

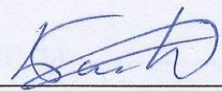
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И КОМПЬЮТЕРНЫХ НАУК
Кафедра фундаментальной математики и механики

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой

к.ф.-м.н.

 Басинский К.Ю.

7 июля 2019 г.

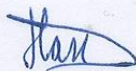
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УСТАНОВКИ
МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ

01.04.01 Математика

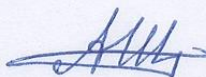
Магистерская программа «Вычислительная механика»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Пантюхин
Дмитрий
Евгеньевич

Научный руководитель
к.ф.-м. н., доцент



Шевелев
Александр
Павлович

Рецензент
Главный специалист
ООО «Тюмень НИИпроект»



Киселев
Данил
Алексеевич

г. Тюмень, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава 1. Теоретические основы фильтрации через полупроницаемые мембраны.....	5
1.1 Устройство мембранного модуля.....	5
1.2 Выбор мембран.....	6
1.3 Выбор рабочих параметров процесса разделения	7
Глава 2. Расчет разделения воздуха на кислород и азот с помощью полупроницаемых мембран.....	8
2.1 Задача разделения воздуха на компоненты	8
2.2 Решение обратных задач	12

Введение

Разделение жидких и газовых смесей на необходимые компоненты является важным процессом для многих секторов промышленности. Разделение с использованием полупроницаемых мембран - наиболее универсальный и экономный метод.

Мембранные методы используют для разделения смесей, состоящих из двух и более компонентов, а также для очистки и насыщения различных растворов.

Также интенсивно развиваются процессы разделения газовых смесей, в частности, выделение кислорода из воздуха, получение обогащенного кислородом воздуха, выделение гелия из природного газа и др.

Из сложившихся расчетов и опытных материалов, можно заключить, что применение полупроницаемых мембран в может дать существенную экономию при производстве продуктов сырья и дает возможности для создания простых, энергоемких и технологических схем, не загрязняющих экологию.

Объект исследования – полупроницаемые мембраны

Предмет исследования - фильтрация через полупроницаемые мембраны

Целью работы - смоделировать процесс разделения смесей газов в установках на основе полупроницаемых мембран

Задачи:

1. Изучить основные принципы работы мембранных установок;
2. Математически описать физические процессы, обеспечивающие функционирование полупроницаемых мембран;
3. Получить действующую методику определения коэффициента селективности для установок разделения азотно-кислородных смесей.

Структура диссертации.

Диссертация написана на 16 страницах, содержит введение, две главы, пять разделов, а также выводы, заключение и список литературы. В первой главе рассматриваются теоритические основы фильтрации через полупроницаемые мембраны. Во второй главе производится расчет разделения воздуха на кислород и азот с помощью полупроницаемых мембран, и определяются коэффициенты селективности газов.

Глава 1. Теоретические основы фильтрации через полупроницаемые мембраны

1.1 Устройство мембранного модуля

Мембрана в общем смысле – это натянутая пленка, обладающая упругостью. Полупроницаемая мембрана пропускает через себя только необходимые компоненты смесей веществ, в частности жидких или газовых. И основных требований к полупроницаемой мембране можно отнести высокую селективность и проницаемость. Также при выборе мембраны нужно учитывать её химическую стойкость к среде разделяемого потока сырья, и достаточную прочность при монтаже мембранной установки. Для долгосрочного использования и получения качественного продукта при разделении сырья требуется чтобы свойства мембраны оставались в пределах нормы [1].

На практике, как правило, используют блок, имеющий мембрану и именуемый мембранным модулем. Данный модуль - это ведущая часть мембранной установки. В простой системе мембранной установки применяется единый модуль. Поток сырья конкретного состава вводится в модуль с выбранной скоростью. Мембрана позволяет пропускать один компонент быстрее другого, таким образом их концентрация и скорость потока над мембраной меняются в зависимости от координаты. Впоследствии прохождения через модуль, поток сырья разделяется на пермеат и ретентат [2].

Ретентат (концентрат) - компонент потока, который мембрана не пропустила.

Пермеат (фильтрат) - поток, прошедший через мембрану [3].

