1}{G_d}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{G_d}\right) \right] \quad (49)$$

при $G_a = G_d = G$ и $h_a = h_d$, поток:

$$J = \Psi \frac{(1 - \exp(-1/G))^2}{1 - \exp(-2/G)} \quad (50a)$$

$$\Psi = \frac{AS_l l_l \vartheta p_0}{h} = S_l p_0 \vartheta^* \quad (50b)$$

Если $\vartheta^* \rightarrow 0$, то $J \rightarrow 0$. При малых значениях ϑ^* , $J \sim \vartheta^*$, т.е., поток линейно увеличивается с увеличением объемной скорости потока жидкости. При больших значениях ϑ^* , $J \rightarrow 0.5 Q_m p_0$. Пределы для фактора селективности

$$\lim_{g^* \rightarrow 0} \alpha^{A/B} = \frac{S_l^A}{S_l^B} \text{ и } \lim_{g^* \rightarrow \infty} \alpha^{A/B} = \frac{Q_l^A}{Q_l^B}$$

В циркуляционном мембранном абсорбере максимальная производительность равна половине от производительности мембраны для целевого газа.

Сравнение различных вариантов эксплуатации мембранным абсорбером показывает, что производительность циркуляционного мембранного абсорбера в $1/(1 - \exp(-2/G))$ раз больше таковой для проточного. В этом состоит второе преимущество циркуляционного режима.

Общий, стационарный, дифференциальный фактор разделения в циркуляционном МПА определяется формулой:

$$\alpha^{A/B}(g^*) = \frac{S_l^A \left[1 - \exp(-1/G^A) \right]^2}{S_l^B \left[1 - \exp(-1/G^B) \right]^2} \cdot \frac{1 - \exp(-2/G^B)}{1 - \exp(-2/G^A)} \quad (51)$$

его предельные значения:

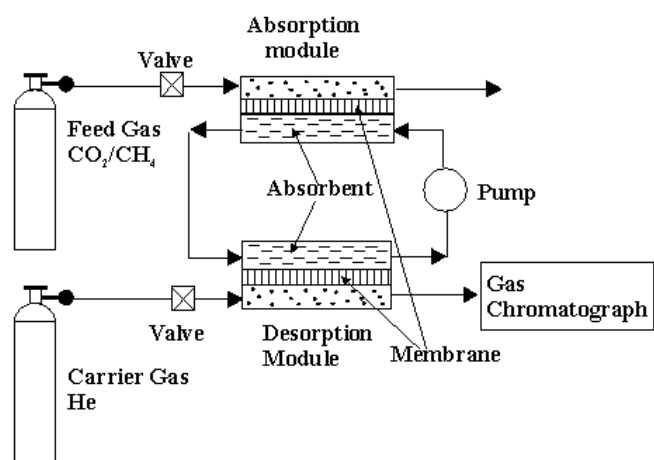
$$\lim_{g^* \rightarrow 0} \alpha^{A/B} = S_l^A / S_l^B \quad (\text{селективность абсорбирующей жидкости})$$

$$\lim_{g^* \rightarrow \infty} \alpha^{A/B} = Q_m^A / Q_m^B \quad (\text{селективность мембраны})$$

мембраны)

Изменяя скорость потока абсорбента, можно изменить факторы разделения (**Рис. 216**).

Рис. 13. Схема экспериментальной установки.



одномембранными (асимметричная мембрана из ПВТМС). Площадь поверхности каждой мембраны 28.3 см^2 . Толщина слоя жидкости 1 мм. В качестве жидких абсорбентов использовали чистую воду, моноэтаноламин или растворы моноэтаноламина в воде различной концентрации. Давление газов в камерах абсорбера и десорбера было атмосферным, жидкость перекачивалась перистальтическим насосом. Анализ газовой смеси на выходе десорбера проводили хроматографическим методом. Система достигала стационарного состояния через 10 часов.

Как и ожидалось из теоретического рассмотрения, по мере увеличения скорости течения адсорбента, скорость проницаемости увеличивается, как для CH_4 , так и CO_2 , в то время, как факторы селективности уменьшаются. При использовании в качестве абсорбента чистой воды, максимальный коэффициент селективности оказался равным 91 при объёмной скорости потока $0,024 \text{ см}^3/\text{сек}$. Это значение моле, чем в 3 раза, выше селективности, ожидавшейся из значений коэффициентов растворимости изучаемых газов в воде $\alpha_S = S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4} = 25$. Поскольку оказалось, что при $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$, то наблюдаемый эффект был приписан эффекту высаливания (растворимость метана уменьшается в ионных растворах, поэтому коэффициент селективности получается завышенным). При высоких скоростях движения жидкости, влияние коэффициентов растворимости на общую величину трансмембранного потока незначительно. В этом случае селективность в основном определяется в основном селективностью самого полимерного материала (**Рис. 7**).

