

На правах рукописи

Усачов Владислав Валерьевич

УДК 66.071.6.081

**РАЗДЕЛЕНИЕ АЗОТНО-УГЛЕКИСЛОТНОЙ СМЕСИ  
В ГАЗОЖИДКОСТНЫХ МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ**

Специальность 05.04.03 - Машины и аппараты, процессы холодильной и криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Москва – 2006

Работа выполнена в Московском государственном техническом  
университете имени Н.Э. Баумана

Научный руководитель: кандидат технических наук,  
доцент Глухов С.Д.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Афанасьев В.Н.  
кандидат технических наук,  
с.н.с. Смирнов И.А.

Научный консультант: доктор химических наук,  
профессор Тепляков В.В.

Ведущее предприятие: ОАО НПО «Наука»


Защита диссертации состоится «17» мая 2006 г.  
в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д212.142.16 в  
Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана  
по адресу: 107005, Москва, Лефортовская наб., д.1, корпус факультета  
«Энергомашиностроение».

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью,  
просим выслать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э.  
Баумана.

Автореферат разослан «13» 04 2006 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д212.141.16,  
кандидат технических наук, доцент

 Глухов С.Д.

2006 А  
7872

### Общая характеристика работы

Актуальность темы. Современное развитие мембранного газоразделения связано с разработкой мембранных аппаратов нового поколения, в частности, мембранных контакторов (МК). Одним из ведущих научно-исследовательских центров, активно занимающихся разработкой новых конструкций мембранных контакторов в России, является ИХС им. А.В. Топчиева РАН. Мембранный контактор - это разделительный аппарат, в котором реализуется селективный массоперенос компонентов между движущейся газовой смесью и жидкостью-абсорбентом, разделенными мембраной. Движущей силой процесса в МК является градиент химического потенциала по разные стороны мембраны. Принцип действия основан на сочетании мембранного и абсорбционного разделительных процессов, что позволяет достигать высокой селективности процесса разделения.

Возможны две принципиальные рабочие схемы МК. Первая схема состоит из одного или ряда мембранных модулей, выполняющих функцию абсорбера (рис. 1.а). В данной схеме осуществляется проточная подача абсорбента через МК: жидкий носитель поглощает сорбируемый компонент А, селективно проникающий через мембрану, и удаляется без регенерации. Схема экономически выгодна для избирательного выделения из газовой смеси только одного продукта В<sub>г</sub>.

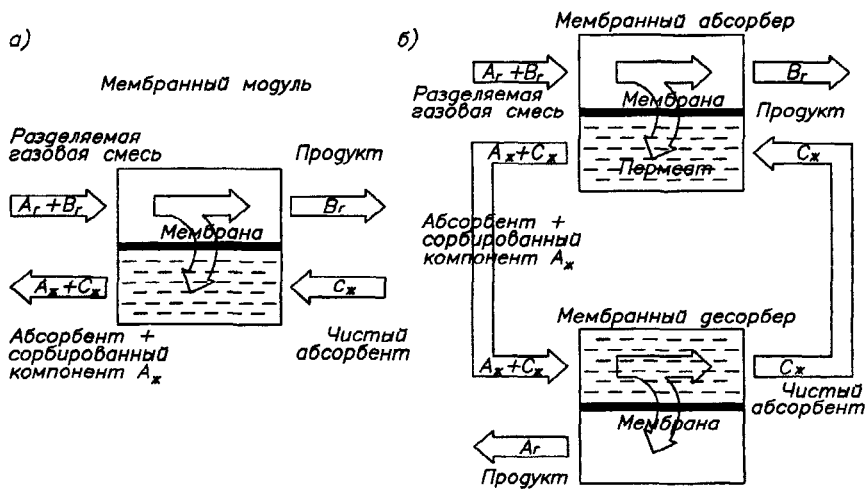


Рис. 1. а) Мембранный контактор (МК); б) МК с рециркуляционной схемой

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.Петербург  
09 30 315

С точки зрения технико-экономических показателей для непрерывного разделения газовой смеси с одновременным одностадийным получением двух чистых продуктов наиболее оправдано применение МК с рециркуляционной схемой, имеющего замкнутый жидкостный контур, обеспечивающий регенерацию абсорбента (рис. 1.6). Принцип действия основан на селективной сорбции жидкостью компонента в первом модуле (мембранном абсорбере) и последующей ее регенерации во втором (мембранном десорбере). Движущей силой процесса десорбции является градиент парциального давления газа, реализуемый методами вакуумной откачки или сдувки инертным газом-носителем. При этом чистый продукт  $V_T$  получают на выходе мембранного абсорбера, а  $A_T$  – на выходе мембранного десорбера. Для повышения эффективности процесса регенерации возможен нагрев жидкости в десорбере.

Мембранные контакторы обладают рядом особенностей по сравнению с классическими адсорбционными газоразделительными установками. Подобно абсорбционным колоннам или адсорберам с движущимся слоем сорбента, МК обеспечивают непрерывность процесса массообмена между средами. Характерным преимуществом МК с рециркуляционной схемой является одновременное получение двух продуктов разделения газовой смеси при неизменном количестве абсорбента. Они надежны, работают в широком диапазоне изменения концентраций, расходов, давлений, обладают малой удельной массой. МК с рециркуляционной схемой, работающий в изотермическом режиме, обладает относительно низким потреблением энергии, так как не требует сжатия газовой смеси и нагрева абсорбента, что делает МК в некоторых случаях конкурентоспособным с традиционными разделительными аппаратами. МК используются при насыщении питьевых напитков углекислотой, озонации сточных вод, удалении углекислого газа и кислорода из потоков питания для электрохимических систем, осушке воздуха и др.