1.2 Выбор мембран

Подбор мембран изначально рассчитывается по истинной селективности (отношение коэффициентов проницаемости определенных газов в предполагаемом полимере и зафиксированные в лабораторных условиях), затем переходят к наблюдаемой селективности в реальных мембранных аппаратах [4].

Мембраны, применяемые для газоразделения, должны обладать высокой проницаемостью и обеспечивать относительно высокую селективность. Однако высокие значения коэффициентов проницаемости, дают более низкие показатели селективности, поэтому газоразделительные мембраны делят на мембраны с высокими проницаемостями и мембраны с низкими проницаемостями [5].

Например, в процессе получения обогащенного кислородом воздуха для медицинских целей или получение стерильного воздуха для аэробных процессов ферментации применяют мембраны с высокими проницаемостями. В данном случае не требуется высокая селективность. Когда требуется высокая селективность, используются материалы с низкими проницаемостями на основе стеклообразных полимеров и ищут необходимый баланс между проницаемостью и селективностью.

Обычно разделение кислорода и азота получают криогенным способом (низкотемпературная ректификация), либо адсорбционным. Минусы этих методов состоят в сложности монтажа и больших габаритов установки, необходимость понижения температуры при применении криогенного метода или частая регенерации адсорбента для адсорбционного метода. Мембранные установки для разделения воздуха являются перспективным методом разделения смесей.

Мембранное разделение воздуха позволяет получать как обогащенный азот, так и обогащенный кислород. Газообразный азот применяется в металлургии для термообработки металлов. Обогащенный азот, как инертный газ используют для хранения топлива в резервуарах, а также в качестве инертной атмосферы для хранения продуктов. Обогащенный кислородом воздух применяют для интенсификации процессов горения. Обогащенный кислородом воздух, используемый в печах сокращает использование природного газа при горении, повышает температуру пламени и одновременно уменьшает образование углекислых газов. Обогащенный при помощи мембранных методов кислородом воздух применяется также в медицине и биотехнологии.

1.3 Выбор рабочих параметров процесса разделения

При увеличении температуры потока сырья, проходящего через мембрану, селективность мембран изменяется несущественно, в то же время, удельная производительность при этом возрастает (в диапазоне температур, где структура мембран устойчива к термическим воздействиям). Мембранный процесс разделения обычно ведется при температуре 20 - 25°C [6].

При существенном увеличении перепада давления через мембрану возрастает движущая сила процесса и увеличивается проницаемость, но в при этом полимерные мембраны деформируются, а при нормализации давления структура мембраны не принимает свою исходную форму. Деформация мембраны при постоянном давлении вызывает с течением времени постепенное уменьшение проницаемости, но селективность при этом возрастает.

Паспортная величина удельной производительности мембраны определяется по стандартному газу. Определение на реальном сырье можно только в эксперименте.

Глава 2. Расчет разделения воздуха на кислород и азот с помощью полупроницаемых мембран

2.1 Задача разделения воздуха на компоненты

Решим нестационарную задачу разделения воздуха на компоненты на полупроницаемой мембране.

Из закона Фика:

$$J = -D \cdot \text{grad}(c), \text{ где} \quad (2.1)$$

J – плотность потока массы,

D – коэффициент диффузии,

c – концентрация.

Выведем закон, определяющий массовый поток для смеси газов при пропускании через мембрану [б]:

$$J_i = k_i S (P_i^1 - P_i^2) \quad (2.2)$$

где J_i - удельный (через единицу площади) поток, P_i^k - парциальное давление по разные стороны мембраны, k_i - коэффициент пропускания i -го компонента.

Экспериментальные исследования зависимости коэффициента пропускания от термодинамических и других параметров процесса пока находятся в предварительной стадии, когда предлагаются эмпирические зависимости без соблюдения основных принципов подобия (1).

Рассмотрим принципиальные схемы экспериментов для определения коэффициентов проводимости селективно проводящей мембраны, рис. 1.