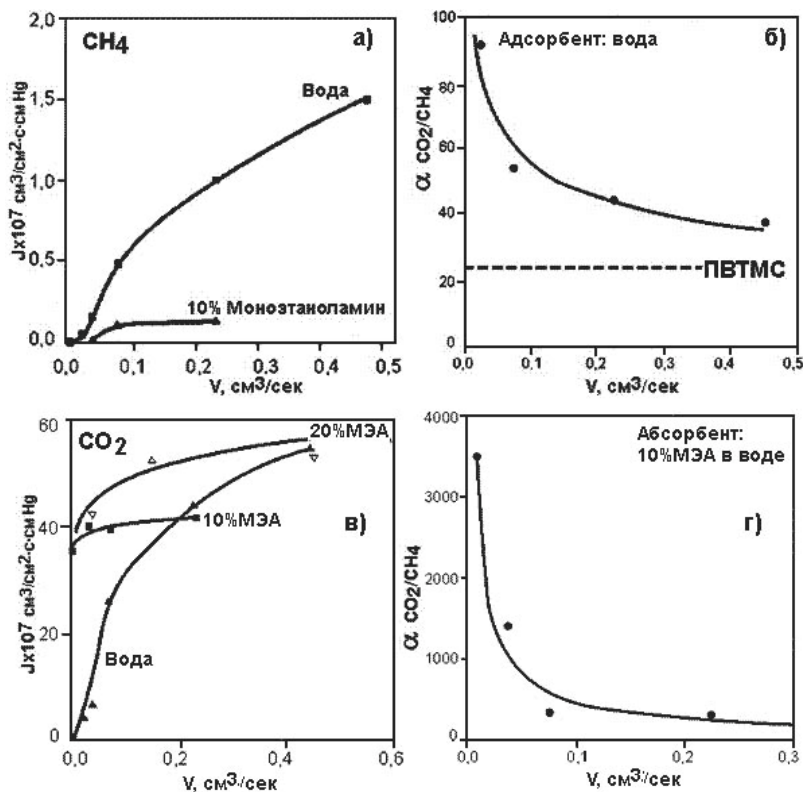


Рис. 14. Зависимость производительности циркуляционного абсорбера по CH_4 (а) и CO_2 (в) и селективности CO_2/CH_4 при использовании в качестве носителя воды (б) и 10% раствора моноэтаноламина в воде от объёмной скорости течения абсорбента.

В качестве комплексообразователя CO_2 , усиливающего его растворимость и, следовательно, увеличивающего фактор отделения от метана, удобно использовать моноэтаноламин. При использовании 10% раствора моноэтаноламина в воде фактор селективности достиг величины 3500. На него оказали влияние два фактора: 1) увеличение скорости проницаемости CO_2 за счёт фактора ускорения и рост растворимости CO_2 из-за изменения pH раствора из-за присутствия в воде моноэтаноламина; 2) уменьшение растворимости CH_4 из-за высаливающего эффекта. Оба эти фактора, действуя в противоположных направлениях, приводят к очень высоким коэффициентам разделения смеси CO_2/CH_4 .

Дальнейшее увеличение концентрации моноэтаноламина в воде (от 10 до 20) лишь незначительно увеличивается, тогда как фактор селективности продолжает расти, так что концентрацию на выходе десорбера уже невозможно измерить хроматографически. Это показывает, что увеличение фактора селективности в подобных экспериментах скорее связано с уменьшением коэффициента растворимости метана, чем с увеличением коэффициента проницаемости из-за ускоряющего фактора.

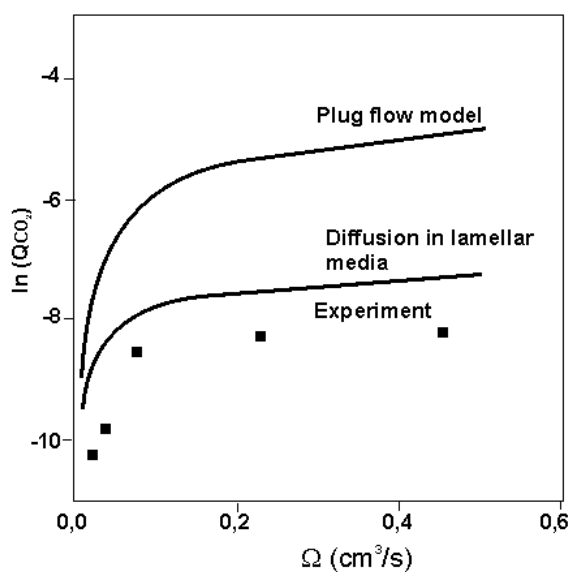


Рис. 15. Сравнение между экспериментальными данными для проницаемости CO_2 и результатами математического моделирования циркуляционного мембранного абсорбера.

Сравнение проницаемостей CO_2 при использовании в качестве абсорбентов воды и растворов моноэтаноламина демонстрирует существенное расхождение между предсказаниями модели поршневого течения и экспериментом. Возможно, это связано с тем, что толщина жидкого абсорбента была равна 1 мм (Рис. 15). Если толщина слоя абсорбционной жидкости достаточно велика, концентрационная поляризация может понизить общий трансмембранный поток в мембранном абсорбере. Модель ламинарной среды для десорбции газа с граничными условиями 3-го рода даёт более обоснованное предсказание, но и в этом случае предсказываемая теорией производительность выше

измеренной экспериментально. Возможно, это связано с существованием нелинейного профиля потока жидкости в модулях абсорбера и десорбера.

Таким образом, чтобы увеличить производительность мембранного абсорбера следует уменьшить толщину слоя жидкости настолько, насколько это возможно. Трансмембранный поток можно серьёзно увеличить, создав турбулентное движение жидкости. Однако этого можно достигнуть при высоких скоростях движения жидкости, при которых селективность минимальна.

Другим примером является применение мембранного абсорбера для оксигенации воды, т.е. для безпузырькового удаления из воды растворённого в ней кислорода. Абсорбер проточного типа включал многомембранную кассету, собранную из 24 асимметричных мембран (ПВТМС или блоксополимер polydimethylsiloxane/polyphenylsilsesquioxane (PDMS/PPSQ)). Исходным сырьём служила дистиллированная вода. Кислород из десорбера извлекали вакуумной откачкой. Полученные результаты собраны в Табл. . Видно, что по мере увеличения объёмной скорости течения жидкости, степень извлечения кислорода из воды увеличивается.

Табл. 1. Деоксигенация воды.