МК представляется перспективным направлением в технологических процессах разделения бинарных газовых смесей, в том числе смеси  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$ . Необходимость получения чистых  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  обусловлена растущим спросом на эти газы в нефтегазовом комплексе, на предприятиях химии, медицины, металлургии, пищевой промышленности и др.

Цель работы. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса массообмена в системе «газ-мембрана-жидкость» при разделении смеси  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  и определение критериальной зависимости для расчета коэффициента массопередачи в МК.

Для достижения данной цели:

1. Проведен анализ существующих конструкций мембранных газоразделительных модулей и их применимости в схемах МК.
2. Выполнено теоретическое исследование процесса массопередачи в МК по изучению влияния расходов абсорбента, газовой смеси, площади

мембраны и организации потоков на эффективность разделения смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  в различных схемах МК.

3. Создан экспериментальный стенд МК с рециркуляционной схемой и проведено экспериментальное исследование процесса массообмена в модулях различной конструкции.

4. Предложена методика проектировочного и поверочного расчетов МК с плоскими мембранами с учетом результатов теоретического и экспериментального исследования процесса разделения.

#### Научная новизна.

- Получены новые результаты экспериментального и теоретического исследований процесса разделения смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  с высокой (5–40 об.%) концентрацией  $\text{CO}_2$  в различных схемах МК с непористыми полимерными мембранами: ПВТМС (поливинилтриметилсилан) и «Лестосил™».

- Предложена критериальная зависимость для определения коэффициента массоотдачи в плоскостном МК при абсорбции  $\text{CO}_2$  водой в процессе разделения смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ .

#### Практическая значимость работы.

- Создана экспериментальная мембранная контакторная установка (МК с рециркуляционной схемой) для разделения  $\text{CO}_2$ -содержащих газовых смесей, исследованы ее характеристики.

- Определен диапазон работы мембранных контакторов с различными схемами, обеспечивающий наибольшую селективность процесса разделения смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ .

- Предложена методика расчета МК для разделения  $\text{CO}_2$ -содержащих газовых смесей.

Апробация работы. Основные положения работы докладывались и обсуждались: на научной сессии МИФИ (Москва, 2004); международном симпозиуме «Ars Separatoria» (Злотый Поток, Польша, 2003, 2004); всероссийской научной конференции «Мембраны» (Клязьма, Россия, 2004); международном симпозиуме «Образование через науку» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2005); на международной конференции «Регтеа» (Поланица Здрой, Польша, 2005), научных семинарах в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН в течение 2002-2005 гг.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано две статьи в научных журналах, а также тезисы докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (102 наименований). Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 45 рисунков.

## Содержание работы

**Во введении** подчеркивается актуальность проблемы, формулируются цель и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность данной работы.

**В первой главе** выполнен анализ публикаций, где рассмотрен принцип действия МК с различными рабочими схемами. Проведен анализ требований, предъявляемых к современным контакторным аппаратам, мембранам и абсорбентам. Сформулированы преимущества и недостатки исследуемого способа разделения и конструкций применяемых модулей по сравнению с существующими газоразделительными аппаратами. Показана перспективность использования МК с рециркуляционной схемой для разделения бинарных газовых смесей с одновременным получением двух продуктов высокой чистоты.

Рассмотрены различные способы математического описания процесса массопереноса в мембранных аппаратах. Анализ методов моделирования массопереноса в системе «газ – мембрана – жидкость» выявил особенности протекающих процессов и задач математического моделирования данных систем. Показано, что на практике расчет процессов массообмена в мембранных аппаратах может производиться с применением теории подобия и критериальных зависимостей, полученных экспериментальным путем. На основании анализа литературных данных были сформулированы задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена вопросам теоретического исследования процесса массопереноса в МК с различными схемами на примере разделения смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  с диапазоном концентрации  $\text{CO}_2$  в смеси 5–40 об.%. Использована тройная аналогия процессов гидродинамического сопротивления, теплообмена и массообмена, позволяющая применить математический аппарат, разработанный при исследовании теплообменных аппаратов, к процессу массопереноса в МК.

Расчетная схема элемента проточной части плоскорамного МК, как система «газ-мембрана-жидкость», приведена на рис. 2,

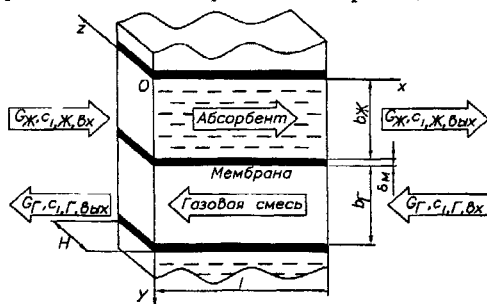


Рис. 2. Расчетная схема элемента МК

где  $b_{ж}$  - высота жидкостного канала мембранного модуля;  $b_{г}$  - высота газового канала;  $l$  - длина канала;  $H$  - ширина канала;  $\delta_m$  - толщина селективного слоя мембраны;  $c_{i,г,ex}$  - концентрация  $i$ -го компонента в газовой смеси на входе в модуль;  $c_{i,г,вых}$  - концентрация в газовой смеси на выходе;  $c_{i,ж,ex}$  - равновесная концентрация в жидкости на входе;  $c_{i,ж,вых}$  - равновесная концентрация в жидкости на выходе;  $G_{г}$  - расход газовой смеси;  $G_{ж}$  - расход жидкости;

При расчетах приняты следующие основные допущения:

- стационарный процесс массопереноса через мембрану состоит из следующих стадий: адсорбции компонента газовой смеси на поверхности мембраны, диффузии компонента через материал мембраны, десорбция в жидкость, растворение и диффузия в жидкости;

- проницаемость мембраны по извлекаемому компоненту не является лимитирующим параметром процесса массопереноса в МК;

- компоненты газовой смеси диффундируют в жидкости независимо друг от друга и не взаимодействуют;

- диффузия компонентов в мембране происходит по закону Фика с постоянными коэффициентами диффузии; сорбция компонента мембраной матрицей подчиняется закону Генри;

- изменение расхода жидкости вследствие растворения в ней компонента газовой смеси пренебрежимо мало.

