


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И КОМПЬЮТЕРНЫХ НАУК
Кафедра фундаментальной математики и механики

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Заведующий кафедрой

 к.ф.-м.н.

А. П. Девятков

27.06 2022 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистерская диссертация

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ С СЕЛЕКТИВНЫМИ
МЕМБРАНАМИ**

01.04.01.Математика

Магистерская программа «Вычислительная механика»

Выполнила работу

студентка 2 курса

очной формы обучения

Научный руководитель

к. ф.-м. н., доцент

Консультант

к. ф.-м. н., инженер 2 категории,

Тюменский государственный

университет

Рецензент


Старший научный сотрудник,

ООО "Газпром ВНИИГАЗ"

 Анисимова Мария Александровна

 Шевелёв Александр Павлович

 Гильманов Александр Янович

 Кряжев Всеволод Александрович

Тюмень
2022

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ.....	5
1.1. МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ	5
1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАН	10
1.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	15
ГЛАВА 2. ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ГАЗОВ В СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАНАХ.....	17
2.1. СТАТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ РАБОТЫ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН	17
2.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ РАБОТЫ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН	21
ГЛАВА 3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	25
3.1. РАСЧЕТ ПРОНИЦАЕМОСТИ И КОЛИЧЕСТВА ВОЛОКОН В МЕМБРАНЕ	25
3.1.1. ПРОНИЦАЕМОСТЬ.....	26
3.1.2. КОЛИЧЕСТВО ВОЛОКОН	28
3.2. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩАЯ ПРОЦЕСС ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ.....	29
3.3. ОБЕЗРАЗМЕРИВАНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ.....	36
3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛЕНИЯ С ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ	38
3.5. ПРИВЕДЕНИЕ НЕОБХОДИМЫХ НАЧАЛЬНЫХ И ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ	41
3.6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ.....	48
3.7. АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ.....	51
ВЫВОДЫ.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ	62

ВВЕДЕНИЕ

Основным топливно-энергетическим комплексом Российской Федерации, занимая одно из ведущих мест в мире по добыче, всегда являлся и является по сей день углеводородный ресурс. В особенности, Тюменская область базируется на развитии и поддержании постоянной добычи во многих близлежащих регионах севера. Поэтому получение чистого газа играет немаловажную роль для нашей страны. Существует немалое количество установок, используемых для получения чистого газа из смеси газов с чистотой 70-80%, а то и больше. Большинство таких установок являются энергозатратными и дорогостоящими, чем создают сложность многим компаниям в их приобретении и дальнейшей эксплуатации. Для этого необходимы такие установки, с помощью которых можно получить на выходе газ с чистотой, приближенной к 90-95%, а также не требующие больших материальных затрат. Одной из таких установок является селективная мембрана, работающая по принципу процесса фильтрации. Мембранная технология обладает огромным потенциалом, благодаря разработке новых методов ее использования за XX и XXI век были достигнуты большие промышленные и рыночные достижения. Она предназначена для компонентного газоразделения с эффективностью свыше 70-80%. Однако для такой установки с селективными мембранами необходима правильная подборка математической модели, глубже описывающая весь процесс в динамике, учитывая условия внутри мембраны и снаружи мембраны.

- Актуальность: потребность в введении технологий газоразделения, гарантирующих чистоту газа свыше 90% при сравнительно недорогой технике использования.
- Практическая значимость: природные газы, такие как азот и кислород, являются часто потребляемыми газами во многих отраслях промышленности, из-за чего их ценность в чистом виде растет.

• Цель работы: вычислить технологические параметры селективной мембраны, обеспечивающие наибольшую степень очистки газа на выходе.

Поэтому были поставлены следующие задачи:

1) Получить систему уравнений, которая будет детально описывать принцип действия установки;

2) Получить обезразмеренную систему уравнений, которая будет содержать критерии подобия процесса разделения газов в селективной мембране;

3) Провести исследование модели и вычисления с ее помощью;

4) Получить решение конечной системы уравнений, описывающей весь газоразделительный процесс в мембране;

5) Провести анализ чувствительности параметров, влияющих на процесс мембранного газоразделения;

6) Проанализировать полученные результаты.

ГЛАВА 1. ТЕОРИЯ МЕМБРАННЫХ АППАРАТОВ

1.1. МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

История мембранных аппаратов начиналась еще в XIX веке. Хотя еще ранее, в XVIII веке впервые упоминался термин «мембрана», несший смысл наподобие оболочки или перепонки. Их изобретение было предусмотрено только для очистки воды, так как это было жизненно необходимо и еще не рассматривалась возможность использования мембранных установок для очистки газа. Впервые мембрану применили для разделения смесей в 1827 году Дютроше, использовав органические и неорганические мембраны, опубликовав свои результаты. Его эксперимент с маслами и спиртом показал, что скорости диффузии жидкостей пропорциональны разности плотностей, а точнее концентраций, рассматривая взаимодиффузию, проходящую в разных направлениях. Исследование по мембранам начинали набирать обороты. Стали появляться новые направления развития мембранной технологии. Адольф Фик, воодушевленный исследованием диффузии солевых водных растворов через мембрану, пришел к выводу, что пропорциональность потоков масс и разности концентраций не исключают обратную пропорциональность толщине стенок мембраны.

Материалы, которые использовались для изготовления мембран были кожа и холопок. Около ста лет позже Леб и Сурираджан изобрели асимметричную мембрану из ацетата целлюлозы методом фазовой инверсии и применяется в процессе разделения воды обратным осмосом. Последние достижения в области разделения кислорода и азота с использованием мембранной технологии еще предстоит внедрить в производство газа в промышленных масштабах, хотя мембранная технология сегодня широко используется в отделении воды. Обогащенный кислородом воздух обычно используется для медицинских, химических и промышленных применений, например, усиление горения для печей и очистка кислородного газа в очистных сооружениях. В последнее время интерес также возник при обогащении

кислородом природного и сжигании угля. Обычно обогащенный кислородом воздух получают двумя способами: криогенная дистилляция и адсорбция при переменном давлении (PSA). Криогенная дистилляция — это крупномасштабная производственная технология с ежедневным объемом производства более 100 тонн газообразного кислорода высокой чистоты, в то время как PSA является средним масштабом технология производства с производительностью газообразного кислорода чистоты от 20 до 100 тонн в сутки. Несмотря на то, что эти методы были доступны в промышленности более 70 лет, они все еще сталкиваются с некоторыми недостатками, такими как высокие капитальные затраты и высокие энергозатраты. С развитием мембранной технологии, считается, что она способна удовлетворить небольшой объем производства газообразного кислорода в диапазоне от 10 до 25 тонн в сутки с чистотой кислорода от 25 до 40%. До сих пор не существует коммерчески доступных мембран с высоким проницаемостью и селективностью для крупномасштабной промышленной добычи газа. В принципе, коммерчески жизнеспособная мембрана должна обладать такими характеристиками как: проницаемость и селективность, а также стабильность в условиях длительной эксплуатации.

Разделение газов: азота и кислорода — это процесс, управляемый давлением, где движущая сила вызвана разницей в давлении между выходом и стороны вверх по течению. Мембрана, используемая в процессе разделения газов, обычно с непористым слоем, поэтому нет сильной утечки газа через мембрану за счет пористости мембраны. Газоразделительная способность мембраны может быть описана диффузией раствора, которая регулируется проницаемостью. Проницаемость описывает способность мембраны обеспечивать проникновение газ, который диффундирует через перепад мембранного давления [Robeson, L.M., с. 390-400].

На сегодняшний день мембранная технология все еще не пользуется коммерческой популярностью в делении кислорода и азота. Методы, которые широко используются в современных отраслях промышленности для разделения кислорода и азота: криогенная дистилляция и адсорбция при переменном давлении.

Криогенная дистилляция основана на сжижении воздуха и его разделении на азот и кислород. Процесс заключается в следующем: сжимается воздух компрессором, после расширяется в вентиле и охлаждаясь до 93 К, превращается в жидкость. Отделение кислорода от азота происходит из-за различных температур кипения азота и кислорода.

Метод работы адсорбции заключается в том, что существуют некоторые твердые тела, которые могут избирательно поглощать различные компоненты смеси газа. Это может быть активированный уголь или силикагель. По сравнению с жидкими абсорберами, они могут вбирать в себя тяжелые углеводороды.

Мембранная технология рассматривается как новый метод разделения газов в промышленности из-за более низкой стоимости и потребления энергии, если по сравнению с криогенной перегонкой и адсорбцией при переменном давлении. Типичная конструкция методики мембранного разделения газов состоит в том, что воздух всасывается из окружающей среды в мембранный модуль и чистые газы отделяются на основе разницы в коэффициенте диффузии и растворимости. В мембранном модуле кислород будет отделяться от окружающего воздуха и собираться на входе из-за с высоким коэффициентом диффузии, тогда как азот будет собираться ниже по потоку модуля.

Существует несколько методов изготовления мембран, таких как инверсия фаз, электроспиннинг, растяжение, межфазная полимеризация и травление треков. Выбор метода изготовления в основном зависит от используемого полимера и требования к мембранной структуре. Инверсия фаз и электроспиннинг – методы изготовления мембран, наиболее часто изучаемые

в литературе для воды и процессы разделения газов, тогда как межфазная полимеризация и растяжение часто используются для изготовления мембран, используемых при фильтрации воды.

Эффективность разделения кислорода и азота определяется проницаемостью и селективностью [Дроздов П.Н., с. 320]. Коммерчески жизнеспособная мембрана должна обладать хорошей газопроницаемостью и высокой селективностью, сохраняя при этом превосходные химико-механические характеристики при длительном сроке эксплуатации [Energy-efficient polymeric gas...с. 4729-4761].

Мембранные технологии значительно улучшились и стали одними из важных установок в процессе разделения газов [Recent progress of oxygen/nitrogen...с. 1016 – 1030]. За последние 60 лет эволюция и продвижение технологий изготовления мембран расширилась, исследователи из этой промышленности и академические круги разрабатывают новые мембраны, которые технически и экономически целесообразно применять при разделении газов [Бекман И.Н., с. 46].

Существуют способы совершенствовать мембранные аппараты для газоразделения: снижение стоимости оборудования и поднятия эффективности, изменение мембранной структуры, используемого полимера и расположения волокон в пачке мембраны [Smith A.R., Klosek J., с. 115–134], [Air separation properties..., с. 177–188]. Проведены исследования течений газа через мембрану, показывающие возможность управления пропускной способностью мембранной установки при изменении параметров её конструкции [Свободномолекулярное течение газа... с. 119-124].

Газы, которые рассматриваются в данной задаче – это азот и кислород, которые получены из воздуха, помещенного в мембранный аппарат. Каждый из них по-своему ценен и нужен во многих областях промышленности.

Кислород, несомненно, является одним из важных промышленных газов. Промышленные предприятия используют преимущества реактивных свойств кислорода, чтобы производить продукты как можно эффективнее и

экономичнее. Кислород участвует в большинстве промышленных процессов, в которых играет роль горение или химические реакции (от выплавки стали до обработки воды). Перегонка воздуха (разделение воздуха) в настоящее время является наиболее часто используемым методом для производства чистого кислорода и азота в промышленных масштабах [Energetic, exergetic and economic assessment... с. 1298-1316].

Газообразный азот – один из основных продуктов химической промышленности. Поскольку это инертный газ, азот подходит для широкого спектра применений, охватывающих различные аспекты химического производства, обработки, погрузочно-разгрузочных работ и отгрузки. Из-за своей низкой реакционной способности азот является отличным защитным и продувочным газом, который можно использовать для защиты ценных продуктов от вредных примесей. Это также обеспечивает безопасное хранение и использование легковоспламеняющихся соединений и может помочь предотвратить взрывы горючей пыли. Также, газообразный азот можно использовать для удаления загрязняющих веществ из технологических потоков.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАН

Классификация мембран растет и развивается с каждым десятилетием. Начинают появляться новые материалы для их создания, которые являются более проницаемыми.

В природе классификацию мембран можно разделить на два класса – природные, то есть биологические, которые обладают важной функцией в человеческом организме, поддерживающие процесс нормальной жизнедеятельности, они имеются во всех клетках. И синтетические мембраны, которые также делятся на подвиды в зависимости от характеристик материала (рис. 1.1) [Мулдер М., с. 513].

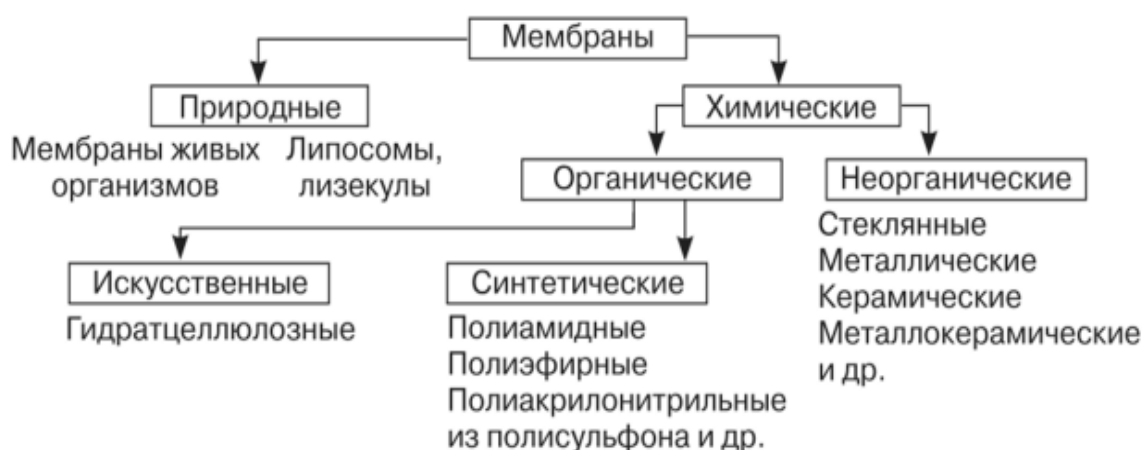


Рис.1.1. Классификация мембран

Также, мембраны можно разбить по другой классификации – структура и форма: твердые синтетические мембраны разбивают на пористые и непористые, также по симметрии на симметричные и асимметричные и по форме на плоские, в форме труб и форме полого волокна (рис 1.2).