Скорость течения воды, мл/с)	Концентрация кислорода в воде, мг/л	
	ПВТМС мембрана	PDMS/PPSQ мембрана
0.5	2.3	2.3
1	2.0	2.0
2	1.2	0.9
4	0.7	0.6
5	0.6	0.6
10	0.6	0.5
14	0.6	0.5
20.8	1	1

3. МЕМБРАННЫЙ ВЕНТИЛЬ

Изобретённый И.Н.Бекманом селективный мембранный клапан в первую очередь предназначен для разделения трёх компонентной газовой смеси. В простейшем варианте он имеет один вход (подача исходной смеси газов) и три выхода: для ретентата, десорбата и пермеата. Другое назначение мембранного клапана – управление потоком и составом смеси, подаваемой на дальнейшую переработку или использование. Если обычным клапаном можно управлять потоком газа не имея при этом возможности изменить состав смеси, то в мембранном клапане, путём изменения скорости движения жидкого носителя, имеется возможность управления как величинами трёх потоков, так и их составом.

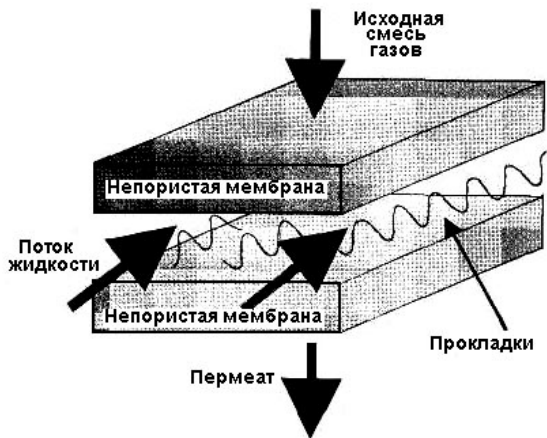


Рис. 16. Пермеатор – основной модуль селективного мембранного клапана.

Селективный мембранный клапан состоит из двух модулей: пермеатора и десорбера. Пермеатор разделен двумя полимерными газоразделительными мембранами, М1 и М2, между которыми движется тонкий слой жидкости. В камере с жидкости обычно располагаются специальные прокладки для интенсивного перемешивания жидкого носителя (реализуется модель идеального перемешивания). Исходная смесь газов и газ-носитель проходят над поверхностью сэндвича. Компоненты газовой смеси, избирательно проходят сквозь полимерную мембрану (М1), растворяются в жидком абсорбенте, после чего либо выносятся из пермеатора в десорбер где извлекаются после диффузии через мембраны десорбера (мембраны М3 и М4), либо проходят сквозь жидкость и вторую полимерную мембрану сэндвича, и удаляются (вакуумированием или газом-носителем) из пермеатора. Селективный мембранный клапан (СМВ) может быть использован для разделения трехкомпонентной газовой смеси: газ, плохорастворимый в полимере мембраны М1 и жидком абсорбенте, проходит над сэндвичем (ретентат), быстрый компонент газовой смеси проходит через композитную

мембрану (пермеат), а третий компонент, хорошо растворяющийся в абсорбенте, увлекается жидкостью в десорбер.

Возможны четыре режима работы СМВ: проточный режим без десорбера (F), проточный режим с десорбером (FD), циркуляционный режим без десорбера (C), и циркуляционный режим с десорбером (CD).

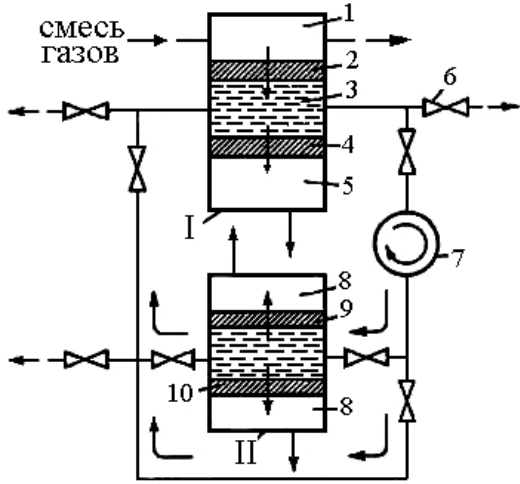


Рис. 17. Блок-схема мембранного вентиля; обозначения: 1—резервуар; 2—мембрана M1; 3—камера для жидкого абсорбента; 4—мембрана M2; 5—приемник пермеата; 6—вентиль; 7—циркуляционный насос; 8—приемник десорбера; 9—мембрана M3; 10—мембрана M4.

3.1 Режимы эксплуатации мембранного вентиля

а. Режим F

Рассмотрим газопроницаемость трехслойной среды, состоящей из полимерной мембраны 1 (параметры D_{m1} , S_{m1} , l_{m1} , и $A_1 = d_1 h_1$), тонкого слоя жидкого абсорбента (D_1 , S_1 , l_1 , A_1) движущегося с линейной скоростью ϑ , и полимерной мембраны 2 (D_{m2} , S_{m2} , l_{m2} , A_1), $H = l_{m1} + l_1 + l_{m2}$ — общая толщина сэндвича.

Если $D_1 \gg D_{m1}$ и $D_1 \gg D_{m2}$, то двумерная задача может быть сведена к одномерному случаю:

$$\vartheta l_1 \frac{dc_1}{dy} = \frac{D_{m1}(c_{10} - c_l(S_{m1}/S_l))}{l_{m1}} + \frac{D_{m2}(c_{2H}(S_{m2}/S_{m1}) - c_l(S_{m2}/S_l))}{l_{m2}} \quad (52)$$