Поскольку конструкция и направления потоков в МК близки к теплообменному аппарату, для оценки выходной концентрации  $CO_2$  в газовой смеси использовалось решение для нахождения конечных температур носителей и распределения температуры по длине канала вдоль поверхности теплообменника, предложенное в работах X Хаузена, М. Якоба и др. Согласно уравнению массопередачи в элементе МК через поверхность мембраны  $dF_m$  в единицу времени передается следующее количество  $i$ -го вещества:

$$dj_{m,i} = \beta_i dF_m \Delta c_i = \beta_i dF_m (c_{i,г} - c_{i,ж}^*) \quad (1)$$

где  $F_m$  - площадь мембраны;  $\beta_i$  - коэффициент массопередачи  $i$ -го компонента в системе «газ-мембрана-жидкость». После интегрирования уравнения (1) по длине и ряда преобразований получено следующее соотношение для определения концентрации  $i$ -го компонента газовой смеси на выходе мембранного абсорбера при противотоке:

$$c_{i,г,вых} = c_{i,г,ex} - (c_{i,г,ex} - c_{i,ж,ex}^*) \frac{1 - e^{\left(\frac{1}{G_A} - \frac{1}{G_I}\right) \beta_i F_m}}{1 - \frac{G_{г}}{G_{ж}} e^{\left(\frac{1}{G_{ж}} - \frac{1}{G_I}\right) \beta_i F_m}} \quad (2)$$

Изменение концентрации компонента в жидкости в мембранном абсорбере определяется по зависимости (3):

$$c_{i, ж вых} = c_{i, г вх} - (c_{i, г вх} - c_{i, ж вх}) \frac{1 - \frac{G_g}{G_j}}{1 - \frac{G_g}{G_j} \exp\left[\left(\frac{1}{G_g} - \frac{1}{G_j}\right) \beta_i F_m\right]} \quad (3)$$

Уравнение (2) получено для неизменных расходов газовой смеси и жидкости. В случае значительного изменения величины  $G_g$  в процессе разделения по длине канала используется метод конечных разностей.

Величина коэффициента массопередачи  $i$ -го компонента системы «газ-мембрана-жидкость» определяется не только мембраной, но и сопротивлениями газового и жидкостного каналов:

$$\frac{1}{\beta_i} = \frac{1}{\beta_{i,г}} + \frac{\delta_m}{P_{i,м} K_{i,м}} + \frac{1}{\beta_{i,ж}} \quad (4)$$

где  $\beta_i$  – коэффициент массопередачи системы «газ-мембрана-жидкость»,  $\beta_{i,г}$  – коэффициент массоотдачи газового канала;  $\beta_{i,ж}$  – коэффициент массоотдачи жидкостного канала;  $P_{i,м}$  – коэффициент проницаемости мембраны;  $K_{i,м}$  – константа фазового равновесия  $i$ -го компонента для мембраны (константа Генри).

На основании численного анализа показано, что при разделении смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  в МК с высокопроницаемыми полимерными мембранами сопротивления массопередаче мембраны и газового слоя пренебрежимо малы по сравнению с сопротивлением в жидкости. Тогда общий коэффициент массопередачи лимитируется ограниченной скоростью диффузии  $\text{CO}_2$  в абсорбенте и  $\beta_i \approx \beta_{i,ж}$ . Коэффициент массоотдачи  $\beta_{i,ж}$  существенно зависит от скорости течения  $\omega_j$  и коэффициента диффузии  $D_{i,ж}$ , что дает возможность для его увеличения. Коэффициент массоотдачи в жидкости может быть определен с помощью критерия Шервуда, характеризующего массопередачу в однофазном потоке:

$$Sh = \frac{\beta_{i,ж} d_h}{D_{i,ж}} = C Re^a Sc^b \quad (5)$$

где  $Re = \frac{\omega_j d_h}{\nu_j} = \frac{2\omega_j b_{ж} H}{\nu_j (b_{ж} + H)}$  – критерий Рейнольдса;  $d_h$  – гидравлический

диаметр;  $Sc = \frac{\nu_j}{D_{i,ж}}$  – критерий Шмидта;  $\nu_j$  – кинематическая вязкость жидкости;  $C$  – численный коэффициент,  $a$ ,  $b$  – показатели степени.

При исследовании процесса разделения в МК введены следующие безразмерные параметры и величины:

$$\bar{x} = \frac{x}{l}, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1 \text{ - безразмерная продольная координата;}$$



$$\bar{c}_{i,\Gamma} = \frac{c_{i,\Gamma}}{c_{i,1\text{ex}}}; \quad 0 \leq \bar{c}_{i,\Gamma} \leq 1 - \text{безразмерная концентрация в газовой смеси};$$

$$\bar{c}_{i,\kappa} = \frac{c_{i,\kappa}^* K_i}{c_{i,\Gamma,\text{ex}} P_\Gamma}; \quad 0 \leq \bar{c}_{i,\kappa} \leq 1 - \text{безразмерная концентрация в абсорбенте};$$

где  $P_\Gamma$  - давление газовой фазы;  $K_i$  - константа Генри  $i$ -го компонента в жидкости.

$$Pe_{i,\kappa} = \frac{\omega_{\kappa} b_{\kappa}^2}{4lD_{i,\kappa}}; \quad 0 \leq Pe_{i,\kappa} \leq \infty - \text{диффузионный критерий Пекле в}$$

жидкости, характеризующий отношение конвективного потока компонента вдоль канала к диффузионному потоку поперек канала.