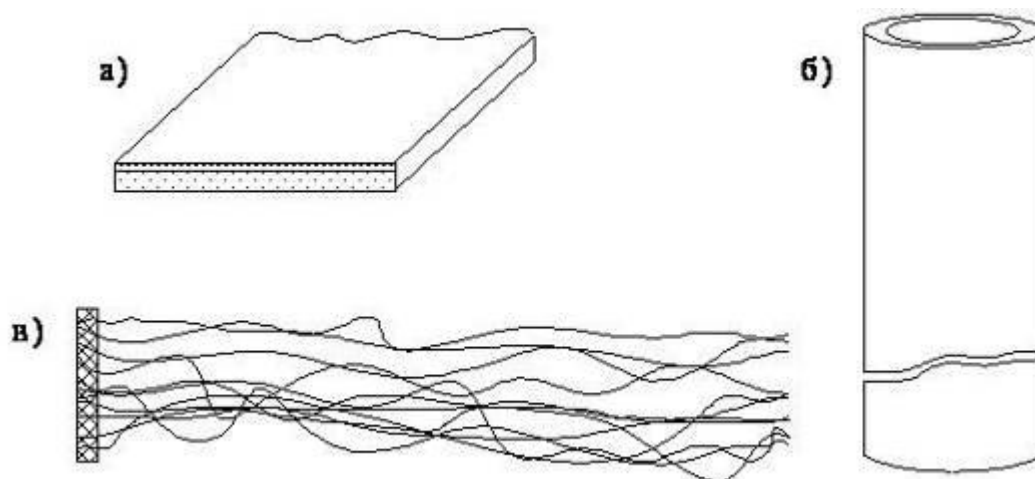


Рис.1.2. Структуры и формы мембран

Мембраны в форме полого волокна представляют собой трубчатые мембраны, но с диаметром около 0,5 миллиметров, капиллярные мембраны тоже есть трубчатые мембраны, но с диаметром между 0,5 и 5 миллиметров.

Еще есть жидкие мембраны, состоящие из жидкости, занимающей поры самой мембраны и с помощью молекул обеспечивает проникновение.

Мембраны с пористой структурой применяются, когда присутствует смесь, состоящая из молекул неодинакового размера, из-за чего вещество, из которого состоит мембрана, не играет большую роль. Мембраны такой структуры состоят из пор размеров от 0,1 до 10 микрометров, в которые и проникают компоненты смеси. В связи разной скорости фильтрации, если присутствует градиент давления происходит деление компонентов смеси на отдельные составляющие.

Мембраны с непористой структурой применяются уже наоборот, когда присутствует смесь, состоящая из соизмеримых молекул, но отличным друг от друга коэффициентом диффузии. Протекание в такого рода мембране происходит благодаря диффузии на микроскопическом уровне.

Мембраны таких типов были сначала придуманы для того, чтобы отчищать воду от разных родов примесей, но позже решили задействовать для разделения смеси на различные ее компоненты из-за разного значения фазовой проницаемости [Классификация мембран].

В создании мембран применяются большое количество материалов изготовления и методик, с помощью которых получают нужную, по способностям и для использования, мембрану. Нужно понять какую именно структуру выбрать для того или иного разделения для мембраны.

Возможные методы создания и изготовления мембран – это инверсия фаз, травление треков, спекание, нанесение покрытий и другие. Вкратце следует рассказать о каждом из них. В инверсии фаз используют процесс, благодаря которому вещество-раствор переходит в твердую фазу. В методе спекания происходит сначала прессование порошка, из которого будут изготавливаться мембрана, а после нагрев до высоких температур, из-за которой начинает исчезать поверхность между соседними частицами. Благодаря этому методу мембраны получают с размерами пор от 0,1 до 10 микрон. В методе травления треков посредством облучения потоком частиц и обработки кислотой происходит образование мембран с порами в форме цилиндра. Размеры пор получают в таких же пределах, как и в методе спекания. Метод нанесения покрытий подходит для изготовления мембран с высокой селективностью и проницаемостью и достаточно плотной структуры, причем тонких, этот метод хорошо сочетается с мембранами, полученными другими методами, например, как инверсия фаз.

Основа, из которой происходит создание мембраны, называется полимером, используя специальные технологии создания, например – электроспиннинг. С помощью этой технологии под действием электростатических сил из жидкого вещества можно вытянуть тонкое волокно. Для этого необходимо используемое жидкое вещество поместить в капилляр, подав на его высоковольтный потенциал, при помощи источника. Вследствие чего появится тонкая струя – полимерная нить – на выходе капилляра из жидкого вещества. Диаметр такой нити может достигать до сотен нанометров.

Также, мембраны можно классифицировать по методу разделения: ультра- и микрофльтрация, гемо- и электродиализ, обратный осмос и газоразделение, и мембранная дистилляция. Вкратце о каждом из методов.

Ультрафильтрация применяется при необходимости отделения растворов от мельчайших частиц с помощью фильтрации с перепадом давления 0,1-2 МПа и использованием мембран с размером пор до тысячных микрометров. Микрофильтрация схожа с обычной фильтрацией, но только с использованием мембран с размерами пор от 0,1 до 10 микрометров – стерилизующая фильтрация. Обратный осмос работает по принципу проникновения в мембрану и отделения растворителя и растворенного вещества с размерами пор менее тысячных микрометров. Все эти методы можно отнести к баромембранным процессам, определяющим фактором является изменение давления в мембране (рис. 1.3).

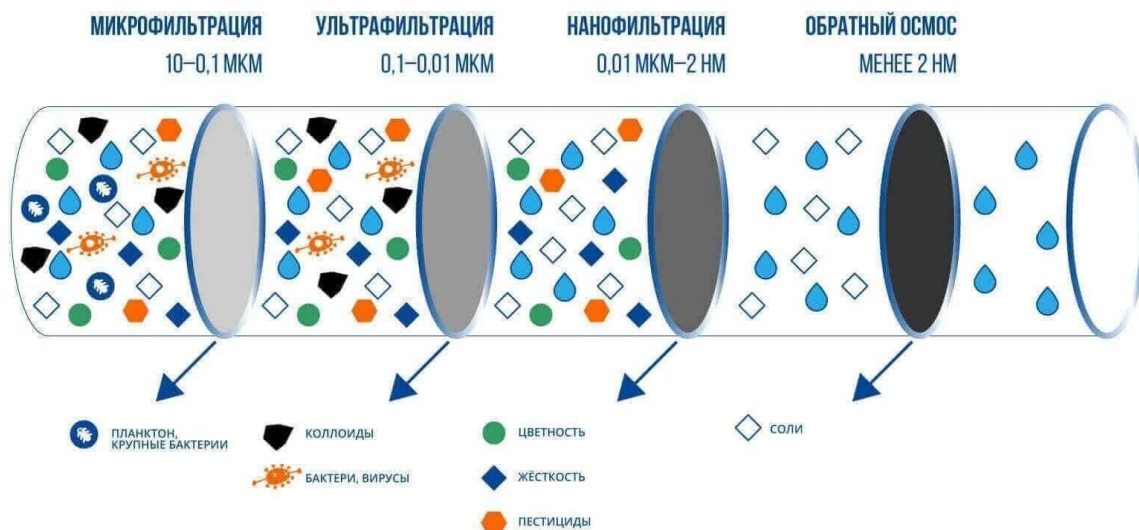


Рис.1.3. Виды фильтрации

Гемодиализ предназначен для разделения двух веществ самостоятельно, которые отличаются друг от друга молекулярными массами с разными скоростями диффузии. Электродиализ работает по принципу передвижения ионов электролита к электродам, он предназначен для смягчения воды посредством отчистки от металла. Газоразделение осуществляется благодаря различным значениям скоростей диффузии и обычно находит свое применение в отделении одного газа от другого. Все эти методы можно отнести к

диффузионно-мембранным процессам, определяющим фактором является диффузионный закон в мембране.

Также, еще сюда можно отнести мембранную дистилляцию, являющуюся термомембранным процессом, который осуществляется посредством жидкостей с различными температурами, отделенными друг от друга мембраной. Вследствие начинается конденсация пара на мембране, что дает возможность получения пресной воды [Мембранные технологии и их применение].

1.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Мембранная технология развивается с каждым десятилетием в связи с постоянно растущей необходимостью в ее способностях решения экологических проблем. Ее преимущества перед другими установками, обладающими такими же свойствами в малых энергетических и стоимостных затратах, а также умением при разделении веществ не вбирать в себя разделяемые компоненты в процессе. Мембранные технологии занимают лидирующие позиции по миру в приоритете развития, без использования мембран не обходятся уже многие промышленные предприятия из-за поддержания необходимого научного уровня.

Свое начало развития мембранные технологии брали еще в XX веке, когда встала необходимость развития новых технологий для получения пресной воды. Тогда мембранные технологии занимали важные позиции в мире по очистке воды.

Большую ценность мембраны также приобрели в химии и нефтехимии в области очистки стоков, которые содержат какие-либо нефтепродукты и загрязнения, переработка очищенной воды от загрязнений, утилизация засоряющих веществ. Также дают возможность отделению смесей высокомолекулярного соединения от низкого, смеси природных газов друг от друга [Токарь А.Ю., с. 94-96].

Также, мембранные технологии нашли свое место в пищевой индустрии, как стабилизатор в винном деле, в получении сахарного сырья, в молочной продукции для обработки полученных продуктов, а также для консервирования.

В медицине используются мембраны для очистки веществ, которые применяются для лекарственных препаратов от примеси, для получения вакцин. Мембранная технология в окружающей среде является контролем за ее состоянием, а также мировым океаном.

Далее, применение мембран в чистом виде без внедрения каких-либо аналитических и численных расчетов заканчивается, но благодаря вычислительной технике появляется возможность освоить мембранные технологии с более обширной стороны, решить или оптимизировать задачи, которые ранее были решены путём подбора значений и не могли быть решены в общем случае с учётом физики протекающих процессов [Развитие мембранных технологий, с. 336-376].

ГЛАВА 2. ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ГАЗОВ В СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАНАХ

2.1. СТАТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ РАБОТЫ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

Основной принцип работы мембранных установок заключается в способности мембран делить смесь газов на индивидуальные компоненты молекул различного размера благодаря селективной проводимости. Из-за адсорбции последующей диффузии происходит проникновении молекул газа сквозь мембрану, а парциальное давление будет пропорционально потоку компоненты газа. Главной идеей получения решения в статистическом подходе работе селективных мембран является нахождение коэффициентов проводимости каждого компонента смеси газа через полупроницаемую мембрану.

Коэффициенты проводимости будут рассчитываться при прохождении через мембрану каждого компонента газа в покое режиме, а также требуется провести хроматорграфические исследования смеси газов.

Массовый поток смеси газов рассчитывается через:

$$J_i = k_i S (P_i^1 - P_i^{10}), i = 1, 2 \quad (2.1.1)$$

где J_i – массовый поток i -го компонента;

k_i – коэффициент проводимости i -го компонента;

P_i^1 – исходное парциальное давление i -го компонента газа;

P_i^{10} – исходное парциальное давление i -го компонента газа внутри мембраны.

На примере наблюдаем процесс эксперимента, где смесь газа, которая находится в изолированной ячейке с излишним давлением будет проходить сквозь мембрану наружу (рис. 2.1.а). Наружное давление равно значению атмосферного давления, а слагаемыми диффузионного переноса массы пренебрегаем из-за незначительного времени движения потоков.

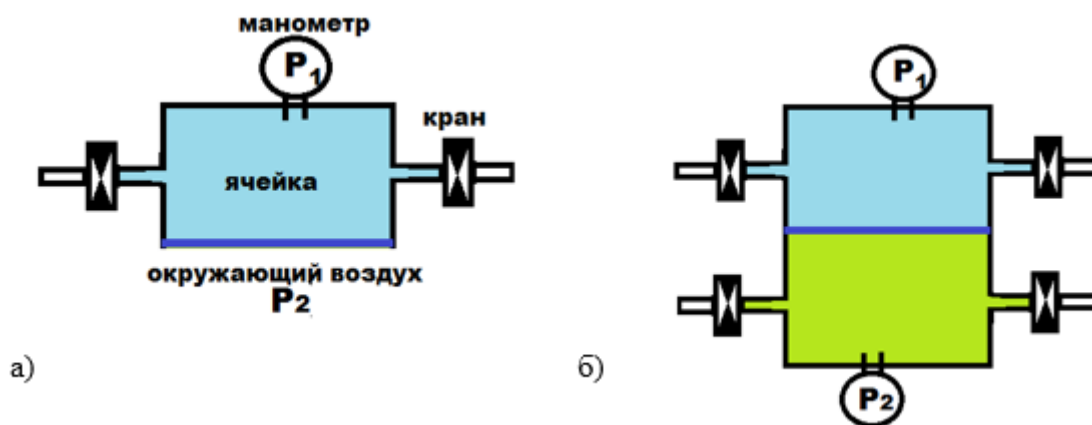


Рис. 2.1. Схемы установок определения коэффициентов проводимости.

Запишем изменение массы компонента газа в рассматриваемой ячейке, которые будет характеризоваться уравнением неразрывности:

$$\frac{dM_i}{dt} = -J_i, \quad V \frac{d\rho c_i}{dt} = -k_i S (P_i^1 - P_i^{10}) \quad \text{или} \quad \frac{dP_i^1}{dt} = -\frac{k_i S R_g T}{V} (P_i^1 - P_i^{10})$$

$$P_i^1 = (P_i^{10} - P^{\text{at}}) e^{-K_i t} + P^{\text{at}} \quad (2.1.2)$$

где M_i – масса i -го компонента;

c_i – концентрация i -го компонента;

K_i – приведённый коэффициент проводимости i -го компонента;

P^{at} – атмосферное давление.

Полное давление в безразмерном виде примет вид:

$$\bar{P} = \frac{P^1 - P^{\text{at}}}{P^{10} - P^{\text{at}}} = \sum_i c_i^0 e^{-K_i t} \quad (2.1.3)$$

А теперь рассмотрим второй случай, когда ячейку разделяет напополам мембрана и будет происходить изменение парциального давления в каждой из частей (рис. 2.1б).