Решение Ур.52 при граничных условиях $c_l(y=0) = c(0)$, $c_{m1}(x=0) = C_{10} = S_{m1}p_{10}$, и $c_{m2}(x=H) = c_{2H} = S_{m2}p_{1H}$ следует:

$$c_l = (G_{1V} + (G_{2V}c(0) - G_{1V})\exp(-G_{2V}y/G))/G_{2V}$$

где

$$\begin{aligned} G &= S_{m1}S_l\vartheta l_{m1}l_{m2} \\ G_{1V} &= S_1(P_{m1}l_{m2}c_{10} + P_{m2}l_{m1}c_{1H}) \\ G_{2V} &= S_{m1}(P_{m1}l_{m2} + P_{m2}l_{m1}) \\ P_{m1} &= D_{m1}S_{m1} \quad P_{m2} = D_{m2}S_{m2} \end{aligned}$$

Общий поток, покидающий сэндвич:

$$J_{pen} = \frac{P_{m2}A}{S_l l_{m2} G_{2V}} \left[G_{1V} + G \left(\frac{G_{2V}c(0) - G_{1V}}{G_{2V}h} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{G_{2V}h}{G}\right) \right) \right] - \frac{P_{m2}Ac_{2H}}{S_{m1}l_{m2}} \quad (53)$$

Если концентрация газа в жидкости на входе в пермеатор $c(0) = 0$, то парциальные давления газа $p_{1H} = 0$ (выход), $p_{10} = p_0$ (вход), и $P_{m1} = P_{m2} = P$, $l_{m1} = l_{m2} = l$, $G_{1V} = G$, $S_{m1} = S_{m2} = S$, тогда

$$J_{pen} = \frac{PAp_0}{2l} \left\{ 1 - \frac{\vartheta^* l S_e}{2AP} \left[1 - \exp\left(-\frac{2AP}{\vartheta^* l S_1}\right) \right] \right\} \quad (54)$$

Как можно видеть, газопроницаемость через сэндвич зависит от коэффициента растворимости газа в жидкости. При медленной скорости движения жидкости ($\vartheta \rightarrow 0$), поток $J_3 \rightarrow APp_0/2l$, т.е., поток составляет половину производительности мембраны. При больших скоростях движения жидкости ($\vartheta \rightarrow \infty$), $J_3 \rightarrow 0$, т.е., мембранный вентиль закрыт.

Фактор разделения газов А и В равен

$$\alpha = \frac{P^A \left\{ 1 - \left[1 - \exp\left(-2\Psi^A\right) \right] / 2\Psi^A \right\}}{P^B \left\{ 1 - \left[1 - \exp\left(-2\Psi^B\right) \right] / 2\Psi^B \right\}} \quad (55)$$

где $\Psi = AP/\vartheta^* l S_i$; а пределы:

$$\lim_{\vartheta^* \rightarrow 0} \alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{и} \quad \lim_{\vartheta^* \rightarrow \infty} \alpha = \frac{S_1^B(3 - 2\Psi^A)}{S_1^A(3 - 2\Psi^B)} = \frac{S_1^B}{S_1^A}$$

б. Режим FD

Десорбер разделен на две полимерные мембраны: мембрана 3 (с параметрами D_{m3} , S_{m3} , l_3 , и $A_2 = d_2 h_2$) и мембрана 4 (D_{m4} , S_{m4} , l_{m4} , A_2), между которыми движется тонкий слой жидкого абсорбента (l_{ld} – толщина слоя жидкости в десорбере).

Операционные особенности пермеатора с подвижной жидкой мембраной можно проиллюстрировать на простом примере:

$$S_{m1} = S_{m2} = S_{m3} = S_{m4} = S; S_{l1} = S_{l2} = S_l; D_{m1} = D_{m2} = D_{m3} = D_{m4} = D; c_{10} = c_0 = c_{2H} = c_{30} = c_{40} = 0; c(0) = 0; h_1 = h_2 = h; A_1 = A_2 = A; d_1 = d_2 = d; l_{m1} = l_{m2} = l_{m3} = l_{m4} = l \quad l_1 = l_2 = l_l$$

Поток газа из десорбера:

$$J_{des} = \frac{9^* c_0 S_l}{2S} \left[1 - \exp\left(-\frac{2AP}{9^* / S_l}\right) \right]^2 \quad (56)$$

где пределы

$$\lim_{9 \rightarrow 0} J_{des} = 0; \lim_{9 \rightarrow \infty} J_{des} = 0; \lim_{9 \rightarrow 0} \alpha_{des} = \frac{S_l^A}{S_l^B} \cdot \frac{S^B}{S^A}; \lim_{9 \rightarrow \infty} \alpha_{des} = \frac{D^A}{D^B}$$

Таким образом, имеется возможность контролировать составы и потоки проникающих газовых смесей через систему газ-мембрана-жидкость путем оптимизации скорости движения жидкости.

в. Режим CD

В циркуляционном СМВ, жидкий абсорбент перемещается в мембранный десорбер (МД) после покидания мембранного пермеатора (МП). Проходя через МД, жидкость дегасируется и перемещается на вход пермеатора. Ограничимся простейшим случаем:

$$S_{m1} = S_{m2} = S_{m3} = S_{m4} = S; D_{m1} = D_{m2} = D_{m3} = D_{m4} = D; c_{10} = c_0 \quad c_{2H} = c_{30} = c_{40} = 0 \quad c(0) = 0 \\ A_1 = A_2 = A \quad l_{m1} = l_{m2} = l_{m3} = l_{m4} = l \quad l_1 = l_2 = l_l$$

Поток газа из пермеатора

$$J_{pen} = \frac{DS_l A c_0}{2Sl} \left[1 - \frac{(1 - \exp(-\Psi))(1 - \exp(-2\Psi))}{2\Psi(1 - \exp(-3\Psi))} \right] \quad (57)$$

где пределы

$$\lim_{9 \rightarrow 0} J_3 = \frac{DS_l A c_0}{2Sl} \quad \text{и} \quad \lim_{9 \rightarrow \infty} J_{des} = \frac{DS_l A c_0}{2Sl}$$