$$\alpha^*_{N_2} = \frac{\frac{c_{\lambda 2,\Gamma,\text{вых}}}{c_{CO_2,\Gamma,\text{вых}}} - \frac{c_{\lambda 2,\Gamma,\text{вх}}}{c_{CO_2,\Gamma,\text{вх}}}}{c_{CO_2,\Gamma,\text{вх}}} - \text{фактор разделения МК для смеси } CO_2-N_2$$

Теоретическое распределение относительной концентрации  $CO_2$  в газовой смеси по длине канала плоскостранного МК при противотоке приведено на рис. 3. В расчете использованы результаты эксперимента на плоскостранном МК. Показано, что при расходах газовой смеси ( $Re_\Gamma \leq 4$ ) степень отбора  $CO_2$  из потока приближается к максимальному значению, при котором происходит практически полное извлечение  $CO_2$  из газовой смеси. Рабочий режим МК, при котором задействована вся площадь мембраны, соответствует  $Re_\Gamma = 3,7$ .

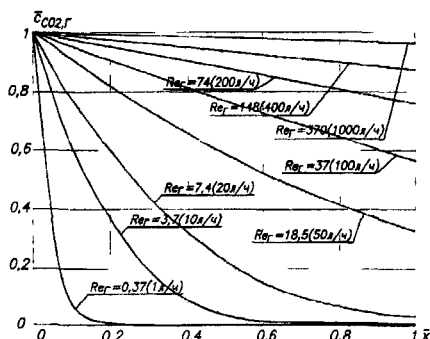


Рис. 3. Распределение относительной концентрации  $CO_2$  в газовой смеси по длине канала плоскостранного МК ( $G_{H_2O} = 100$  л/ч,  $F_{ПВТМС} = 0,1$  м<sup>2</sup>)

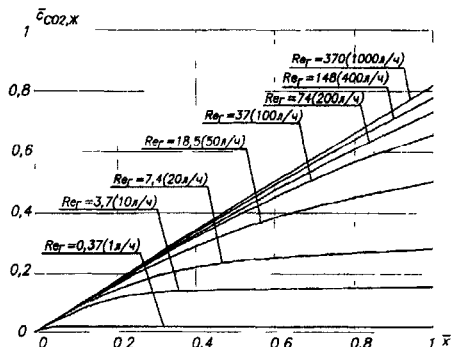


Рис. 4. Распределение относительной концентрации  $CO_2$  в жидкости по длине канала плоскостранного МК

На рис. 4 представлено распределение относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в жидкости по длине канала в плоскостороннем мембранном аппарате. Равновесная концентрация в жидкости с парциальным давлением  $\text{CO}_2$  в смеси  $p_{\text{CO}_2}=0,4$  атм. составляет  $c_{\text{CO}_2,ж}=0,067$  моль/л. Показано, что абсорбент быстро насыщается  $\text{CO}_2$  во входных сечениях аппарата, а далее концентрация по длине канала изменяется слабо.

Максимальное извлечение компонента из газовой смеси достижимо при максимальной степени насыщения жидкости, поэтому при высокой селективности растворимостей компонентов газовой смеси в жидкости целесообразно выбирать режимы, в которых перенос сорбированного компонента к выходу модуля проходит практически полностью. Данное условие необходимо при организации МК с рециркуляционной схемой, поскольку повышение степени насыщения абсорбента в мембранном абсорбере и улучшение его регенерации в десорбере повышает эффективность процесса разделения. На практике ограниченная проницаемость мембраны и ограниченная диффузия компонента в жидкости приводят к неравномерному насыщению жидкости по длине канала и, как следствие, неполному ее насыщению на выходе из модуля. Замечено, что при  $Re_{ж} < 0,01$  достигается практически полное насыщение жидкости:  $\bar{c}_{i,ж}=1$ . Существует несколько путей уменьшения  $Re_{ж}$  при постоянной температуре, например, уменьшение расхода жидкости и уменьшение высоты жидкостного канала. На рис. 5. представлена зависимость относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси на выходе МК от концентрации  $\text{CO}_2$  в жидкости при различных  $Re_{ж}$ .

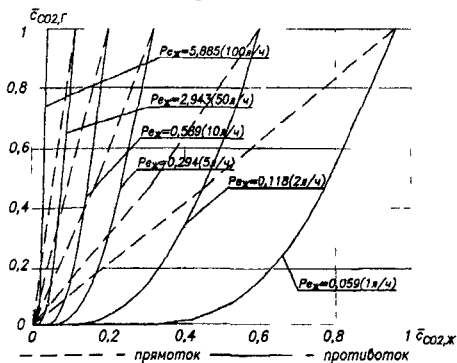


Рис. 5. Зависимость относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси на выходе МК от концентрации  $\text{CO}_2$  в абсорбенте  
( $G_{ж}=100$  л/ч,  $F_{\text{ПВТМС}}=0,1$  м<sup>2</sup>)

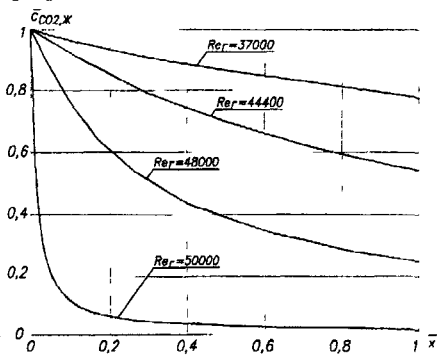


Рис. 6. Распределение относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в жидкости по длине канала мембранного десорбера при противотоке  
( $G_{ж}=100$  л/ч,  $F_{\text{ПВТМС}}=0,1$  м<sup>2</sup>)

Графики построены при постоянных  $Re_{ж}$  и различных расходах газовой смеси. Из рис. 5 следует, что в противоточном модуле реализуется режим, в котором при относительно высокой степени насыщения жидкости происходит практически полная очистка газовой смеси. Режимом работы мембранного абсорбера в МК с рециркуляционной схемой является область максимального насыщения жидкости при противоходе.