В случае изотермического процесса наблюдаем, что:

$$\frac{dP_i^1}{dt} = -\frac{dP_i^2}{dt} \Rightarrow P_i^1 + P_i^2 = \text{const}$$

$$\frac{P_i^1 - P_i^*}{P_i^{10} - P_i^*} = e^{-2K_1 t}, \quad \frac{P_i^2 - P_i^*}{P_i^{20} - P_i^*} = e^{-2K_2 t}, \quad P_i^* = \frac{P_i^1 + P_i^2}{2}$$

Тогда, полное давление примет вид:

$$\bar{P}^m = \frac{P^m - P^*}{P^{m0} - P^*} = \sum_i c_i^0 e^{-2K_i t}, \quad m = 1, 2 \quad (2.1.4)$$

P_i^m – парциальное давление i -го компонента на стороне m мембраны, Па;

\bar{P}^m – безразмерное давление на стороне m мембраны;

P^* – среднее начальное давление;

$m=1, 2$ – индекс стороны мембраны («1» – внутри, «2» – снаружи).

Прийти к выводу данного метода можно с помощью решения обратной задачи. Для этого определим коэффициенты проводимости для азота и кислорода, $i=1,2$ соответственно.

Для первого случая с одной ячейкой необходимо определить два значения давления внутри и снаружи, рассчитав коэффициенты проводимости. Но из-за трансцендентных систем уравнений необходимо применение численных методов – графический метод. Заключается он в том, что нужно построить графики зависимости K_1 от K_2 для известных t и \bar{P} :

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_1^0}{\bar{P} - c_1^0 e^{-K_2 t}} \quad (2.1.5)$$

Для второго случая с ячейкой, деленной пополам, необходимо определить давление в разные моменты времени в любой половине ячейки.

$$K_1 = \frac{1}{2t} \ln \frac{c_1^0}{\bar{p} - c_1^0 e^{-2K_2 t}} \quad (2.1.6)$$

В вышеизложенном методе решения задачи статистического подхода работы селективной мембраны в основу берется только анализ динамики давления в областях, которые поделены мембраной. Это дает упрощение методу интерпретации [Методы определения коэффициента проницаемости, с. 234-239].

2.2. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ РАБОТЫ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН

В селективную мембрану с какой-то скоростью помещается смесь двух и более газов. В возможности селективной мембраны входят такие свойства, как пропускание сквозь себя компоненты газа, причем один из них будет двигаться быстрее, чем другой.

Вследствие чего смесь газа на выходе из мембраны разделяется на два потока, которые именуются для каждого выхода по-своему: пермеат – из основного выхода мембраны, то есть это поток, которые прошел сквозь мембрану, а ретентат – из патрубка, помещенного на мембране в более выгодном месте, то есть это поток, который не прошел сквозь мембрану.

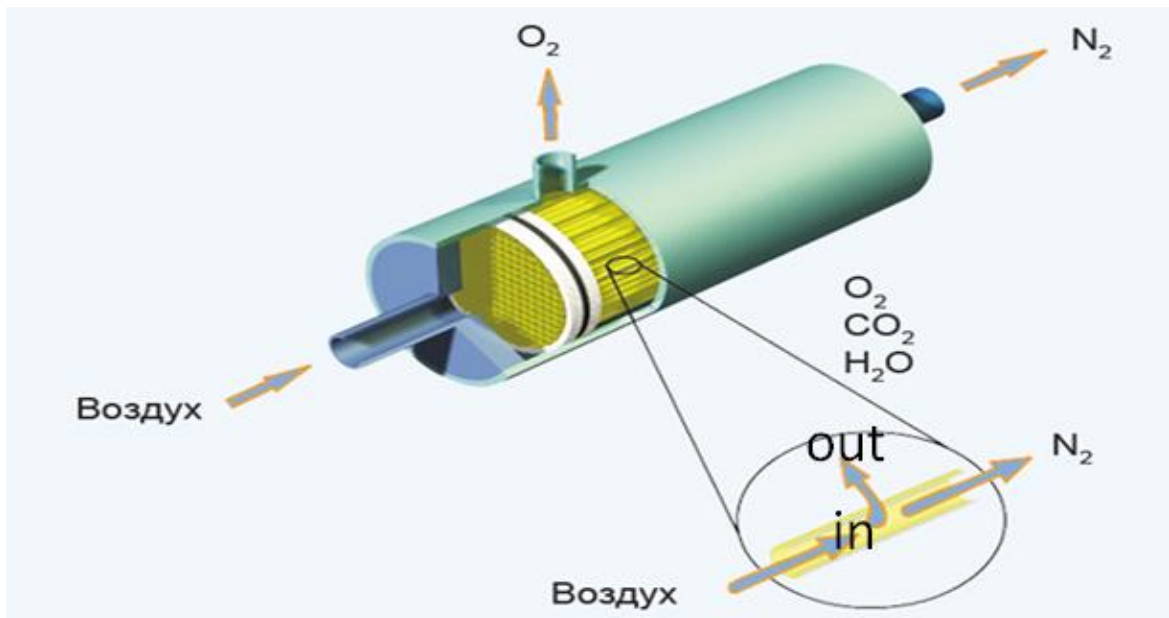


Рис.2.1. Схема мембранного модуля. [Бекман, с. 4]

При выборе мембраны необходимо понять для чего именно она будет использоваться: разделение газа или жидкости, очистка от примеси и другое. В случае нашей задачи – газоразделение – выбор падает на мембрану с селективностью, отвечающую требованиям по качеству и реализации процесса.

Селективность является одной из характеристик мембраны, которая рассчитывается отношением коэффициента проницаемости газов в полимере и коэффициента проницаемости, который был получен экспериментальным путем.

Критерий, по которому можно судить о пригодности мембраны, используемую для газоразделения вычисляем, как:

$$R_{min} = \frac{\ln \frac{C_K}{C_H}}{\ln \frac{C_K - \bar{C}_H}{C_H - \bar{C}_H}} \quad (2.2.1)$$

где C_H и C_K – начальная и конечная концентрации газовой смеси, \bar{C}_H – усредненная концентрация всего пермеата.

Данный критерий дает оценку разрешающей способности, которая должна быть не меньше этого критерия, а также, мембрана должна обладать максимальной удельной производительностью, чтобы составлять конкуренцию, среди других.

Из высокого значения проницаемости следуют малые значения селективности из-за чего мембранные технологии можно разделить на два вида: мембраны с высокими проницаемостями и мембраны с низкими проницаемостями, но с высокими значениями селективности.

Процесс мембранного газоразделения происходит в сосуде, которые делит пополам мембрана, сосуд снабжен двумя манометрами и трубки с кранами для заполнения обе части сосуда; также возможен вариант отделения мембраной содержимого сосуда от окружающей среды.

Суть эксперимента заключается в следующем: происходит заполнение какой-либо смесью газов объема сосудов, приведя к необходимому равновесию давления смеси газов; перекрывая краны, создается движение смеси газа через мембрану, разделяющую сосуд. Процесс мембранного газоразделения происходит в статическом и динамическом режимах.

В ходе эксперимента определяются такие параметры как: коэффициент проводимости и характерное время адсорбционно-диффузионных процессов. Время, которое требуется для нахождения момента, при котором наблюдается равномерное распределение смеси газа в сосуде на две части и давления будет больше, чем характерное время адсорбционно-диффузионных процессов. Вследствие чего приходим к упрощению процесса эксперимента, а также к логическому выводу расчета коэффициентов проводимости.

Для того, чтобы описать весь газоразделительный процесс необходимо вывести решение задачи о динамике давлений в обеих частях сосуда, разделенного мембраной. На примере разберем смесь воздуха и получение из него чистых газов: азот и кислород [Nollet, с. 1-3]. Газы, входящие преимущественно в состав воздуха: азот, кислород и углекислый газ имеют различные размеры молекул, где больший размер имеет азот, а углекислый газ меньший [Внедрение промышленных установок, с. 83]. Для более тщательного отбора чистого азота из смеси газов подходит двухслойная мембрана, состоящая из, так скажем, «рыхлых» полимеров [Лысенко В. И., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П., с. 285-292], имеющие покрытие металлическим слоем со сверхтонкими пробойнами [Хванг, Каммермайер]. Благодаря таким мембранам возникает более высокая возможность отбора азота из-за своей проницаемости.

Одним из самых важных критериев мембраны является чистота конечного газа, из-за чего высоким спросом пользуются мембраны, с помощью которых на выходе получается газ с чистотой от 90 и выше процентов. Данные мембраны изготавливают иностранные компании [Baker R, с. 1393-1411]. Лучше всего увеличить их эффективность помогают какие-либо математические модели [Талакин, Докучаев], еще все возможные экспериментальных и теоретических изучения газодинамических процессов в мембране при очистке воздуха [Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М., Дьяченко О. В., с. 20-23]. Без таких методов добиться чистоты газа свыше 90% задача становится не из легких [Кузьменко И. Ф., Горохов В. А., Талакин О. Г.,].

Также, важным фактором мембранного газоразделительного процесса есть разность парциальных давлений газов в обеих частях сосуда, разделенного мембраной. Существенные свойства, которые характеризуют мембрану, ее действенность в разделении газов: проницаемость – характеристика высокой производительности; селективность – характеристика разделительной способности. [Особенности осмоса..., с. 1].

ГЛАВА 3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

3.1. РАСЧЕТ ПРОНИЦАЕМОСТИ И КОЛИЧЕСТВА ВОЛОКОН В МЕМБРАНЕ

Установка, с помощью которой будет происходить газоразделение – мембранный модуль. Ниже приведена схема газоразделения на селективных мембранах (рис.3.1.).

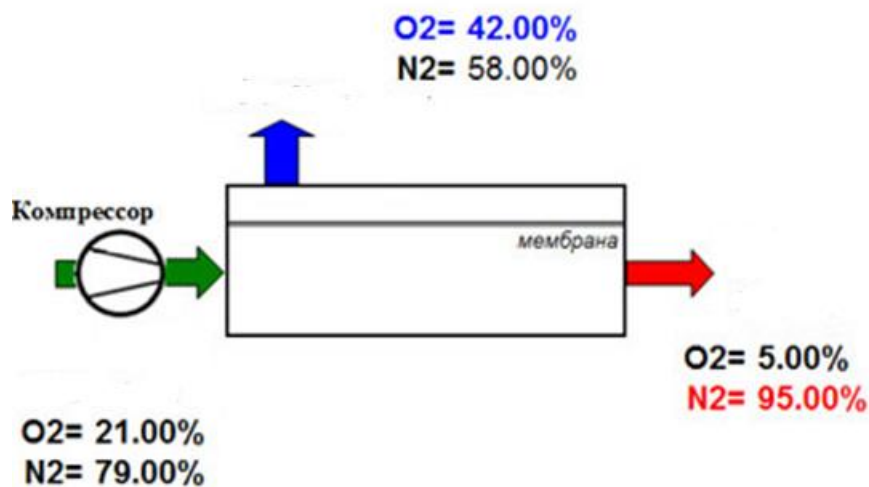


Рис. 3.1. Схема газоразделения на селективных мембранах. [Принцип работы установок, с. 1]

Принцип работы заключается в следующем: на мембрану устанавливается патрубок, с помощью которого происходит отбор кислорода, т.е. отфильтровывается от смеси, которая проходит сквозь мембрану. На выходе из мембраны происходит отбор чистого азота, точнее воздуха, насыщенного азотом, так как чистоты азота, приближенной к 100%, добиться пока нет возможности [Принцип работы установок, с. 1].

3.1.1. ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Для того, чтобы получить систему уравнений, с помощью которой можно описать весь газоразделительный процесс в мембране, нужно рассмотреть всевозможные законы физики, происходящие в мембране.

В системе уравнений нужно учитывать такое свойство как проницаемость. Для ее вычисления используем движение потока в канале, которые будет соответствовать движению смеси, проходящей сквозь мембрану через волокна [Сивухин, с. 347].

Используем формулу Пуазейля, которая представляет суммарную скорость потока как:

$$Q = Nq = (1 - m) \left(\frac{R}{r_1}\right)^2 \frac{\pi r_2^2 \Delta P}{\mu L} \quad (3.1.1)$$

где q – единичная скорость потока смеси газов;

r_1 – внутренний радиус волокна мембраны;

r_2 – внешний радиус волокна мембраны;

μ – динамическая вязкость компоненты газа;

ΔP – перепад давления между пространством внутри мембраны и снаружи.

Поток, который проходит через единицу площади:

$$\tilde{Q} = \frac{Q}{S} \quad (3.1.2)$$

$$\tilde{Q} = \frac{1}{\pi R^2} (1 - m) \left(\frac{R}{r_1}\right)^2 \frac{\pi r_2^2 \Delta P}{\mu L} \quad (3.1.3)$$

$$\tilde{Q} = (1 - m) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \frac{1 \Delta P}{\mu L} \quad (3.1.4)$$

Также, рассмотрим поток через единицу площади через закон Дарси:

$$\tilde{Q} = \frac{k_1 \Delta P}{\mu L} \quad (3.1.5)$$

Получив формулы, описывающие скорость потока в канале, можем рассчитать проницаемость пространства между волокнами мембраны. Для этого рассмотрим определение проницаемости как отношение проницаемостей обоих рассматриваемых пространств: внутреннего и наружного.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{N\pi r_2^2}{\pi R^2 - N\pi r_1^2} \quad (3.1.6)$$

где k_1 – проницаемость пространства внутри волокон мембраны;

k_2 – проницаемость пространства снаружи волокон мембраны

3.1.2. КОЛИЧЕСТВО ВОЛОКОН

В систему уравнений должны входить параметры мембраны, ее характеристики, такие как количество волокон, из которых составлена мембрана. Для этого рассмотрим пористость как отношение объема пространства между волокнами к объему всего пространства мембраны [Баренблатт, с. 8].

$$m = \frac{V_{\Pi}}{V} = \frac{V - V_{\text{В}}}{V} = \frac{\pi R^2 l - N \pi r_1^2 l}{\pi R^2 l} = 1 - N \left(\frac{r_1}{R} \right)^2$$

$$N = (1 - m) \left(\frac{R}{r_1} \right)^2 \quad (3.1.7)$$

где m – пористость;

V_n – объем пустотного пространства мембраны;

$V_{\text{в}}$ – объем пространства, занятого волокнами мембраны;

V – объем пучка волокон мембраны;

R – радиус пучка волокон мембраны;

L – длина волокна мембраны;

N – число волокон в пучке мембраны.

3.2. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩАЯ ПРОЦЕСС ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Кроме основных свойств, характеризующих мембранный аппарат, необходимо учесть всевозможные законы, описывающие газоразделительный процесс. А именно это: закон сохранения масс для каждого компонента смеси и закон сохранения импульсов. Так как движение смеси газа в мембране происходит на низких скоростях, то можно использовать закон Дарси.