В циркуляционном режиме, поток диффузанта через пермеатор никогда не может быть полностью подавлен:

$$\lim_{9 \rightarrow 0} \alpha_{perm} = \frac{S_l^A}{S_l^B} \cdot \frac{S^B}{S^A} \cdot \frac{D^A}{D^B} = \lim_{9 \rightarrow \infty} \alpha_{perm}$$

т.е., селективность циркуляционного пермеатора с десорбером одинакова, как при высоких, так и при низких скоростях движения жидкости. Поток диффузанта из десорбера

$$J_{des} = \frac{DS_l A c_0}{2Sl\Psi} \cdot \frac{1 - \exp(-\Psi) - \exp(-2\Psi) + \exp(-3\Psi)}{1 - \exp(-3\Psi)} \quad (58)$$

Его пределы:

$$\lim_{9 \rightarrow 0} J_{des} = 0; \lim_{9 \rightarrow \infty} J_{des} = 0; \lim_{9 \rightarrow 0} \alpha_{des} = \left(\frac{S_l^A}{S_l^B} \right)^2 \cdot \left(\frac{S^B}{S^A} \right)^2; \lim_{9 \rightarrow \infty} \alpha_{des} = \frac{D^A}{D^B} \cdot \frac{S_l^A}{S_l^B} \cdot \frac{S^B}{S^A} = \lim_{9 \rightarrow 0} \alpha_{perm}$$

3.2 Аппаратура для мембранного абсорбера

Селективный мембранный вентиль (затвор) в простейшем варианте состоит из двух основных модулей: пермеатора и десорбера, в нём задействованы четыре неподвижные полимерные мембраны, которые могут быть одинаковыми, но могут быть и совершенно различными, и одна подвижная жидкая мембрана, которая с одной стороны играет роль подвижного абсорбата, а с другой – типичной газопроницаемой мембраны. Специальные турбулизирующие вкладки интенсивно перемешивают жидкость, тем самым существенно понижая диффузионное сопротивление жидкой мембраны. Взаимное направление потоков газов и жидкости может реализоваться как соток, противоток и перерёстное течение. В плане перемешивания, обычно в газовых камерах стремятся реализовать модель поршневого течения, а в жидкости – идеального перемешивания. В комплект аппаратуры для СМВ входит также система подготовки и прокачки газовых смесей и газа-носителя, перстальтический насос для перекачки жидкости, датчики рН жидкости, датчики

скоростей движения жидкости и газов, нагреватель жидкости перед десорбером, и охладитель жидкости после десорбера (иногда в комплекте с системой регенерации жидкого носителя), датчики газов (включая хроматограф) и компьютерная система управления экспериментом, включая программы для обработки кинетических кривых.



Рис. 18. Функционирование модуля пермеатора в селективном мембранном вентиле.

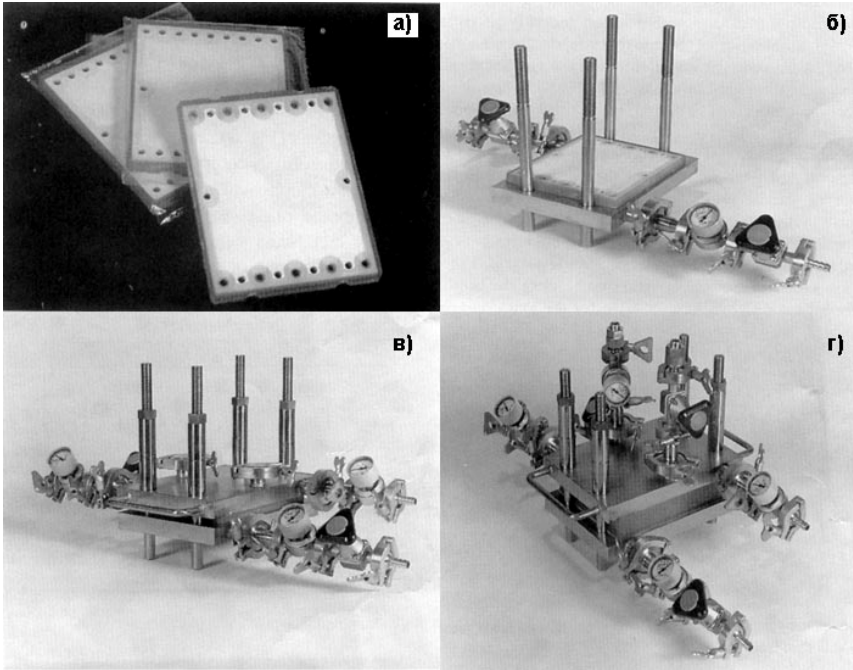


Рис. 19. Мембранный вентиль в процессе сборки.

3.3 Применение селективного мембранного вентиля для разделения газовых смесей

Традиционная конструкция – трёхканальный селективный вентиль использует асимметричные мембраны из ПВТМС или из блоксополимера polydimethylsiloxane/polyphenylsilsesquioxane (PDMS/PPSQ). Первое испытание такой конструкции было проведено на примере управления потоком водорода. Результаты, представленные в Табл. 5, показывают, что поток водорода через сэндвич при малых скоростях движения жидкого носителя увеличивается с увеличением скорости этого движения, однако при высоких скоростях движения жидкости, поток водорода начинает слегка замедляться. Этот факт свидетельствует о том, что общий массоперенос в системе лимитируется сопротивлением жидкой мембраны.

Табл. 2. Экспериментальные результаты по проницаемости водорода через проточный СМВ.