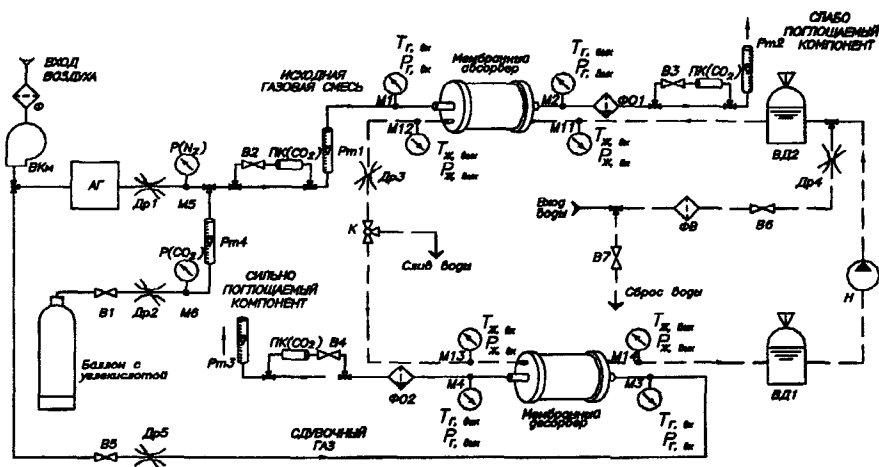
Одним из возможных способов десорбции компонента из жидкости является сдувка инертным газом-носителем. На рис. 6 представлено распределение концентрации  $CO_2$  в канале мембранного десорбера в МК с рециркуляционной схемой при различных расходах газа-носителя. Показано, что существенное изменение степени очистки жидкости происходит в узком диапазоне изменения расходов сдувочного газа. Рассчитано, что для полной регенерации воды с  $c_{CO_2,ж,вх}=5$  моль/ $m^3$  в десорбере с площадью  $F_{пвмс}=0,1$   $m^2$  требуется расход воздуха  $G_{г,д}=135$   $m^3/ч$ .

Показано, что целью снижения себестоимости МК с рециркуляционной схемой для мембранного абсорбера и десорбера целесообразно применять модули одинаковой конструкции с равной площадью мембраны. Исследования показали, что при одинаковых абсорбционном и десорбционном модулях для каждого расхода смеси  $CO_2-N_2$  существует расход жидкости, при котором достигается максимальное извлечение  $CO_2$  и выделение  $N_2$ . Это объясняется тем, что при малых расходах жидкости  $Re_{ж}<5$  достигается ее максимальное насыщение  $CO_2$  в абсорбере и полная регенерация в десорбере. Найдено, что при малых расходах смеси  $CO_2-N_2$  возможно добиться практически полного извлечения  $CO_2$ . В результате проведенных расчетов показана возможность получения высокого фактора разделения данной смеси в МК с рециркуляционной схемой в изотермическом режиме ( $\alpha_{N_2}^*>40$ ), который не может быть реализован в стандартных газоразделительных мембранных аппаратах без повышения давления газовой смеси или нагрева абсорбента.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию параметров процесса массообмена в МК и подтверждению адекватности предложенной математической модели. В главе приведено описание экспериментального стенда, методика проведения эксперимента, оценка погрешности измерений, результаты экспериментов и их анализ. Проведено экспериментальное исследование процесса разделения смеси  $CO_2-N_2$  в МК четырех различных конструкций: дискового, рулонного и двух плоскосторонних. Исследованы гидравлические характеристики модулей, фактор разделения аппаратов, оценена возможность их применения в МК с рециркуляционной схемой. Выполнена проверка основных допущений и алгоритма расчета МК.

Функционально экспериментальный стенд представляет собой МК с рециркуляционной схемой и возможностью подключения мембранных модулей различной конструкции с целью изучения их разделительных характеристик. Стенд состоит из трех основных блоков: блока подготовки газовой смеси, мембранного контакторного блока и измерительной части.

Принципиальная схема экспериментального стенда представлена на рис. 7. Блок подготовки газовой смеси предназначен для создания, поддержания и подачи стабильного состава смеси  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  в исследуемую мембранную систему с расходами до 300 л/ч. Мембранный контакторный блок подлежит давлению, расход, температура и состав газовой смеси, а также расход и температура жидкого абсорбента.



*ВКм* – компрессор воздушный; *Н* – насос жидкостной; *АГ* – азотный генератор; *Pm1...Pm4* – ротаметры; *ВД1, ВД2* – демпферы водяные; *Ф* – фильтр воздушный; *ФВ* – фильтр водяной; *К* – кран трехходовой; *M1...M6* – манометры газовые; *M11...M14* – манометры жидкостные; *Др1...Др5* – дроссельные вентили; *В1...В7* – вентили запорные; *ФО1, ФО2* – фильтры-осушители; *ПК(CO<sub>2</sub>)* – датчики концентрации  $\text{CO}_2$

Рис. 7. Принципиальная схема экспериментального стенда

Общий вид исследуемого дискового модуля типа «Мост», в котором используются мембраны на базе пористой никелевой подложки, покрытой слоем полимера ПДМС (полидиметилсилоксан), показан на рис. 8. Данный полимер обладает высокими параметрами газопроницаемости и хорошими

пленкообразующими свойствами ( $Q_{CO_2}=100\text{л/м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{атм.}$ ,  $Q_{N_2}=9\text{л/м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{атм.}$ ,  $\alpha_{CO_2/N_2}=11$ ).