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu} \text{grad}P \quad (3.2.1)$$

где v – скорость фильтрации смеси газов;

k – проницаемость среды, в которую поступает смесь газов;

μ – вязкость газа, поступающего в мембрану;

$\text{grad}P$ – градиент давления.

Закон сохранения масс, описываемый уравнением неразрывности, запишем с источником для компоненты газа:

$$\frac{d\rho_k}{dt} + \text{div}(\rho_k \vec{v}) = J \quad (3.2.2)$$

где ρ_k – плотность компоненты газа;

J – поток компоненты газа.

Задача будет являться одномерной, так как необходимо одно значение координаты по оси x для нахождения лучшего положения патрубка на мембранном модуле, поэтому преобразуем уравнение в вид:

$$\frac{d\rho_g C_k}{dt} + \frac{d\rho_g C_k v}{dx} = J \quad (3.2.3)$$

где C_k – концентрация компоненты газа.

Теперь запишем систему уравнений, необходимые для решения задачи.

Все ранее рассмотренные модели газоразделения на мембранных установках в различных источниках имели свои недостатки и достоинства. Данный процесс газоразделения можно разделить на несколько уровней описания работы в мембранных установках.

Первый из них будет заключаться в том, что процесс газоразделения рассматривается только внутри мембранной установки, не учитывая того, что происходит снаружи [Талакин О.Г., Н.Л. Докучаев.]. Этому уровню описания процесса соответствует система уравнений для динамики газов в мембранной установке – закон Дарси:

Система уравнений (1):

$$\left\{ \begin{array}{l} v_1 = -\frac{k_1}{\mu} \frac{\partial P_1}{\partial x} \quad (3.2.4) \\ v_2 = -\frac{k_2}{\mu} \frac{\partial P_2}{\partial x} \quad (3.2.5) \end{array} \right.$$

Второй уровень описания будет заключаться в том, что процесс газоразделения рассматривается только снаружи мембранной установки, не учитывая того, что происходит внутри [Хванг С. Т., Каммермайер К.] Этому уровню описания процесса соответствует система уравнений для динамики газов в мембранной установке – система уравнений для потоков каждого компонента газа, с учетом их коэффициентов переноса:

Система уравнений (2):

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{12}^1 = D_1 S_{уд} (P_2 C_2 - P_1 C_1) \quad (3.2.6) \\ J_{12}^2 = D_2 S_{уд} (P_2 C_2 - P_1 C_1) \quad (3.2.7) \end{array} \right.$$

где $D_1 (D_N)$ – коэффициент переноса азота сквозь мембрану;
 $D_2 (D_O)$ – коэффициент переноса кислорода сквозь мембрану;
 $S_{y\delta}$ – удельная площадь мембраны.

Третий уровень описания будет заключаться в том, что процесс газоразделения рассматривается и внутри и снаружи мембранной установки. То есть, в учет будут браться и закон Дарси для каждого компонента газа и систему уравнений для потоков каждого компонента газа с их значениями коэффициентов переноса. Подхода, который рассматривал бы такой уровень описания процесса ранее не рассматривалось в каких-либо источниках.

Система уравнений (3):

$$N\pi r_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 C_1) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 C_1 v_1) \right) = J_{12}^1 \quad (3.2.8)$$

$$N\pi r_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 (1 - C_1)) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 (1 - C_1) v_1) \right) = J_{12}^2 \quad (3.2.9)$$

$$(\pi R^2 - N\pi r_2^2) \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_2 C_2) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_2 C_2 v_2) \right) = -J_{12}^1 \quad (3.2.10)$$

$$(\pi R^2 - N\pi r_2^2) \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_2 (1 - C_2)) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_2 (1 - C_2) v_2) \right) = -J_{12}^2 \quad (3.2.11)$$

где N – число волокон в пачке мембраны;

r_1 – внутренний радиус мембраны;

r_2 – наружный радиус мембраны;

R – радиус установки;

J_{12}^1 – поток первого компонента (азот) из пространства внутри мембраны в межмембранное пространство;

J_{12}^2 – поток второго компонента (кислород) из пространства внутри мембраны в межмембранное;

ρ_1 – плотность газа до прохождения;

ρ_2 – плотность газа после прохождения;

C_1 – концентрация газа до процесса прохождения газа;

C_2 – концентрация газа после процесса прохождения газа;

t – время прохождения газа сквозь мембрану.

С учётом уравнений (2), (3) и (4) итоговая система примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} N\pi r_{in}^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{in} C_{in}) - \frac{k_{in}}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{in} C_{in} \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) = D_n \rho_{out} K_{hn} (p_{out} C_{out} - p_{in} C_{in}) + J_{nin}, \quad (3.2.12) \\ N\pi r_{in}^2 \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{in} C_{oin}) - \frac{k_{in}}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{in} C_{oin} \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) = -D_o \rho_{out} K_{ho} (p_{out} C_{oot} - p_{in} C_{oin}) + J_{oin}, \quad (3.2.13) \\ S_d \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{out} C_{out}) - \frac{k_{out}}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{out} C_{out} \frac{\partial p_{out}}{\partial x} \right) \right) = -D_n \rho_{out} K_{hn} (p_{out} C_{out} - p_{in} C_{in}) - J_{nout}, \quad (3.2.14) \\ S_d \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{out} C_{oot}) - \frac{k_{out}}{\mu} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_{out} C_{oot} \frac{\partial p_{out}}{\partial x} \right) \right) = D_o \rho_{out} K_{ho} (p_{out} C_{oot} - p_{in} C_{oin}) - J_{oot}, \quad (3.2.15) \end{array} \right.$$

$J_{nin} = D_n \rho_{out} K_{hn} p_{in} C_{in}$ – входящий поток азота в мембранную установку;

$J_{oin} = D_o \rho_{out} K_{ho} p_{in} (1 - C_{in})$ – входящий поток кислорода в мембранную установку;

$J_{nout} = D_n \rho_{out} K_{hn} p_{out} C_{out}$ – поток азота из пространства вне трубок мембраны в окружающую среду;

$J_{oot} = D_o \rho_{out} K_{ho} p_{out} (1 - C_{out})$ – поток кислорода из пространства вне трубок мембраны в окружающую среду;

$S_d = \pi R^2 - N\pi r_{out}^2$ – разность площади сечения пучка трубок и суммарной площади сечения всех трубок;

ρ_{in} – плотность на входе в мембранную установку;

ρ_{out} – плотность на выходе из мембранной установки;

p_{in} – давление на входе в мембранную установку;

p_{out} – давление на выходе из мембранной установки;

C_{in} – концентрация азота внутри мембраны;

C_{out} – концентрация азота снаружи мембраны;

$C_{oin} = I - C_{in}$ – концентрация кислорода внутри трубок мембраны;

$C_{oout} = I - C_{out}$ – концентрации кислорода вне трубок мембраны;

k_{in} – проницаемость на входе в мембранную установку;

k_{out} – проницаемость на выходе из мембранной установки;

K_{hn} – коэффициент Генри для азота;

K_{ho} – коэффициент Генри для кислорода.

В научном мире достаточно много проводилось исследований на тему мембранного газоразделения и получения чистых газов, из-за чего становится сложнее придумать новые подходы и улучшения. Поэтому, одной из задач в данной работе было ввести научную новизну для газоразделения на мембранных аппаратах, а именно: рассмотреть газоразделительный процесс и внутри мембраны и снаружи, то есть учесть потоки смеси газов, которые проходят сквозь мембрану и потоки смеси газов вследствие перепада давления между пространством снаружи трубок мембраны и пространством снаружи самой мембранной установки.

Каждое из уравнений и каждое слагаемое в нем имеют свой физический смысл. Первое слагаемое в уравнении (3.2.12) – это произведение разности площади сечения пучка трубок и суммарной площади сечения всех трубок на массу единицы объема азота, содержащуюся в мембране, изменяющуюся со временем. Второе слагаемое в уравнении (3.2.12) описывает изменение скорости азота при изменяющейся координате в самом мембранном аппарате. Правая часть уравнения (3.2.12) – это поток азота из пространства внутри мембраны в межмембранное пространство и закачиваемый поток азота.

Первое слагаемое в уравнении (3.2.13) – это произведение разности площади сечения пучка трубок и суммарной площади сечения всех трубок на массу единицы объема кислорода, содержащуюся в мембране, изменяющуюся со временем. Второе слагаемое в уравнении (3.2.13) описывает изменение скорости кислорода при изменяющейся координате в самом мембранном аппарате. Правая часть уравнения (3.2.13) – это поток кислорода из пространства внутри мембраны в межмембранное пространство и закачиваемый поток кислорода.

Первое слагаемое в уравнении (3.2.14) – это произведение разности площади сечения пучка трубок и суммарной площади сечения всех трубок на массу единицы объема азота, содержащуюся вне мембраны, изменяющуюся со временем. Второе слагаемое в уравнении (3.2.14) описывает изменение скорости азота при изменяющейся координате вне мембранного аппарата.

Правая часть уравнения (3.2.14) – это поток азота, который поступает из пространства вне мембраны в межмембранное пространство и поток азота из-за перепада давления между пространством вне трубок мембраны и пространством снаружи мембранной установки.

Первое слагаемое в уравнении (3.2.15) – это произведение разности площади сечения пучка трубок и суммарной площади сечения всех трубок на массу единицы объема кислорода, содержащуюся вне мембраны, изменяющуюся со временем. Второе слагаемое в уравнении (3.2.15) описывает изменение скорости кислорода при изменяющейся координате вне мембранного аппарата. Правая часть уравнения (3.2.15) – это поток кислорода из пространства снаружи мембраны в межмембранное пространство и поток кислорода из-за перепада давления между пространством вне трубок мембраны и пространством снаружи мембранной установки.

3.3. ОБЕЗРАЗМЕРИВАНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Следующим этапом для получения решения поставленной задачи является обезразмеривание. Обезразмериванием называют действие, в котором частично или полностью избавляются от единиц измерения в уравнении с физическими величинами. Его необходимость заключается в переходе значений абсолютных к относительным и дает возможность миновать деления величин с большим значением на величины с малым значением. Еще один из причин необходимости его проведения является оценка вклада всевозможных процессов на ход решения задачи и возможность сокращения числа входящих параметров.

Для проведения обезразмеривания необходимо ввести безразмерные параметры, с помощью которых осуществляется переход от размерных единиц к безразмерным [Гильманов А.Я., Деменчук М.А., Шевелев А.П., с. 71-88]:

$$T = \frac{t}{t_0}, \quad X = \frac{x}{l}, \quad Ro_{in} = \frac{\rho_{in}}{\rho_{вх}}, \quad Ro_{out} = \frac{\rho_{out}}{\rho_{вх}}, \quad P_{in} = \frac{p_{in}}{p_{вх}}, \quad P_{out} = \frac{p_{out}}{p_{вх}}.$$

где t_0 – характерное время;

$\rho_{вх}$ – плотность на входе в мембранную установку;

$p_{вх}$ – давление на входе в мембранную установку;

l – длина пучка мембранной установки.

А также введем безразмерные комплексы – комплексы, представляющие совокупность размерных величин в виде произведения или др.:

$$B_1 = \frac{P_{ex}}{P_{en}}; \quad B_2 = \frac{\rho_{ex}}{\rho_{en}}; \quad B_3 = \frac{D_n}{D_o}; \quad B_4 = \frac{K_{hn}}{K_{ho}}; \quad B_5 = \frac{r_{out}^2}{r_{in}^2}; \quad B_6 = \frac{R^2}{Nr_{in}^2};$$

$$B_7 = \frac{N\pi r_{in}^6(1-m)}{8\mu L^2 r_{out}^2 D_n K_{hn}}; \quad B_8 = \frac{r_{in}^2 m(\pi R^2 - N\pi r_{out}^2)}{8\mu L^2 D_n K_{hn}},$$

В конечном итоге, безразмерная системы уравнений будет выглядеть так:

$$\frac{\partial Ro}{\partial T} C_{in} - \frac{B_7}{B_2} \frac{d}{dX} \left(Ro_{in} C_{in} \frac{\partial P_{in}}{\partial X} \right) = Ro_{out} B_1 P_{out} C_{out} \quad (3.2.12)$$

$$\begin{aligned} B_4 B_3 \frac{\partial Ro_{in} (1 - C_{in})}{\partial T} - \frac{B_3 B_4 B_7}{B_2} \frac{\partial}{\partial X} \left(Ro_{in} (1 - C_{in}) \frac{\partial P_{in}}{\partial X} \right) &= \quad (3.2.13) \\ &= -Ro_{out} B_1 P_{out} (1 - C_{out}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2 (B_6 - B_5) \frac{\partial Ro_{out} C_{out}}{\partial T} - B_1 B_8 \frac{\partial}{\partial X} \left(Ro_{out} C_{out} \frac{\partial P_{out}}{\partial X} \right) &= \quad (3.2.14) \\ &= Ro_{out} (P_{in} C_{in} - 2B_1 P_{out} C_{out}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2 B_3 B_4 (B_6 - B_5) \frac{\partial Ro_{out} (1 - C_{out})}{\partial T} & \quad (3.2.15) \\ + B_1 B_3 B_4 B_8 \frac{\partial}{\partial X} \left(Ro_{out} (1 - C_{out}) \frac{\partial P_{out}}{\partial X} \right) & \\ = -Ro_{out} P_{in} (1 - C_{in}) & \end{aligned}$$

где T – безразмерное время;

X – безразмерная координата;

Ro_{in} и Ro_{out} – безразмерные плотности внутри и снаружи мембраны;

P_{in} и P_{out} – безразмерные давления внутри и снаружи мембраны.

3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛЕНИЯ С ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

Для исследования математической модели, анализа всех параметров и возможного упрощения системы уравнений необходимо оценить все слагаемые из системы при помощи исходных данных, которые соответствуют реальным условиям.

Все приведенные ниже исходные данные соответствуют данным, которые используют в мембранном газоразделении на производстве.

$l = 1\text{ м}$ – длина пучка мембранной установки;

$R = 0,1\text{ м}$ – радиус пучка мембранной установки;

$P_{\text{ВХ}} = 10\text{ атм.}$ – давление на входе в мембранную установку;

$P_{\text{ВЫХ}} = 9\text{ атм.}$ – давление на выходе из мембранной установки;

$m = 0,1$ – пористость;

$N = 3600000$ – число волокон в пучке мембранной установки;

$r_{in} = 40\text{ мкм}$ – внутренний радиус волокна мембраны;

$r_{out} = 100\text{ мкм}$ – внешний радиус волокна мембраны;

$\rho_{\text{ВХ}} = 19,09\text{ кг/м}^3$ – плотность на входе в мембранную установку;

$\rho_{\text{ВЫХ}} = 12,36\text{ кг/ м}^3$ – плотность на выходе из мембранной установки;

$K_{\text{ГН}} = 5,35 \cdot 10^{-3}\text{ 1/Па}$ – коэффициент Генри для азота;

$K_{\text{ГО}} = 2,57 \cdot 10^{-3}\text{ 1/Па}$ – коэффициент Генри для кислорода [Макаревич, с.