Скорость течения воды, мл/с	Проницаемость водорода см ³ (н.у.)/см ³ (н.у.).см ² .с.смHg
0.1	1.1·10 ⁻⁶
0.5	1.4·10 ⁻⁶
0.6	1.4·10 ⁻⁶
5.0	0.8·10 ⁻⁶

Вторым примером является разделение трехкомпонентной газовой смеси CO₂-CH₄-H₂ с использованием СМВ, работающего в циркуляционном режиме с десорбером. Применяли асимметричные мембраны, изготовленные из ПВТМС, а вода или водные растворы моноэтаноламина различной концентрации служили носителями CO₂. Исходная смесь газов CO₂-CH₄-H имела состав 40% CO₂, 30% CH₄, and 30% H₂.

Табл. 3. Разделение смеси газов CO₂/CH₄/H₂ селективным мембранным вентилем.

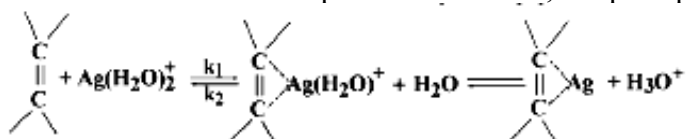
Исходная смесь	Жидкая мембрана	Скорость откачки, см ³ /с	Ретенат	Пермеат	Десорбат
40% CO ₂ , 30% CH ₄ , 30% H ₂	Вода	0.04	75% CH ₄ 20% CO ₂ , 5% H ₂	2% CH ₄ , 7% CO ₂ , 91% H ₂	24% CH ₄ , 75% CO ₂ , 1% H ₂
40% CO ₂ , 30% CH ₄ , 30% H ₂	25% водный раствор МЭА	0.04	94% CH ₄ , 1% CO ₂ , 5% H ₂	1% CH ₄ , 0% CO ₂ , 99% H ₂	

Полученные данные приведены в **Табл. .** Видно, что на выходе из мембранного вентилля концентрация каждого разделенного газа оказалась выше 90%. Рассмотренная выше упрощенная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

4. УСКОРЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ГАЗА ЧЕРЕЗ ТЕКУЩИЕ ЖИДКИЕ МЕМБРАНЫ

До сих пор мы рассматривали жидкости, не вступающие в какие-либо взаимодействия с разделяемыми газами. Между тем, использование активной жидкости, способной вступать в химические реакции с одним из компонентов разделяемой газовой смеси (обратимые или необратимые, 1-го или 2-го порядков) способны привести к увеличению как производительности по целевому газу, так и эффективности разделения смеси.

Примером использования химической реакции для целей переработки газовых смесей является отделение этилена от этана модулем с жидкой текущей мембраной представляющей собой раствор нитрата серебра. Такая жидкость является активным носителем этилена. (Известно, что алкены способны образовывать по двойной связи комплексы с некоторыми металлами, например, серебром и медью). Примерная схема реакции:



Известно, что константа равновесия этой реакции существенно зависит от температуры.

Состав исходной газовой смеси, на которой проводили эксперименты: 77,7% CH₄ и 22,3% C₂H₄. Исходную газовую смесь готовили из промышленных газов. Жидкий подвижный абсорбент подвергали охлаждению до 5° перед входом в абсорбер и нагреванию до 50° перед входом в десорбер. Концентрация AgNO₃ в воде варьировали от 0 (чистая вода) до 31 мас.%. Непрерывную регенерацию раствора AgNO₃ путем прибавления в раствор небольших порций H₂O₂ для поддержания в системе необходимого окислительно-восстановительного потенциала. С этой целью через дозирующее устройство блока регенерации в раствор AgNO₃ периодически добавляли в 5%-й раствор H₂O₂ (0,2 мл/ч). Скорость жидкости изменялась от 0,14 до 0,71; см³/с. Жидкий абсорбент и исходную газовую смесь подавали в систему в режиме противотока.

В ходе газоразделительного эксперимента было показано, что увеличение концентрации AgNO₃ в растворе ведет к увеличению производительности и селективности газоразделения как в абсорбере, так и в десорбере. Увеличение скорости движения жидкости также ведет к росту производительности десорбера по этилену.

Табл. 4. Зависимость факторов разделения смеси CH₄ - C₂H₄ в интегрированном мембрано-абсорбционном устройстве типа селективного мембранного пермабсорбера от концентрации AgNO₃ при скорости жидкости 0,14 см³/с.

Фактор разделения		Концентрация AgNO ₃ , масс. %
Абсорбер $\alpha_1=(\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4)$	Десорбер $\alpha_2=(\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4)$	
7,9	2,2	0
10	3450	12,7
12	>3450	19,4
20	>9000	31

По сравнению с обычной иммобилизованной жидкой мембраной, движущаяся жидкая мембрана обладает большей проницаемостью и стабильностью. Путем уменьшения общего давления приемной фазы, более чем 98 мол% этилена было получено из примерно эквимолярной смеси этилена и этана.

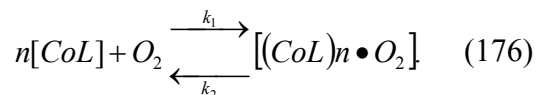
Увеличение температуры в десорбере существенно увеличивает его производительность. Например, при равных температурах в абсорбере и десорбере (25°) производительность десорбера составляла половину от производительности при температуре в десорбере 50° и температуре в абсорбере 5°.

Таким образом, для оптимального режима (селективность и производительность) разделения газовой смеси $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ следует выбирать достаточно высокие концентрации AgNO_3 (30 мас.% и выше) при небольших скоростях движения жидкости (0,5 см³/с).