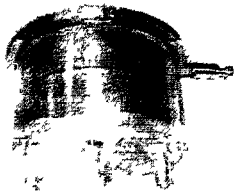


Рис. 8. Дискový мембранный модуль

Дискový мембранный модуль предназначен для обработки жидкостей и применяется в медицине для насыщения крови  $O_2$  и удаления из нее  $CO_2$ . Несмотря на малую высоту канала ( $b_1=50$  мкм) газовая фаза модуля не оказывает существенного сопротивления массообмену. Испытания показали, что проницаемость мембраны не ограничивает массообмен при разделении смеси  $CO_2-N_2$ , а основное сопротивление массопередаче определяется процессом диффузии  $CO_2$  в жидкости, что подтвердило сделанные ранее допущения при теоретических расчетах.

Зависимость относительной концентрации  $CO_2$  в газовой смеси от расхода жидкости для дискového МК представлена на рис. 9. Испытания показали, что при расходах абсорбента  $Re_{ж} < 700$  абсолютная концентрация  $CO_2$  в газовой смеси на выходе МК меняется незначительно и эффективного разделения в модуле не происходит. На рис. 10 показана зависимость фактора разделения дискového МК от расхода абсорбента. Показано, что фактор разделения модуля слабо зависит от расхода абсорбента. Найдено, что модуль не может быть рекомендован к использованию в МК с рециркуляционной схемой, так как не обеспечивает требуемого фактора разделения при  $Re_{ж} < 100$ .

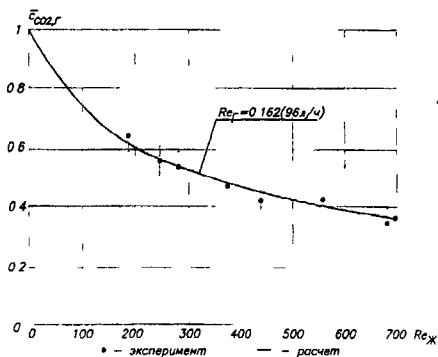


Рис. 9. Зависимость относительной концентрации  $CO_2$  в газовой смеси на выходе от расхода абсорбента в дискovém МК ( $c_{CO_2, г. вх} = 7$  об.%,  $F_{пдмс} = 2,9 \text{ м}^2$ )

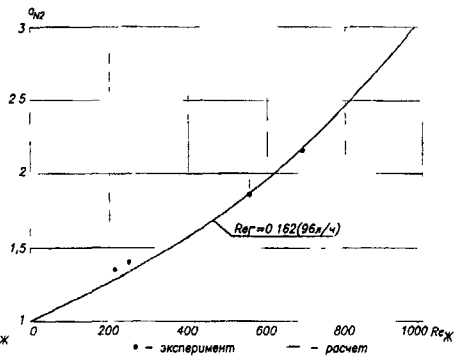


Рис. 10. Зависимость фактора разделения от расхода абсорбента в дискovém МК ( $c_{CO_2, г. вх} = 7$  об.%,  $F_{пдмс} = 2,9 \text{ м}^2$ )

В дисковом модуле реализуется перекрестный режим течения: траектория течения газа внутри дисков близка к окружным линиям, в то время как потоки жидкости направлены радиально, что требует введения поправок, аналогичных при расчете перекрестноточных теплообменников. Экспериментальное значение удельной производительности модуля при  $\bar{c}_{CO_2} = 0,6$  и  $G_f/G_{ж} = 1,2$  составляет  $q_{CO_2,д} = 0,93$  л/ч\*м<sup>2</sup>. Установлено, что при малых концентрациях удаляемого из смеси компонента математическая модель адекватна и может быть использована для расчета и проектирования дисковых МК при введении в расчетные формулы коэффициента массоотдачи  $\beta_{i,ж}$  из критериальной зависимости, полученной в эксперименте:

$$Sh = 0,08 Re^{0,875} Sc^{0,25} \quad (6)$$

Второй тип испытывавшихся мембранных модулей - рулонный модуль, внешний вид которого показан на рис. 11. Модуль комплектуется непористой мембраной «Лестосил™» на основе ПДМС. Данный газоразделительный модуль применяется с целью обогащения воздуха кислородом и получения технического азота из воздуха. Экспериментально установлено, что при аналогичных показателях степени очистки и отношении расходов газа и жидкости удельная производительность плоскорулонного МК при разделении смеси CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> составляет  $q_{CO_2,р} = 2,2$  л/ч\*м<sup>2</sup>.



Рис. 11. Рулонный мембранный модуль

Зависимость относительной концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси на выходе МК от расхода жидкости для рулонного модуля представлена на рис. 12.

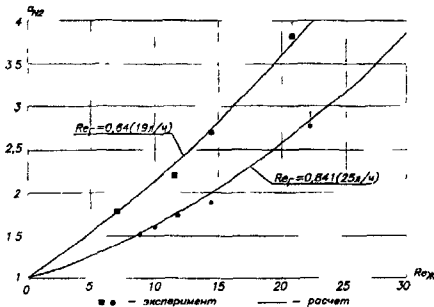


Рис. 12. Зависимость относительной концентрации CO<sub>2</sub> в газовой смеси на выходе рулонного МК от расхода абсорбента

$$(c_{CO_2} \Gamma_{ст} = 32 \text{ об.}\%, F_{\text{Лестосил}} = 1,1 \text{ м}^2)$$

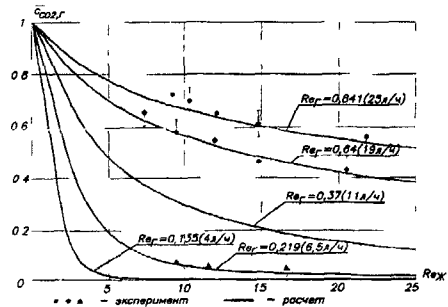


Рис. 13. Зависимость фактора разделения от расхода абсорбента в рулонном МК

Зависимость фактора разделения от расхода жидкости в рулонном МК представлена на рис. 13. Аппарат имеет организацию потоков, близкую к противоточной, что принималось в расчетах. Найдено, что экспериментальные точки находятся в соответствии с теоретическими кривыми при использовании критериальной зависимости (6). Установлено, что вследствие относительно большой высоты жидкостных каналов модуль не может быть использован в МК с рециркуляционной схемой, хотя может эффективно применяться для разделения газовых смесей при  $G_T/G_{Ж} > 100$ .