80];

$\mu_n = 1665 \cdot 10^{-8}\text{ Па*с}$ – динамическая вязкость азота;

$\mu_o = 1910 \cdot 10^{-8}\text{ Па*с}$ – динамическая вязкость кислорода [Кикоин, с. 272];

$D_n = 0,73\text{ см}^2/\text{сек}$ – коэффициент переноса азота сквозь мембрану;

$D_o = 0,77\text{ см}^2/\text{сек}$ – коэффициент переноса кислорода сквозь мембрану;

После расчета коэффициентов, стоящих перед производными, получим:

- Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dX}$ равен:

$$\frac{B_7}{B_2} = \frac{N\pi r_{in}^6(1-m)}{8\mu L^2 r_{out}^2 D_{N_2} k_{\Gamma N_2}} \frac{\rho_{ВХ}}{\rho_{ВЫХ}} = 0,115;$$

Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dT}$ равен 1.

- Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dX}$:

$$\frac{B_7 B_3 B_4}{B_2} = \frac{N\pi r_{in}^6(1-m)}{8\mu L^2 r_{out}^2 D_{N_2} k_{\Gamma N_2}} \frac{\rho_{ВХ}}{\rho_{ВЫХ}} \frac{D_{N_2} k_{\Gamma N_2}}{D_{O_2} k_{\Gamma O_2}} = 0,227;$$

Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dT}$:

$$B_3 B_4 = \frac{D_{N_2} k_{\Gamma N_2}}{D_{O_2} k_{\Gamma O_2}} = 1,975.$$

- Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dX}$:

$$B_1 B_8 = \frac{\rho_{ВЫХ}}{\rho_{ВХ}} \frac{r_{in}^2 m (\pi R^2 - N\pi r_{out}^2)}{8\mu L^2 D_{N_2} k_{\Gamma N_2}} = 0,35;$$

Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dT}$:

$$B_2 (B_6 - B_5) = \frac{\rho_{ВЫХ}}{\rho_{ВХ}} \left(\frac{R^2}{N r_{in}^2} - \frac{r_{out}^2}{r_{in}^2} \right) = 1,295.$$

- Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dx}$:

$$B_3 B_4 B_1 B_8 = \frac{\rho_{\text{ВЫХ}} r_{in}^2 m (\pi R^2 - N \pi r_{out}^2) D_{N_2} k_{\Gamma N_2}}{\rho_{\text{ВХ}} 8 \mu L^2 D_{N_2} k_{\Gamma N_2} D_{O_2} k_{\Gamma O_2}} = 0,691;$$

Коэффициент, находящийся перед $\frac{d}{dT}$:

$$B_2 (B_6 - B_5) B_3 B_4 = \frac{\rho_{\text{ВЫХ}}}{\rho_{\text{ВХ}}} \left(\frac{R^2}{N r_{in}^2} - \frac{r_{out}^2}{r_{in}^2} \right) \frac{D_{N_2} k_{\Gamma N_2}}{D_{O_2} k_{\Gamma O_2}} = 2,557.$$

Из данных расчетов можем сделать такой вывод: так как значение коэффициентов, стоящих перед производными, имеют одинаковый порядок, поэтому при решении системы уравнений необходимо учитывать все входящие в него слагаемые.

3.5. ПРИВЕДЕНИЕ НЕОБХОДИМЫХ НАЧАЛЬНЫХ И ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Обезразмеренную систему уравнений, которая была получена выше лучше всего решать одним из численных методов, так как возникают трудности решить при решении такой задачи аналитическим методом. Более подходящий метод – разностная схема. Главная идея разностной схемы заключается в нанесении исследуемой области (x, t) сетки из $N \times M$ точек для того, чтобы установить шаги по времени и координате. После чего находятся узлы, в которых заложено решение уравнения и проводится замена дифференциального уравнения в частных производных на уравнения с аппроксимациями для каждого узла сетки расчета (i, t) . Замена производится первой производной по времени и второй производной по координате на их аналоги.

При решении задач численным методом, а именно разностной схемой, необходимо подобрать краевые условия: начальные и граничные, которые будут соответствовать реальным условиям протекания газоразделения и соответствовать всем законам физики.

Также, конечно-разностные схемы подразделяются на явные и неявные схемы. Явная схема – это схема, в которой в левой части содержится неизвестное значение искомой функции на $n+1$ шаге, а полученные значения занимают правую часть (рис 3.5.1) [Тихонов Н.А., Токмачев М.Г., с. 91].

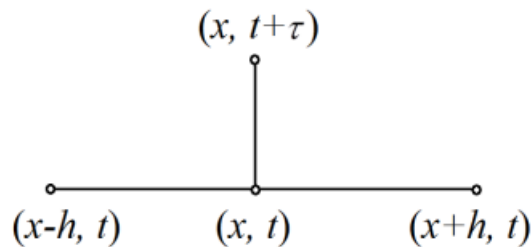


Рис. 3.5.1. График явной схемы.

Вид явной схемы:

$$\frac{y_n^{j+1} - y_n^j}{\tau} = a^2 \frac{y_{n+1}^j - 2y_n^j + y_{n-1}^j}{h^2} \quad (3.5.1)$$

Неявная схема – это схема, в которой в правой части содержится неизвестное значение искомой функции (рис 3.5.2).

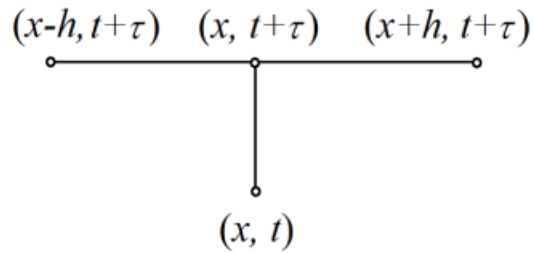


Рис. 3.5.2. График неявной схемы.

Вид неявной схемы:

$$\frac{y_n^{j+1} - y_n^j}{\tau} = a^2 \frac{y_{n+1}^{j+1} - 2y_n^{j+1} + y_{n-1}^{j+1}}{h^2} \quad (3.5.2)$$

Рассмотрим подробную схему с обозначениями всех условий на рис. 3.5.3.

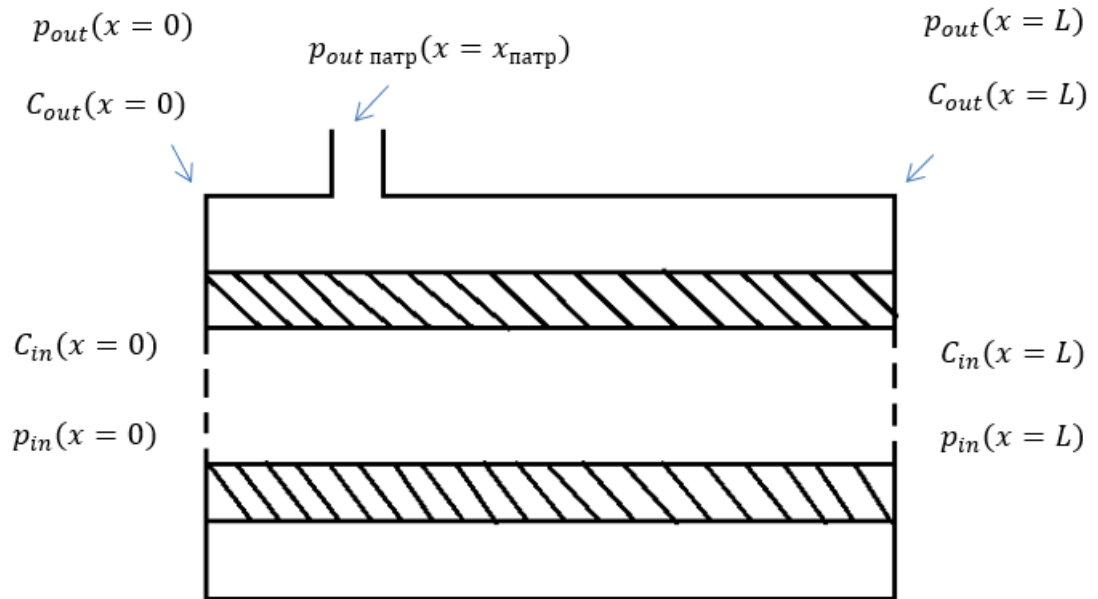


Рис. 3.5.3. Схема мембранного модуля с обозначением начальных и граничных условий

Начальные условия на схеме: $C_{in\ i}^1, P_{in\ i}^1, C_{out\ i}^1, P_{out\ i}^1$

Граничные условия на схеме: $C_{in\ 1}^n, C_{in\ N}^n, C_{out\ 1}^n, C_{out\ N}^n, P_{in\ N}^n, P_{in\ 1}^n, P_{out\ N}^n, P_{out\ 1}^n$

В данной задаче будет четыре начальных условия и восемь граничных условий: все начальные (в первый момент времени при любом i), и граничные:

$$C_{in\ 1}^n, P_{in\ N}^n, P_{in\ 1}^n, P_{out\ N}^n, P_{out\ 1}^n, \left. \frac{\partial C_{out}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, P_{out\ i\ \text{патрубка}}^n, P_{out\ N\ \text{патрубка}}^n.$$

Число начальных условий характеризуется количеством производных старших порядков по времени для искомой каждой переменной, поэтому выделим начальные условия: $P_{in\ i}^1, P_{out\ i}^1, C_{in\ i}^1, C_{out\ i}^1$.

Число граничных условий характеризуется количеством производных старших порядков по координате для искомой каждой переменной, поэтому выделим граничные условия: $C_{in\ 1}^n, \left. \frac{\partial C_{out}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, P_{in\ 1}^n, P_{in\ N}^n, P_{out\ 1}^n, P_{out\ N}^n$.

$C_{in\ i}^1$ – концентрация азота в начальный момент времени внутри трубок мембраны. Значение концентрации азота соответствует значению азота в воздухе – 0,79.

$C_{out\ i}^1$ – концентрация азота в начальный момент времени вне трубок мембраны. Значение концентрации азота соответствует значению азота в воздухе – 0,79.

$C_{in\ 1}^n$ – концентрация азота на входе в мембрану внутри трубок мембраны. Значение концентрации азота соответствует значению азота в воздухе – 0,79.

Выражение $\left. \frac{\partial C_{out}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$ означает отсутствие потока концентрации на левой границе вне трубок мембраны.

Для расчета начальных условий для давления внутри мембраны. используем закон Дарси для одномерной фильтрации, который описывает процесс, происходящий в мембране:

$$\frac{Q}{F} = -\frac{k_{in}}{\mu} \frac{dp_{in}}{dx}, \quad (3.5.3)$$

$$-\frac{Q\mu}{kF} = \frac{dp}{dx}$$

где F - площадь фильтрации.

$$-\int_p^{p_1} dp = \int_0^x \frac{Q\mu}{kF} dx$$

$$(p_1 - p) = \frac{Q\mu}{kF} X$$

$$p = p_1 - \frac{Q\mu}{kF} X$$

Получим систему уравнений, зная, что:

$$p_2 = p_1 - \frac{Q\mu l}{kF}$$

$$p = p_1 - \frac{Q\mu}{kF} X$$

$$p_2 = p_1 - \frac{Q\mu l}{kF}$$

$$\frac{p_1 - p_2}{l} = \frac{Q\mu}{kF}$$

Подставив одно уравнение в другое, получается:

$$p_{in}(t=0) = p_{en} - \frac{P_{en} - P_{ex}}{L} x,$$

Полученное уравнение необходимо поделить на P_1 :

$$P_{in} = 1 - \frac{P_1 - P_2}{P_1} X$$

Давление на входе в начальный момент времени в безразмерном виде: так как $P_1 = P_{vh}$; $P_2 = P_{vih}$, а отношение давлений есть безразмерный комплекс B_1 то:

$$P_{in}(T=0) = 1 - X + B_1 X. \quad (3.5.4)$$

Для получения начальных условий для давления снаружи мембраны необходимо следующее. Так как на мембрану будет помещен патрубок для отбора кислорода из мембраны, то давление будет изменяться по радиальному закону, а не по линейному. Патрубок создаст воронку депрессии из-за того, что давление внутри мембраны будет больше, чем снаружи. Поэтому,

распределение давления разбивается на три области изменения: от начала мембраны до патрубка давление будет равно значению давления вне трубок мембраны; в промежуток, когда газ передвигается у патрубка и после него значение давления рассчитывается по формулам:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{out}(t=0) = p_d, \quad 0 \leq x \leq x_w, \\ p_{out}(t=0) = \frac{P_a - P_d}{\ln \frac{x_p}{x_w}} \ln \frac{x}{x_w} + p_d, \quad x_w < x < x_p, \\ p_{out}(t=0) = \frac{P_d - P_a}{\ln \frac{L}{x_w}} \ln \frac{x}{x_w} + p_a, \quad x_p \leq x \leq L, \end{array} \right.$$

где x_p – горизонтальная координата патрубка;

x_w – горизонтальная координата левой стенки мембраны ненулевой толщины;

p_d – давление вне трубок мембраны;

p_a – атмосферное давление.

Теперь получим значения давлений в обезразмеренном виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{out}(t=0) = P_d, \quad 0 \leq X \leq X_w, \\ P_{out}(t=0) = \frac{P_a - P_d}{\ln \frac{X_p}{X_w}} \ln \frac{X}{X_w} + P_d, \quad X_w < X < X_p, \\ P_{out}(t=0) = \frac{P_d - P_a}{\ln \frac{1}{X_w}} \ln \frac{X}{X_w} + P_a, \quad X_p \leq X \leq 1, \end{array} \right.$$

$P_{in 1}^n$ – значение давления внутри трубок мембраны в безразмерном виде:

$$P_{in 1}^n = \frac{p_{in 1}}{P_{vh}} = 1$$

$P_{in N}^n$ – значение давления внутри трубок мембраны в безразмерном виде:

$$P_{in N}^n = \frac{p_{in N}}{P_{vh}} = 0,9$$

$P_{out 1}^n$ – значение давления вне трубок мембраны в безразмерном виде:

$$P_{out 1}^n = \frac{p_{out 1}}{P_{vih}} = 1$$

$P_{out N}^n$ – значение давления вне трубок мембраны в безразмерном виде:

$$P_{out N}^n = \frac{p_{out N}}{P_{vih}} = 1$$

$P_{out ip \text{ патрубка}}^n$ – значение давления вне трубок мембраны в безразмерном виде при учете патрубка (левая граница), равно 0,1.