Подобные методики были успешно применены для отделения многих олефинов от парафинов. Рассмотренная здесь методика подходит для разделения любых смесей, состоящих из насыщенных и ненасыщенных углеводородов (алкены - алканы). Для разделения олефинсодержащих смесей используют воду, водные растворы азотнокислого серебра или хлористой меди, хлористого аммония и соляной кислоты. Эффективность процессов разделения бинарной смеси этан - этилен можно варьировать путем изменения скорости движения жидкого носителя, площади мембраны, концентрации селективного носителя в жидкости, температуры жидкого носителя, газоразделительных свойств полимерной мембраны. Использование ЛЕСТОСИЛа толщиной 2 мкм, водного раствора AgNO_3 концентрацией 26.7 мас.% (температура абсорбера и десорбера 20 и 45° соответственно) при одинаковой площади мембран 0.57 м² и скорости движения жидкости 0.8 мл/с обеспечило производительность по этилену $8.0 \cdot 10^{-4}$ см³/см²·с·см рт.ст.), фактор селективности 93 и чистоту этилена 99.4-об.%. В некоторых режимах фактор селективности достигал 500, но производительность при этом была достаточно низкой.

Выделение этилена и пропилена - важная проблема современной нефтехимии. Ввиду близости молекулярных размеров и других физико-химических свойств разделение смеси олефинов и парафинов представляет собой сложную задачу. Известно, что мембранный абсорбер с текущим раствором нитрата серебра в этиленгликоле использован для отделения высоких (C6 - C10) жидких олефинов от парафинов. Ионы серебра или меди образуют π -комплексы с олефинами, что позволяет использовать их как селективные носители. Применение мембраны из ПДМС толщиной 4 мкм и раствора нитрата серебра в этиленгликоле позволило отделить 1-гексен от н-гексана с фактором селективности 77.

Третьим примером применения СМВ является разделение компонентов воздуха (O_2/N_2) в проточном режиме с десорбером с использованием в качестве жидкой подвижной мембраны растворов комплекса кобальта (II) с 2,2'-дипиридилем (dipy) и дополнительным основанием грамином в воде и ДМФА. Процесс связывания молекулярного кислорода комплексами кобальта (II) в общем виде можно представить уравнением (заряды опущены):



где $n=1$ для моноядерных и $n=2$ для двухядерных комплексов. Использовалась мембрана из политриметилсилилпропина (ПТМСП). Параметры газоразделения для ПТМСП: $S(\text{O}_2)=21,6 \cdot 10^{-3}$; $D(\text{O}_2)=3,58 \cdot 10^{-5}$; $S(\text{N}_2)=2,55 \cdot 10^{-5}$. Обнаружено, что при относительно небольших скоростях движения жидкости в десорбере на выходе из него можно получить обогащенный кислородом поток десорбата. При использовании смеси N_2/O_2 состава 80/20 концентрация кислорода в десорбате при использовании в качестве жидкой подвижной мембраны указанных растворов составила 70%.

Жидкая подвижная мембрана может содержать не только химически активные вещества, но и микробиологические носители, способные вступать во взаимодействия с одним из компонентов разделяемой смеси. Микробиологические носители не только увеличивают производительность по целевому газу и улучшают эффективность его отделения от других компонентов смеси газов, но и трансформировать одно вещество в другое. Так, они могут превращать водород (когда он присутствует, как взрывоопасная примесь в воздухе) в безобидную воду, тритий перевести в полезное органическое меченое соединение и т.п. Можно подобрать бактерии (или водоросли) которые будут превращать вредные газы (например, CO_2) в такие полезные энергоносители, как водород (*процесс, абсолютно недоступный ни одному химику в мире!*) или метан. Причём одновременно будет нарабатываться биомасса (белок), который успешно идёт на корм скоту и является прекрасным удобрением.

И.Н.Бекман (автор этого курса) первый предложил использовать микробиологические водные суспензии в мембранных контакторах различного вида для конверсии одного или нескольких компонентов разделяемой смеси в экологические приемлемые или энерго эффективные продукты (не обязательно газообразные). Интересно отметить, что изменение условий работы устройства (освещение жидкой мембраны с микробами, температура) или введением специальных питательных веществ можно изменить получаемый продукт (один и тоже микроорганизм в разных условиях превращает CO_2 или в H_2 или в CH_4).

Микробиологические конверторы с подвижным носителем можно использовать для трансформации одних газов в другие, для трансформации газов в биомассу, для превращения жидких отходов в газы с их последующей утилизации. Некоторые примеры таких процессов приведены в Табл. 4.

Табл. 5. Примеры процессов микробиологической трансформации газов в мембранных контакторах.

Physiological group of microbes	Mode of gas transformations
Hydrogen bacteria	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2\text{O})_n$ $\text{H}_2 + \text{CO}_2 + (\text{CO}) + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n$
Carboxydobacteria:	
aerobic	$\text{CO} + \text{O}_2 + (\text{H}_2) + (\text{N}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{CH}_2\text{O})_n$
anaerobic	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + (\text{CH}_2\text{O})_n$
Acetogens	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 + (\text{CO}) \rightarrow \text{acetate} + (\text{CH}_2\text{O})_n$
Methanogens	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 + (\text{CO}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_2\text{O})_n$
Chemolithautotrophs	$\text{H}_2\text{S}, \text{S}^0 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + (\text{CH}_2\text{O})_n$
Methanotrophs	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{CH}_2\text{O})_n$

----*

Таким образом, рассмотренное в этой лекции интегрирование в единую систему методов мембранной технологии и абсорбции позволило достигнуть положительного синергизма и создать высокоэффективные газоразделительные устройства. Мембранные контакторы наследуют такие положительные черты мембранных аппаратов, как высокая компактность и гибкость, т.е. перестраиваемость как по сырью, так и по конечному продукту. Традиционные недостатки мембранной технологии (сравнительно низкая селективность и весьма ограниченный набор мембранных материалов) компенсируются высокой селективностью абсорбционных методов и широким набором жидких (активных и пассивных) носителей. В свою очередь мембранная технология устраняет такой существенный недостаток абсорбционного метода, как каплеунос и, следовательно, необходимость очистки газообразного продукта от паров носителя. Важное преимущество мембранного контактора - независимый контроль скоростей движения жидкой и газовой фаз, не достигаемый в обычных абсорбционных колоннах. При этом скорость потока одной из фаз (газа или жидкости) остается постоянной при изменении скорости второй фазы. Существует возможность замены одного жидкого носителя на другой при использовании одной и той же мембраны. Мембранный контактор характеризует необычайно высокая компактность устройства (отношение рабочей поверхности к объему аппарата), доходящая до 10000 см^{-1} , и легкость масштабирования. Применение сплошной мембраны обеспечивает абсолютную микробонепроницаемость системы, что чрезвычайно важно при использовании МК для создания систем жизнеобеспечения, в которых требование стерильности является основным.