По результатам анализа испытаний дискового и рулонного модулей для МК был разработан и изготовлен мембранный модуль новой конструкции – плоскорулонный. Внешний вид плоскорулонного аппарата с ассиметричной непористой полимерной мембраной ПВТМС ( $Q_{CO_2} = 1600 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.}$ ,  $Q_{N_2} = 120 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм.}$ ,  $\alpha_{CO_2/N_2} = 13$ ) показан на рис. 14.

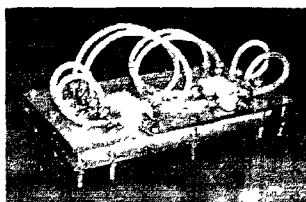


Рис. 14. Плоскорулонный мембранный модуль

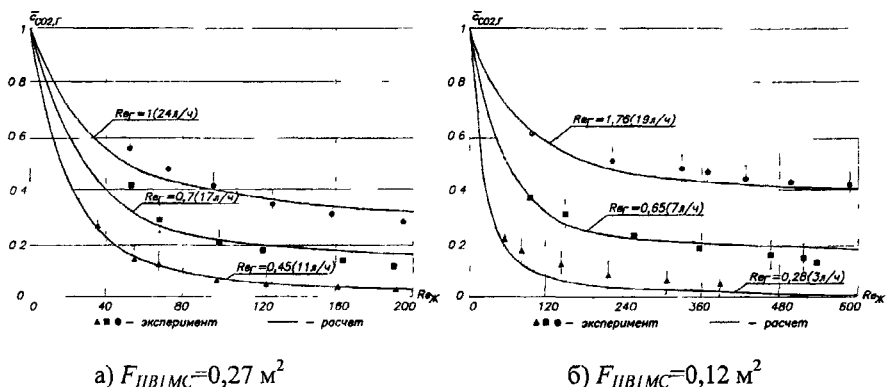
Набор плоских прямоугольных мембранных элементов собирается в «кассету» и закрепляется между двумя фланцевыми металлическими держателями, на которых смонтированы входные и выходные газовые и жидкостные коллекторы. Изготовлены и испытаны два плоскорулонных МК с площадью мембраны  $F_{ПВТМС} = 0,27 \text{ м}^2$  и  $F_{ПВТМС} = 0,12 \text{ м}^2$  ( $b_{Ж} = 100 \text{ мкм}$ ,  $b_T = 100 \text{ мкм}$ ).

Для новых мембранных модулей с плоской геометрией экспериментально получена следующая критериальная зависимость для определения коэффициента массопередачи:

$$Sh = 1,19 Re^{0,33} Sc^{0,33} \left( \frac{d_h}{l} \right)^{0,33} \quad (7)$$

Выражения (6) и (7) по структуре аналогичны (5) и отличаются численным коэффициентом, показателями степени и симплексом геометрического подобия. Данная критериальная зависимость позволяет рассчитывать коэффициент массоотдачи в канале плоскорулонного МК с ламинарным течением жидкости. Уравнение (7) применимо для потоков жидкости с  $Re_{Ж} < 500$  и расходов газовых смесей в диапазоне  $0 < G_T < 50 \text{ л/ч}$  ( $Re_T < 50$ ). На основании результатов экспериментов показано, что полученные зависимости изменения концентрации от расхода абсорбента близки к расчетным. Разница между расчетными и экспериментально полученными характеристиками не превышает 10%, что говорит о возможности использования уравнений (6) и (7) для расчета и проектирования мембранных разделительных аппаратов.

Зависимости относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси на выходе из МК от расхода абсорбента в противоточных плоскокамерных модулях с различной площадью мембраны представлены на рис. 15. Конструкция модуля позволяет реализовать высокую степень разделения газовой смеси, характерную для режима противотока. Показано, что увеличение площади поверхности мембраны в модуле позволяет достигать более высокой степени извлечения  $\text{CO}_2$  из смеси, что подтверждается экспериментально.



а)  $F_{ПВМС}=0,27 \text{ м}^2$

б)  $F_{ПВМС}=0,12 \text{ м}^2$

Рис. 15. Зависимость относительной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси на выходе плоскокамерного МК от расхода абсорбента ( $c_{\text{CO}_2, \Gamma_{\text{вх}}} = 43 \text{ об.}\%$ )

Показано, что с увеличением расхода абсорбента степень отбора  $\text{CO}_2$  из газовой смеси возрастает, что повышает чистоту продукта. Испытанные МК эффективны для газоразделения смесей при отношении расходов газа и жидкости  $G_{\text{ж}}/G_{\Gamma} = 10 \div 20$ . Удельная производительность плоскокамерного модуля при противотоке, определенная в эксперименте при  $\bar{c}_{\text{CO}_2, \Gamma} = 0,6$  и  $G_{\Gamma}/G_{\text{ж}} = 1,2$ , составляет  $q_{\text{CO}_2, \Pi} = 10,3 \text{ л/ч} \cdot \text{м}^2$ .

Зависимость фактора разделения от расхода абсорбента в плоскокамерном МК с  $F_{ПВМС} = 0,27 \text{ м}^2$  представлена на рис. 16. Найдено, что обеспечиваемый при данных расходах абсорбента и газовой смеси фактор разделения разработанной аппарата делает его успешно применимым в МК с рециркуляционной схемой, когда на выходе мембранного абсорбера получают  $\text{N}_2$  с высокой степенью очистки, а на выходе из десорбера –  $\text{CO}_2$ .