$P_{out N \text{ патрубка}}^n$ – значение давления вне трубок мембраны в безразмерном виде при учете патрубка (правая граница), равно 0,1.

3.6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Решение полученной безразмерной системы уравнений лучше всего получить с помощью численных методов, а именно методом явной конечно-разностной схемы. Для этого система уравнений была расписана через формулу явной схемы и выведены формулы в безразмерном виде для плотности и концентрации обоих газов внутри и снаружи мембраны.

Для решения системы были подобраны начальные и граничные условия и составлен код программы, рассчитывающий по итогу изменения концентраций азота внутри и снаружи мембраны от горизонтальной координаты и времени протекания процесса.

На рис. 3.6.1 представлен график зависимости концентрации азота внутри и снаружи мембраны от координаты, с помощью которого можно прийти к выводу, что начальные и граничные условия соответствуют реальным условиям, в которых будет происходить весь процесс. Обосновано это тем, что изменение концентрации азота внутри и вне мембраны происходит как и в действительности – снаружи мембраны концентрация азота убывает, а внутри мембраны возрастает с течением времени.

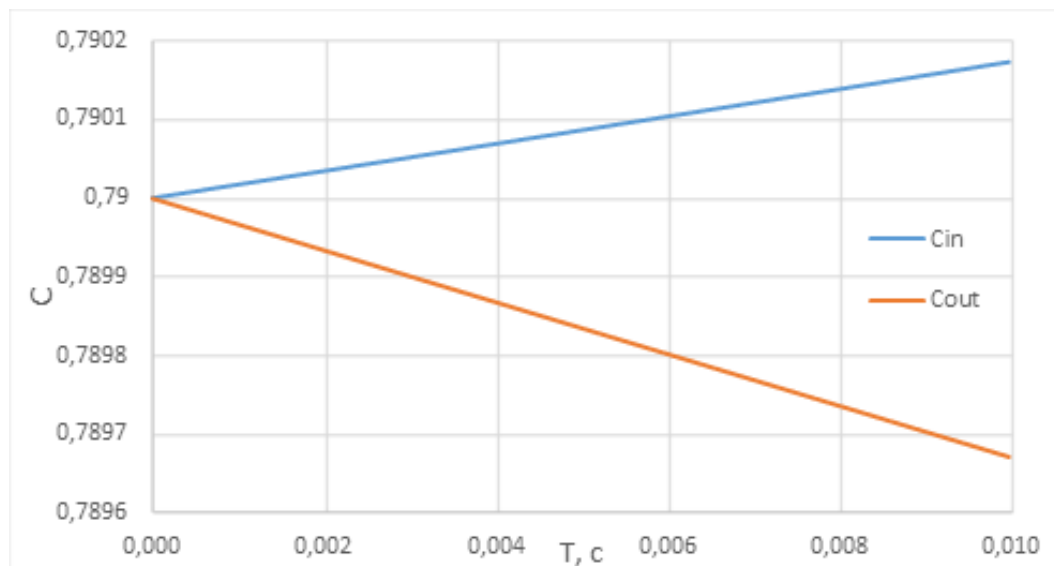


Рис. 3.6.1. График зависимости концентрации азота от времени

На рис. 3.6.2 и рис. 3.6.3 представлены графики зависимости концентрации азота внутри и снаружи мембраны от горизонтальной координаты. Проанализировав их, можно прийти к выводу, что около входа в мембранную установку наблюдается большое количество азота. Через какое-то время, когда поток смеси газов достигнет места установки патрубка для отбора кислорода, становится заметно, как концентрация азота начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что какое-то количество азота проникнет в патрубок вслед за кислородом вследствие изменения давления между пространством вне трубок мембраны и наружным пространством. Так как добиться полной чистоты газа на любом из выходов мембраны пока что недостижимо из-за возможностей технологий, которые существуют на сегодняшний день.

После того, как газ преодолел место установки патрубка, концентрация азота начинает возрастать в мембранной установке.

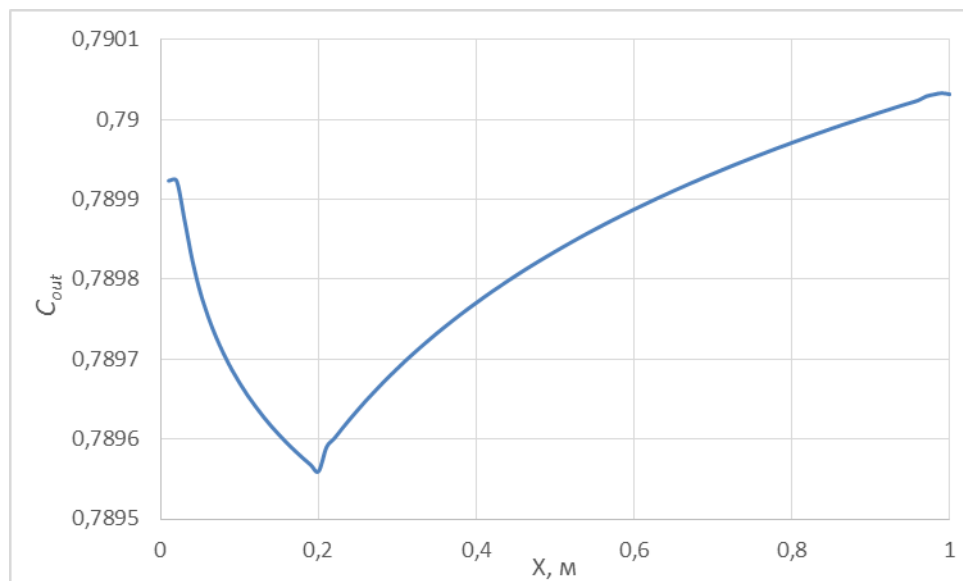


Рис. 3.6.2. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от горизонтальной координаты

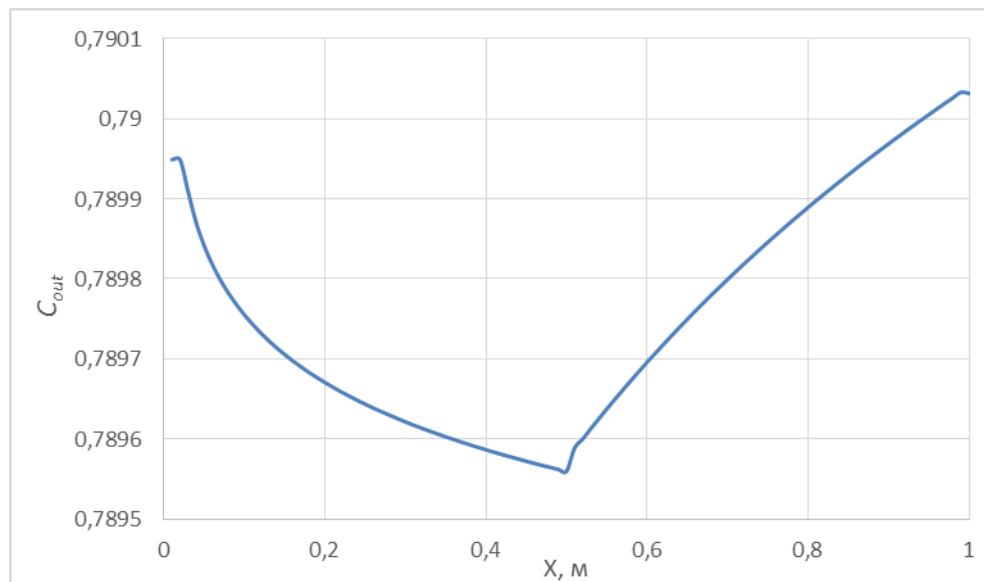


Рис. 3.6.3. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от горизонтальной координаты при другом положении патрубка

3.7. АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Одной из поставленных задач было провести анализ чувствительности параметров, влияющих на процесс мембранного газоразделения. С помощью такого анализа можно оценить какие из параметров – длина установки, количество волокон в пучке, давление на входе и выходе, пористость, внутренний и внешний радиусы и другие – могут изменить конечный результат процесса газоразделения от первоначального. Для этого фиксировались все параметры, кроме одного и меняли его в 10, 100, 1000 или 0,1, 0,01, 0,001, записывая отклонения от первоначальных полученных результатов.

Все изменяющиеся параметры объединены в безразмерные комплексы, а те, в свою очередь, объединены в критерии подобия:

$$A_1 = \frac{B_7}{B_2}; \quad A_2 = B_3 B_4; \quad A_3 = B_1 B_8;$$

$$A_4 = B_2 (B_6 - B_5); \quad A_5 = B_1.$$

После проведения анализа чувствительности получены следующие графики зависимости концентрации азота снаружи мембраны от горизонтальной координаты при различных значениях нововведенных безразмерных комплексов (рис. 3.7.1, рис 3.7.2, рис 3.7.3, рис 3.7.4, рис 3.7.5).

По данным графикам зависимости можно сделать вывод, что безразмерные комплексы A_2 , A_4 , A_5 (рис 3.7.2, рис 3.7.4, рис 3.7.5) дают отклонение. Остальные комплексы A_1 , A_3 (рис. 3.7.1, рис 3.7.3) не дали отклонения от первоначальных результатов, следовательно, не несут большого вклада в систему уравнений.

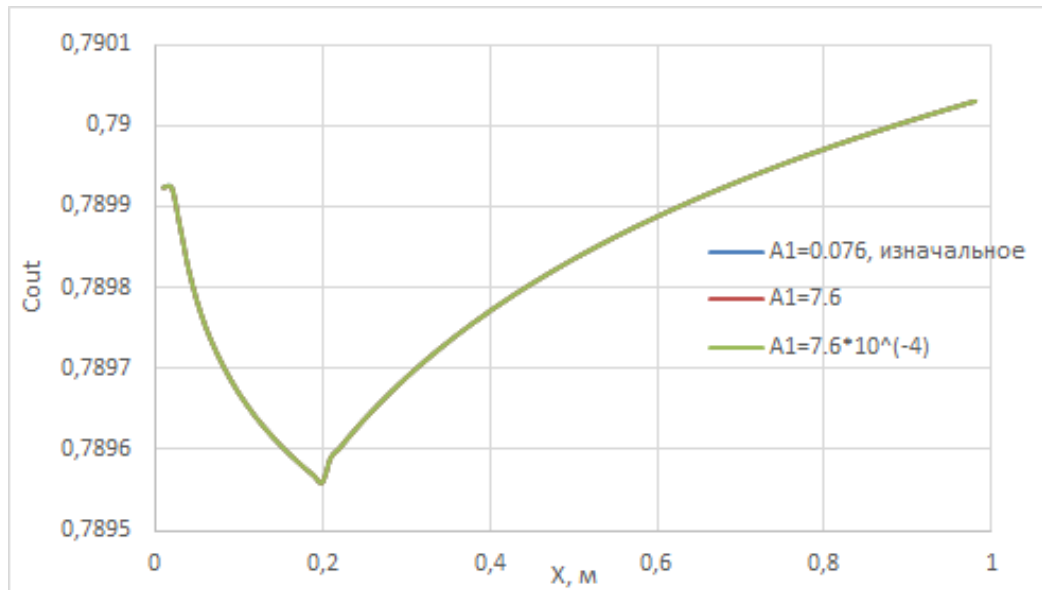


Рис. 3.7.1. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от безразмерного комплекса A_1

Комплекс A_2 (рис 3.7.2) напрямую зависит от отношения расхода газа внутри мембраны к расходу газа снаружи мембраны и поэтому поддается изменениям, так как, при росте этого отношения расходов начинает снижаться концентрация азота снаружи мембраны.

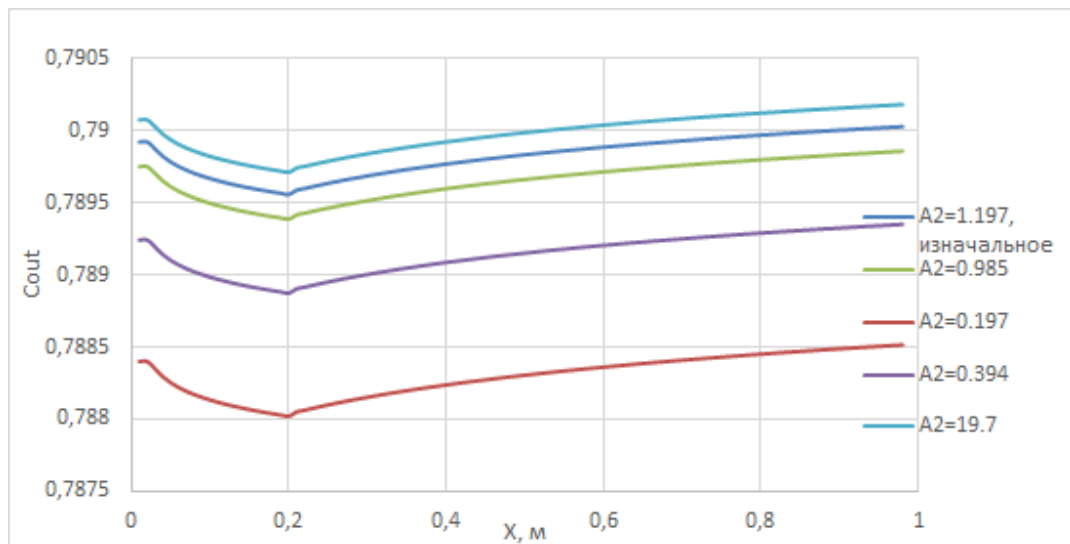


Рис. 3.7.2. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от безразмерного комплекса A_2

Также, отклонение от первоначальных результатов данный комплекс мог дать из-за того, что он завит от коэффициентов переноса газов через мембрану.

Благодаря их небольшой разнице будет происходить компонентное газоразделение в мембране. При уменьшении значения отношения коэффициентов обоих газов на 20%, будет заметно отклонение от исходных значений. При увеличении значения комплекса A_2 будет достигнуто наибольшее значение концентрации азота снаружи мембраны.