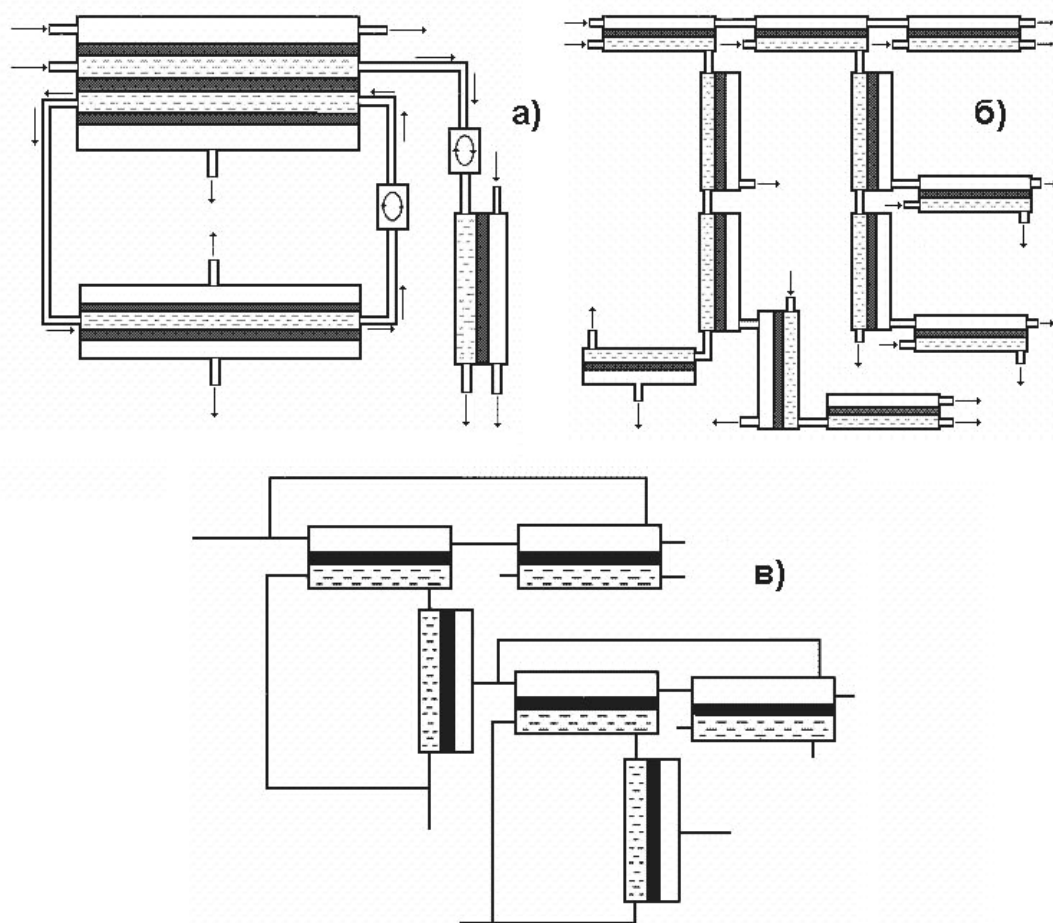


Рис. 20. Примеры каскадирования мембранных контакторов с подвижным жидким носителем.

Синергизм совмещения мембранной и абсорбционной технологий возникает из-за возможности оптимального сочетания газоразделительных свойств материала мембраны и жидкого носителя, из-за возможности эффективного управления процессами массо- и теплопереноса в системе, но главным образом из-за привлечения дополнительной степени свободы - скорости движения жидкого носителя, что позволяет вовлечь в процесс квазистационарного разделения такой кинетический параметр, как коэффициент диффузии газа в материале мембраны. Растворение и диффузию компонентов разделяемой газовой смеси во всех компонентах мембранного контактора можно стимулировать электрическими и магнитными полями или ультразвуком. Мембранные интегральные системы позволяют осуществить массоперенос при температурных, радиационных, химических и механических воздействиях на рабочие элементы системы. При необходимости увеличения эффективности разделения (например, при сепарации стереоизомеров диоксинов) прибегают к созданию каскадов. В случае мембранных контакторов разнообразие построения каскадов достаточно велико, поскольку каскадирование возможно как по газовым линиям, так и по подвижным носителям.

Дальнейшее развитие мембранных интегральных систем будет, по-видимому, связано с созданием гибридных интегрированных мембранных систем, и в частности комбинированных мембранных контакторов. В качестве примера такого устройства можно привести мембранный затвор, в котором все четыре неподвижные мембраны являются различными (гибридность по мембранам), а жидкости в пермеаторе и десорбере также различны (гибридность по носителю). Такие устройства можно применять для разделения многокомпонентных смесей. Примером комбинированного мембранного контактора служит устройство, объединяющее в себе мембранную абсорбцию, мембранную экстракцию и мембранное испарение. Оно предназначено для переработки промышленных сбросов, состоящих из двух жидкостей, в свою очередь содержащих два газа и ионы двух тяжелых металлов. Важные перспективы связаны с созданием мембранных реакторов с компонентами интегрированных мембранных систем, а также тепловых насосов и топливных элементов.