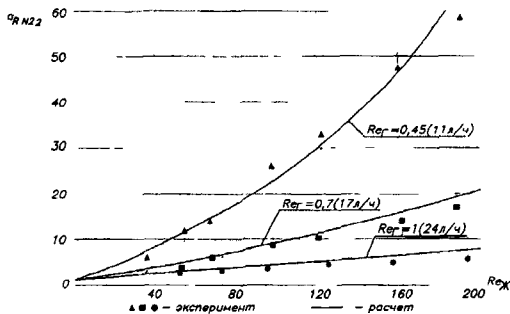


Рис. 17. Зависимость фактора разделения от расхода абсорбента в плоскорамном МК ( $c_{CO_2} \Gamma_{ex}=43$  об.%,  $F_{ПВТМС}=0,27$  м<sup>2</sup>)

Предложенная по тепло- массообменной аналогии расчетная модель позволяет выполнять расчет МК для двух задач:

1. Проектировочный расчет, когда заданы расход, состав разделяемой газовой смеси и конечного продукта и требуется получить размеры аппарата. По заданным концентрациям и расходам газовой смеси и жидкости определяют количество сорбируемого компонента. Рассчитываются коэффициент массопередачи, площадь мембраны и габариты аппарата.

2. Поверочный расчет, когда заданы габариты аппарата, тип мембраны и требуется определить, обеспечивает ли данный аппарат получение продукта требуемой концентрации при заданных расходах газовой смеси и абсорбента. По заданным скоростям и площади мембраны определяют коэффициенты массоотдачи сред и концентрации компонентов на выходе МК. Устанавливается соответствие аппарата поставленной задаче разделения.

### Результаты и выводы

1. В результате теоретического и экспериментального исследования установлено, что для разделения  $CO_2$ -содержащих газовых смесей с использованием физических абсорбентов в системе «газ-мембрана-жидкость» ограниченная проницаемость непористой мембраны не оказывает существенного влияния на массообмен. Лимитирующим фактором процесса разделения в МК является ограниченная скорость диффузии  $CO_2$  в абсорбенте.

2. Для мембранных контакторов с плоской геометрией экспериментально получены новые критериальные зависимости для определения коэффициента массоотдачи при абсорбции. Для плоскорамного мембранного модуля при  $Re_{ж} < 500$

$$Sh = 1,19Re^{0,33}Sc^{0,33}\left(\frac{d_h}{l}\right)^{0,33}.$$

3. Зависимость критерия Шервуда от чисел Рейнольдса и Шмидта для рулонного и дискового мембранных модулей при  $Re_{ж} < 500$  имеет вид:  
 $Sh = 0,08Re^{0,875}Sc^{0,25}$

4. С целью снижения стоимости МК с рециркуляционной схемой обоснована возможность использования равной площади мембраны при одинаковой конструкции мембранного абсорбера и десорбера. Например, для разделения 100 л/ч смеси  $CO_2-N_2$  с  $c_{CO_2}^{г_{вх}} = 40$  об.% до  $c_{CO_2}^{г_{вых}} = 0,1$  об.% в плоскорулонном МК требуется  $F_{ПВТМС} = 2$  м<sup>2</sup> при  $Re_{ж} = 10$ .

5. По данным эксперимента предложена инженерная методика расчета газоразделительного мембранного аппарата с плоскими мембранами, позволяющая выполнять проектировочный и поверочный расчет МК для разделения бинарных  $CO_2$ -содержащих газовых смесей различного назначения.

### Основные публикации по теме диссертации

1. Экспериментальное изучение мембранной контакторной системы для осушения газов / В.В. Усачов, С.Д. Глухов, В.В. Тепляков и др. // Вестник МГТУ. Машиностроение - 2005. Спец. выпуск. - С. 196-204.

2. Experimental study of the membrane contactor systems for gas dehumidification / V.V. Usachov, A.Y. Okunev, V.V. Teplyakov, S.D. Glukhov et al. // Ars Separatoria Acta. - 2003. -№2. Р. 36-47.

3. Применение мембранных контакторных систем для разделения биогаза и осушки воздуха / В.В. Усачов, С.Д. Глухов, В.В. Тепляков и др. // Мембраны-2004: тезисы докл. Всерос. конф. – Москва, 2004. - С. 210.

4. Мембранные контакторные и гибридные системы для газоразделения / А.Ю. Окунев, В.В. Тепляков, В.В. Усачов и др. // Мембраны-2004: тезисы докл. Всерос. конф. – Москва, 2004. - С. 209.

5. Nonporous membrane application for contactor air drying / V.V. Teplyakov, A.Y. Okunev, V.V. Usachov et al. // Euromembrane-2004: Book of Abstracts. -Hamburg, 2004. - P. 190.

6. Gas/vapor separation contactors based on non-porous membranes: experience and application potential / V.V. Teplyakov, N.I. Laguntsov, V.V. Usachov et al. // Euromembrane-2004: Book of Abstracts. -Hamburg, 2004. – P. 189.

7. Membrane contactor air conditioning system: potential and prospects / V.V. Usachov, A.Y. Okunev, N.I. Laguntsov, V.V. Teplyakov // Permea-2005: Book of Abstracts. –Polanica Zdroj (Poland), 2005. - P. 139.

8. Контактронная мембранная установка для разделения газовых смесей / С.Д. Глухов, В.В. Усачов, А.А. Жердев и др. // Образование через науку: тезисы докл. межд. симп. – Москва (МГТУ), 2005. - С. 487.

Подписано к печати 10.04.06 г. Заказ №158 Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз.  
Типография МГУ им. Н.Э. Баумана

2006A  
7872

**P - 7872**