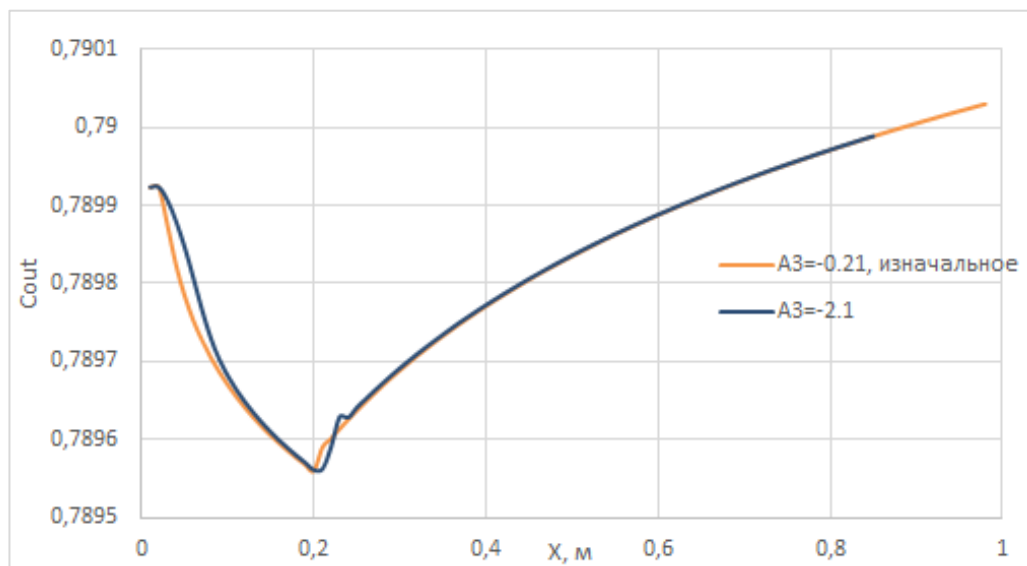


Рис. 3.7.3. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от безразмерного комплекса A_3

В комплекс A_4 (рис 3.7.4) заложено перераспределение потоков газов из внутреннего пространства мембраны во внешнюю и изменение эффективной проницаемости.

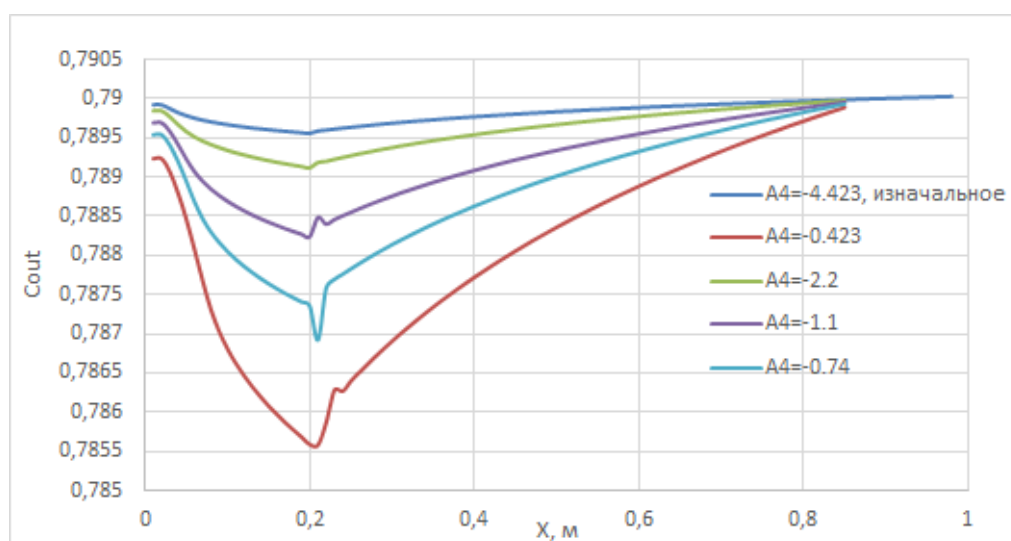


Рис. 3.7.4. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от безразмерного комплекса A_4

Это значит, что он связан с отношением скоростей фильтрации внутри и вне трубок мембраны, которое, при его малейшем изменении, дает отклонение от исходного значения концентрации азота. При увеличении значения комплекса A_4 будет достигнуто наибольшее значение концентрации азота снаружи мембраны.

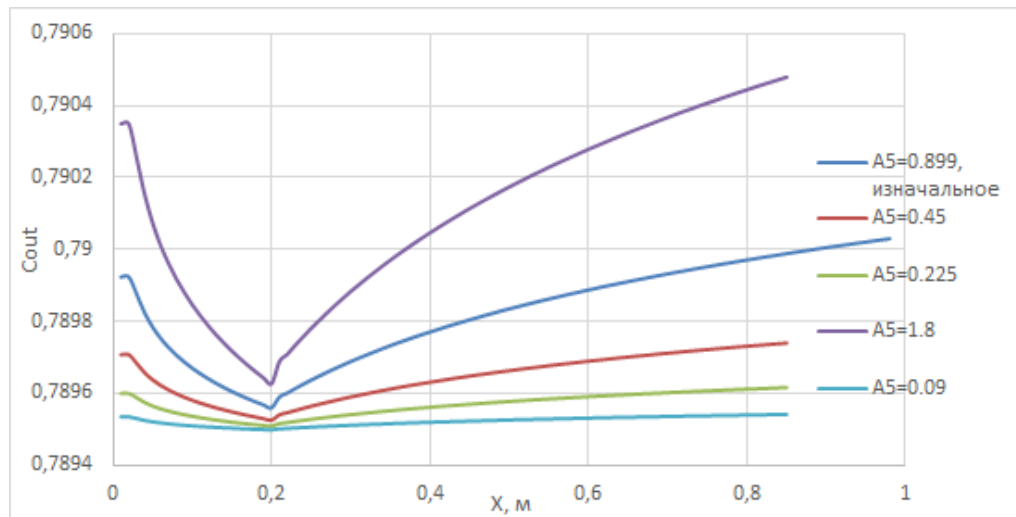


Рис. 3.7.5. График зависимости концентрации азота снаружи мембраны от безразмерного комплекса A_5

Комплекс A_5 (рис 3.7.5) зависит от отношения давлений на входе и выходе из мембранной установки, что дает небольшое отклонение от исходного графика зависимости концентрации азота от горизонтальной координаты при его изменении. При увеличении значения комплекса A_5 будет достигнуто наибольшее значение концентрации азота снаружи мембраны.

ВЫВОДЫ

1. Разработана математическая модель мембранного газоразделения, которая детально описывает принцип действия установки.
2. Введены критерии подобия процесса разделения газов в селективной мембране после обезразмеривания системы уравнений механики многофазных сред.
3. Показано, что все слагаемые, входящие в систему уравнений, вносят сопоставимый по порядку величины вклад на конечное распределение концентрации газов.
4. Получено решение безразмерной системы уравнений с помощью явной конечно-разностной схемы.
5. Установлено, что наибольшее влияние на процесс разделения газов в селективной мембране оказывают безразмерные комплексы, связанные с отношением давлений на входе и выходе из мембранной установки, с отношением скоростей фильтрации внутри и вне трубок мембраны, и с отношением расхода газа внутри мембраны к расходу газа снаружи мембраны.
6. Показано, что от места расположения патрубка на мембране не изменяется конечная концентрация азота на выходе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мембранная технология является одним из перспективных направлений в промышленности, поэтому использовать мембранную установку как технологию разделения газов более рентабельно относительно других способов газоразделения. С каждым годом расширяются виды мембран, их возможности, придумываются новые методы получения чистых газов. Использование мембран с точки зрения экономики выгоднее по сравнению с криогенной дистилляцией или адсорбцией, и менее энергозатратно.

Задача внедрения мембран как газоразделительный аппарат в производство стоит одной из преимущественных в промышленности. Поэтому развивать и улучшать процессы получения чистых газов необходимо.

Также, газы, рассматриваемые в нашей задаче, представляют большую ценность в нефтегазовой отрасли, в медицине, фармацевтике, металлургии и др.

В данной работе была получена улучшенная математическая модель, отвечающая за процесс газоразделения в мембранной установке, в которой учтены законы сохранения массы и импульса. Ранее создаваемые математические модели процесса газоразделения брали в учет только по одному описанию процесса – либо только внутри, либо только снаружи. В этом и заключается новизна нашей работы – учет всех областей протекания процесса.

Система уравнений, которую получили для описания процесса газоразделения, было принято решить численным методом с помощью явной конечно-разностной схемы, так как получить правильное решение аналитически практически невозможно. Благодаря дискретизации системы было доказано, что все слагаемые в ней имеют одинаковый порядок и ни одним из них пренебречь нельзя и поэтому систему уравнений необходимо решать полностью.

Проведенный анализ чувствительности показал какие технологические параметры могут повлиять на конечное распределение концентрации азота. С помощью них можно подобрать значения давлений на входе или выходе, или

скоростей фильтрации газов под необходимые условия, в которых проводится процесс газоразделения, а также использовать другие газы для разделения, изменив коэффициенты Генри и перехода для газов.

Благодаря полученным графикам зависимости концентрации азота внутри и снаружи мембраны от времени доказали, что созданная математическая модель работает правильно и не противоречит законам физики. Также, из графиков зависимостей концентрации азота от горизонтальной координаты приходим к тому, что положение патрубка не влияет на конечное значение концентрации азота на выходе из мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anshu Singh-Ghosal, Koros W.J. Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes. *Journal of Membrane Science* 174, 2000. P. 177–188.
2. Armin Ebrahimi, Mousa Meratizaman, Hamed Akbarpour Reyhani, Omid Pourali, Majid Amidpour. Energetic, exergetic and economic assessment of oxygen production from two columns cryogenic air separation unit. *Energy*, Volume 90, Part 2 ; 2015. P. 1298-1316.
3. Baker R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. No. 41. P. 1393–1411.
4. Chong K. C., Lai S. O., Thiam H. S., Teoh H. C., Heng S. L. Recent progress of oxygen/nitrogen separation using membrane technology. *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 11, No. 7, 2016. P. 1016 – 1030.
5. David F. Sanders, Zachary P. Smith, Ruilan Guo, Lloyd M. Robeson, James E. McGrath, Donald R. Paul, Benny D. Freeman. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* Volume 54, Issue 18; 2013. P. 4729-4761.
6. Nollet J. A. Investigations on the causes for the ebullition of liquids. *J. Membr. Sci.* 1995. V. 100. P. 1–3.
7. Paola Bernardo, Gabriele Clarizia. 30 Years of Membrane Technology for Gas Separation. *AIDIC Servizi*, 2013. P. 1999-2004.
8. Robeson, L.M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320, 2008. P. 390-400.
9. Smith A.R., Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology* 70, 2001. P. 115–134.
10. Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартяшева В.А. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии. *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело» №5. 2015, с. 336-376.*

11. Баренблатт Г. И. Движение жидкостей и газов в природных пластах/ Г. И. Баренблатт, В. М. Ентов, В. М. Рыжик. – М.: Недра, 1984. – 211 с.
12. Бекман И.Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для бакалавриата и магистратуры/ И.Н. Бекман. – 2-е изд., испр. и доп. –М.: Издательство Юрайт Серия: Университеты России, 2017. – 469 с.
13. Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М., Дьяченко О. В. и др. Техно-экономическое обоснование степени предварительной очистки Ne–Ne-смеси, Технические газы. 2001. № 1-2. С. 20–23.
14. Ганопольский Р.М., Гильманов А.Я., Деменчук М.А., Дмитриев И.О., Федоров К.М., Шевелев А.П. Методы определения коэффициента проницаемости селективно-проницаемых мембран. Национальная академия наук Беларуси. Инженерно-физический журнал. за январь-февраль 2021-с. 234-239.
15. Гильманов А.Я., Деменчук М.А., Шевелев А.П. Определение параметров установки с селективными мембранами. Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Т. 7. № 3 (27), 2021. С. 71-88.
16. Дроздов П.Н. Глубокая очистка газов методом мембранного газоразделения: Дис. д-ра техн. наук: 02.00.04. Нижний Новгород, 2005. 320 с.
17. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
18. Классификация мембран: [сайт]. URL: https://studref.com/648777/tehnika/klassifikatsiya_membran /(дата обращения: 01.06.2022).
19. Ковалев В.Л., Косьянчук В.В., Якунчиков А.Н. Свободномолекулярное течение газа через колеблющуюся мембрану. Известия российской академии наук. Механика жидкости и газа. № 4, 2014. С. 119-124.

20. Кузьменко И. Ф., Горохов В. А., Талакин О. Г. Устройство для концентрирования неона в газовых смесях, содержащих неон. Патент 2441693 РФ, Опубл. 27.12.2010.

21. Лысенко В. И., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику. Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 2. С. 285–292.

22. Макаревич Н.А. Теоретические основы адсорбции: учебное пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. - Архангельск: САФУ, 2015. - 362 с : ил.

23. Мембранные технологии и их применение: [сайт]. URL: <https://scienceforum.ru/2017/article/2017031944/> (дата обращения: 01.06.2022).

24. Мулдер М. Введение в мембранную технологию — М.: Мир, 1999. — 513 с.

25. Особенности мембраны систем обратного осмоса [сайт]. URL: <https://ziko.com.ua/ru/ochischennaya-vodi-article-membrany-sistem-obratnogo-osmosa/> (дата обращения: 02.06.2020).

26. Принцип работы мембранных установок (технология газоразделения на полимерных мембранах): [сайт]. URL: <http://makvol.ru/tehnologii/membrannaya/> (дата обращения: 02.02.2020).

27. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. т. II. М.: Наука, 1990, 591 с.

28. Скородумов Б. А., Талакин О. Г., Дашко В. Г., Почечуев С. В. Внедрение промышленных газоразделительных установок в различных областях промышленности, Тез. докл. XI Всеросс. науч. конф. “МЕМБРАНЫ-2010”, 4-8 октября 2010. Москва, 2010. С. 83.

29. Талакин О.Г., Н.Л. Докучаев. Разработка программы расчета мембранного процесса разделения многокомпонентных смесей и аналитические исследования процесса концентрирования водорода Отчет ОАО Криогенмаш № 4152. Балашиха: Криогенмаш. 2005.

30. Тихонов Н.А., Токмачев М.Г. Основы математического моделирования. Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2012-с. 91.

31. Токарь А.Ю. Мембранные процессы разделения. международный научно-исследовательский журнал, выпуск №1, 2014. С. 94-96.

32. Хванг С. Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. Москва: Мир, 1981.

ПРИЛОЖЕНИЕ**Код программы:**

```
program membranes1;

const

Pvh=10e5; //давление на входе

Pvih=9e5; //давление на выходе

P1=8e5;

l=1 ;//длина

m=0.1; // пористость

R=0.1 ;// радиус

r1in=40e-6; // внутренний радиус волокна

r2out=100e-6; //внешний радиус волокна

N=3600000 ; // число волокон в пучке

Mn2=28*10e-3; //молярная масса азота

Mo2=32*10e-3; // молярная масса кислорода

Mn=1665e-8; // динамическая вязкость азота

Mo=1910e-8; // динамическая вязкость кислорода

Kgn=40.2*133.3e-6; //коэффициент Генри для азота

Kgo= 19.3*133.3e-6; //коэффициент Генри для кислорода

Dn=0.73e-4 ; //коэффициент переноса азота через мембрану

Do2= 0.77e-4 ;//коэффициент переноса кислорода через мембрану

Cvh=0.79 ;//концентрация на входе

Cvih=0.95 ;//концентрация на выходе

Tem=273;// температура

Jm=100 ;

dT=1e-5 ;

pi=3.14;

dx=0.01;

Rb=8.31;

Patm=1e5;

var
```

```

povh,povih, A1,A2,A3, A4,A5, T, Msr1,xp,x: real;

Cin, Cout : array [1..100,1..2] of real;

Rin,Rout: array [1..100, 1..2] of real;

Pin,Pout: array [1..100, 1..2] of real;

Pp: array [1..100,1..2] of real;

ip:integer;

i:integer;

Tt:textfile;

begin

assignfile(Tt, 'output.txt');

rewrite(tt);

ip:=50;

xp:=ip/100;

Msr1:=(Mo+Mn)/2;

povh:=Mo2*Mn2*Pvh/(Rb*Tem*((1-Cvh)*Mn2+Cvh*Mo2));

povih:=Mo2*Mn2*Pvh/(Rb*Tem*((1-Cvih)*Mn2+Cvih*Mo2));

A1:= (N*Pi*r1in*r1in*r1in*r1in*r1in*r1in *povh*(1-m))/(8*Dn*Msr1*1*1*Kgn*povih*r2out*r2out);

A2:=(Kgn*Dn)/(Kgo*Do2);

A3:=(Pvih*m*r1in*r1in *(pi*R*R-N*pi*r2out*r2out))/(Pvh*8*Msr1*1*1*Dn*Kgn);

A4:=(povih/povh)*((R*R)/(N*r1in*r1in)-(r2out*r2out)/(r1in*r1in));

A5:=Pvih/Pvh;

For i:=1 to Jm do
begin
x:=0.01;
//h.y.
if i<ip then
begin
Pout[i,1]:= Patm/Pvh+(((P1-Patm)/Pvh)/(ln(1/xp)))*ln(x/xp);
end;

if i=1 then
begin
Pout[i,1]:=P1/Pvh;
end
else
begin
Pout[i,1]:=P1/Pvh+(((Patm-P1)/Pvh)/(ln(x/xp)))*ln(x/dx);
x:=x+dx;
//writeln (X, Pout[i,1]:1:5, ' ', P1/Pvh+(((Patm-P1)/Pvh)/(ln(x/xp)))*ln(x/dx),' ', P1/Pvh+(((Patm-
P1)/Pvh)/(ln(x/xp)))*ln(x/dx) );
end;

```

```

Pin[i,1]:=1-x+Pvih/Pvh*x;

Cin[i,1]:=0.79;

Cout[i,1]:=0.79;

Rin[i,1]:=Pin[i,1];

Rout[i,1]:=Pout[i,1];
//writeln (Pout[i,1]:1:5) ;
// writeln(Cin[i,1]);
end;

//rp.y.

Pin[1,1]:=1;

Pin[1,2]:=1;

Pout[1,1]:=0.8;

Pout[1,2]:=0.8;

Pout[ip,1]:=0.1;

Pout[ip,2]:=0.1;

Cin[1,1]:=0.79;

Cin[1,2]:=0.79;

Rin[1,1]:=Pin[1,1];

Rin[1,2]:=Pin[1,2];

Rout[1,1]:=Pout[1,1];

Rout[1,2]:=Pout[1,2];

Pin[100,1]:=0.9;

Pin[100,2]:=0.9;

Pout[100,1]:=0.8;

Pout[100,2]:=0.8;

Pout[ip,1]:=0.1;

Pout[ip,2]:=0.1;

Rin[100,1]:=Pin[100,1];

Rin[100,2]:=Pin[100,2];

Rout[100,1]:=Pout[100,1];

Rout[100,2]:=Pout[100,2];

T:=0;

```


while T<0.001 do

begin

For i:=2 to (Jm-1) do

begin

$$\text{Rin}[i,2]:=\text{Rout}[i,1]*\text{dT}/\text{A2}*(\text{Pin}[i,1]*(1-\text{Cin}[i,1])-\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*(1-\text{Cout}[i,1]))+\text{Rout}[i,1]*\text{dT}*(\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]-\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*\text{Cout}[i,1])+\text{Rin}[i,1]+\text{A1}*\text{dT}*(\text{Rin}[i+1,1]-\text{Rin}[i,1])/(dx*dx)*(\text{Pin}[i+1,1]-\text{Pin}[i,1])+\text{A1}*\text{dT}*\text{Rin}[i,1]*(\text{Pin}[i+1,1]-2*\text{Pin}[i,1]+\text{Pin}[i-1,1])/(dx*dx);$$

$$\text{Cin}[i,2]:=(\text{Rout}[i,1]*\text{A2}*\text{dT}*(\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]-\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*\text{Cout}[i,1])+\text{A1}*\text{dT}*(\text{Rin}[i+1,1]*\text{Cin}[i+1,1]-\text{Rin}[i,1]*\text{Cin}[i,1])*(\text{Pin}[i+1,1]-\text{Pin}[i,1])/(dx*dx)+\text{A1}*\text{dT}*\text{Rin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]/(dx*dx)*(\text{Pin}[i+1,1]-2*\text{Pin}[i,1]+\text{Pin}[i-1,1])+\text{Rin}[i,1]*\text{Cin}[i,1])/(\text{Rout}[i,1]*\text{dT}*(\text{Pin}[i,1]*(1-\text{Cin}[i,1])-\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*(1-\text{Cout}[i,1]))+\text{A2}*\text{Rout}[i,1]*\text{dT}*(\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]-\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*\text{Cout}[i,1])+\text{Rin}[i,1]*\text{A2}+\text{A2}*\text{A1}*\text{dT}*(\text{Pin}[i+1,1]-\text{Pin}[i,1])*(\text{Rin}[i+1,1]-\text{Rin}[i,1])/(dx*dx)+\text{A2}*\text{A1}*\text{dT}*\text{Rin}[i,1]/(dx*dx)*(\text{Pin}[i+1,1]-2*\text{Pin}[i,1]+\text{Pin}[i-1,1]));$$

$$\text{Cout}[i,2]:=(\text{A2}*\text{dT}*\text{Rout}[i,1]*(\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*\text{Cout}[i,1]-\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1])+\text{A3}*\text{dT}*(\text{Rout}[i,1]*\text{Cout}[i,1]-\text{Rout}[i-1,1]*\text{Cout}[i-1,1])*(\text{Pout}[i,1]-\text{Pout}[i-1,1])/(dx*dx)+\text{A3}*\text{dT}*\text{Rout}[i,1]*\text{Cout}[i,1]/(dx*dx)*(\text{Pout}[i+1,1]-2*\text{Pout}[i,1]+\text{Pout}[i-1,1])+\text{A4}*\text{Rout}[i,1]*\text{Cout}[i,1])/(\text{Rout}[i,1]*\text{dT}*(\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*(1-\text{Cout}[i,1])-\text{Pin}[i,1]*(1-\text{Cin}[i,1]))+\text{A3}*\text{A2}*\text{dT}*(\text{Pout}[i,1]-\text{Pout}[i-1,1])*(\text{Rout}[i,1]-\text{Rout}[i-1,1])/(dx*dx)+\text{A2}*\text{A3}*\text{dT}*\text{Rout}[i,1]/(dx*dx)*(\text{Pout}[i+1,1]-2*\text{Pout}[i,1]+\text{Pout}[i-1,1])+\text{A2}*\text{A4}*\text{Rout}[i,1]+\text{A2}*\text{dT}*\text{Rout}[i,1]*(-\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]+\text{A5}*\text{Pout}[i,1]*\text{Cout}[i,1]));$$

$$\text{Rout}[i,2]:=\text{dT}*(-\text{Rout}[i,1]/(\text{A2}*\text{A4})*\text{Pin}[i,1]*(1-\text{Cin}[i,1]))-\text{Rout}[i,1]*\text{dT}/\text{A4}*\text{Pin}[i,1]*\text{Cin}[i,1]+(\text{A3}*\text{A5}*\text{dT}*(\text{Rout}[i+1,1]-\text{Rout}[i,1])/(A4*dx*dx))*(\text{Pout}[i+1,1]-\text{Pout}[i,1])+(\text{A3}*\text{A5}*\text{dT}*\text{Rout}[i,1])/(A4*dx*dx)*(\text{Pout}[i+1,1]-2*\text{Pout}[i,1]+\text{Pout}[i-1,1])+\text{Rout}[i,1];$$

//writeln (i*dx:1:8, ' ',Cin[i,1], ' ', Cout[i,1]);//, ' ',Cout[i,2]:1:8, ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

//writeln (tt, i*dx:1:8, ' ',Cin[i,2]:1:8, ' ',Cout[i,2], ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

//readln;

end;

Rin[100,2]:=Pin[100,2];

Rout[100,2]:=Pout[100,2];

Cout[1,2]:=Cout[2,2];

$$\text{Cin}[100,2]:=(\text{Rout}[100,1]*\text{dT}*(\text{Pin}[100,1]*\text{Cin}[100,1]-\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*\text{Cout}[100,1])+\text{A1}*\text{dT}*(\text{Rin}[100,1]*\text{Cin}[100,1]-\text{Rin}[99,1]*\text{Cin}[99,1])*(\text{Pin}[100,1]-\text{Pin}[99,1])/(dx*dx)+\text{A1}*\text{dT}*\text{Rin}[100,1]*\text{Cin}[100,1]/(dx*dx)*(-\text{Pin}[100,1]+\text{Pin}[99,1])+\text{Rin}[100,1])/(\text{Rout}[100,1]/\text{A2}*\text{dT}*(\text{Pin}[100,1]*(1-\text{Cin}[100,1])-\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*(1-\text{Cout}[100,1]))+\text{Rout}[100,1]*\text{dT}*(\text{Pin}[100,1]*\text{Cin}[100,1]-\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*\text{Cout}[100,1])+\text{Rin}[100,1]+\text{A1}*\text{dT}*(\text{Pin}[100,1]-\text{Pin}[99,1])*(\text{Rin}[100,1]-\text{Rin}[99,1])/(dx*dx)+\text{A1}*\text{dT}*\text{Rin}[100,1]/(dx*dx)*(-\text{Pin}[100,1]+\text{Pin}[99,1]));$$

$$\text{Cout}[100,2]:=(\text{A2}*\text{dT}*\text{Rout}[100,1]*(\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*\text{Cout}[100,1]-\text{Pin}[100,1]*\text{Cin}[100,1])+\text{A3}*\text{dT}*(\text{Rout}[100,1]*\text{Cout}[100,1]-\text{Rout}[99,1]*\text{Cout}[99,1])*(\text{Pout}[100,1]-\text{Pout}[99,1])/(dx*dx)+\text{A3}*\text{dT}*\text{Rout}[100,1]*\text{Cout}[100,1]/(dx*dx)*(-\text{Pout}[100,1]+\text{Pout}[99,1])+\text{A4}*\text{Rout}[100,1]*\text{Cout}[100,1])/(\text{Rout}[100,1]*\text{dT}*(\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*(1-\text{Cout}[100,1])-\text{Pin}[100,1]*(1-\text{Cin}[100,1]))+\text{A3}*\text{A2}*\text{dT}*(\text{Pout}[100,1]-\text{Pout}[99,1])*(\text{Rout}[100,1]-\text{Rout}[99,1])/(dx*dx)+\text{A2}*\text{A3}*\text{dT}*\text{Rout}[100,1]/(dx*dx)*(-\text{Pout}[100,1]+\text{Pout}[99,1])+\text{A2}*\text{A4}*\text{Rout}[100,1]+\text{A2}*\text{dT}*\text{Rout}[100,1]*(-\text{Pin}[100,1]*\text{Cin}[100,1]+\text{A5}*\text{Pout}[100,1]*\text{Cout}[100,1]));$$

For i:=1 to Jm do

```

begin
  Rin[i,1]:=Rin[i,2];
  Cin[i,1]:=Cin[i,2];
  Rout[i,1]:=Rout[i,2];
  Cout[i,1]:=Cout[i,2];
end;

//writeln (T, ' ',Rin[1,2], ' ',Rout[1,2]); //Rin[i,2], ' ',Rout[i,2], ' ')Cin[1,2], ' ',Cout[1,2], ' ';

//readln;

//writeln (tt, T, ' ',Rin[1,2], ' ',Rout[1,2]);// ' ',Rin[i,2], ' ',Rout[i,2]) ,Cin[1,2], ' ',Cout[1,2], ' ' ,;

T:=T+dT;
for i:=1 to 100 do

  begin

    writeln (i*dx:1:8, ' ',Cin[i,2]:1:8, ' ',Cout[i,2]:1:8, ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

    writeln (tt, i*dx:1:8, ' ',Cin[i,2]:1:8, ' ',Cout[i,2]:1:8, ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

    end;
  readln;

end;

for i:=1 to 100 do

  begin

    writeln (i*dx:1:8, ' ',Cin[i,2]:1:8, ' ',Cout[i,2]:1:8, ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

    writeln (tt, i*dx:1:8, ' ',Cin[i,2]:1:8, ' ',Cout[i,2]:1:8, ' ',Rin[i,2]:1:8, ' ',Rout[i,2]:1:8);

    end;

  readln;

  CloseFile(tt);

end.

```