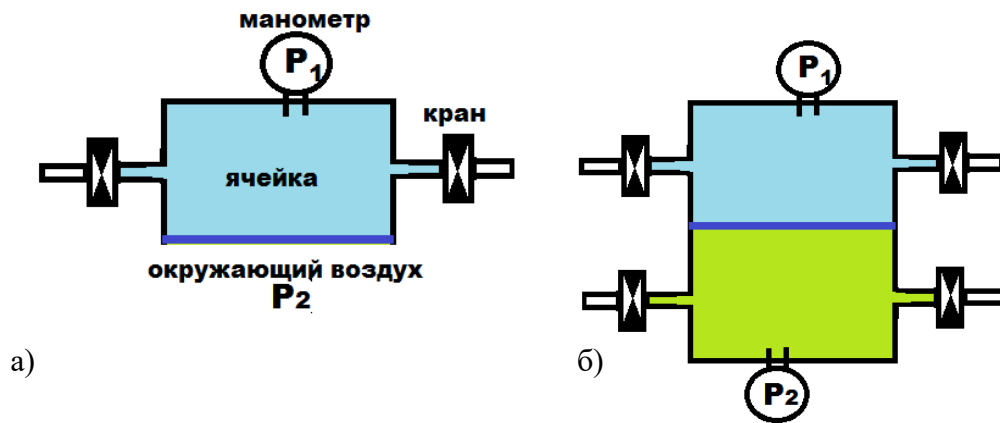


Рис.1. Принципиальные схемы экспериментальной установки для определения коэффициентов селективной проводимости мембран.

Рассмотрим первую схему предлагаемых экспериментов (рис. 1а), в которой смесь газа, находящаяся в замкнутой ячейке при избыточном давлении проходит через мембрану в открытую воздушную среду. Сделаем допущение о неизменности состава воздуха в окружающем пространстве и равенстве давления атмосферному. При нормальных условиях воздух можно с допустимой точностью считать идеальным газом, описываемым законом Менделеева - Клайперона. Тогда изменение массы i -го компонента газа в ячейке можно представить уравнением неразрывности [7,8]:

$$\frac{dM_i}{dt} = -J_i, \quad V \frac{d\rho c_i}{dt} = -k_i S (P_i^1 - P_i^{10}) \quad \text{или} \quad \frac{dP_i^1}{dt} = -\frac{k_i S R_g T}{V} (P_i^1 - P_i^{10}) \quad (2.3)$$

где V - объем ячейки, S - площадь мембраны, ρ - плотность воздуха в ячейке, c_i - концентрация, а P_i^{10} - исходное парциальное давление i -го компонента газа, R_g - газовая постоянная для воздуха, T - температура.

Найдем общее решение уравнения:

$$\frac{dP_i^1}{dt} = -K_i (P_i^1 - P_i^{10}), \quad \text{где } K_i = k_i S R_g T / V$$

$$\frac{dP_i^1}{P_i^1 - P_i^{10}} = -K_i dt \Rightarrow \int \frac{d(P_i^1 - P_i^{10})}{P_i^1 - P_i^{10}} = \int -K_i dt$$

$$\ln |P_i^1 - P_i^{10}| = -K_i t + \ln C$$

$$P_i^1 - P_i^{10} = C e^{-K_i t}$$

$$P_i^1 = P_i^{10} + C e^{-K_i t}$$

При заданном начальном давлении в ячейке P_i^{10} и атмосферном вне её P_i^{at} :

$$P_i^{10} = C + P_i^{at}$$

$$C = P_i^{10} - P_i^{at}$$

При начальном давлении в ячейке P_i^{10} и атмосферном вне её P_i^{at} , решение уравнения представляется в виде экспоненциальной функции времени и коэффициента пропускания:

$$P_i^1 = (P_i^{10} - P_i^{at})e^{-K_i t} + P_i^{at} \quad (2.4)$$

где $K_i = k_i S R_g T / V$.

Полное давление в ячейке выражается суперпозицией решений (также, наложено ограничение о равенстве первоначальной концентрации компонентов в ячейке и концентрации этих компонентов в атмосфере):

$$P^1 = (P^{10} - P^{at}) \sum_i c_i^0 e^{-K_i t} + P^{at} \quad (2.5)$$

где c_i^0 – исходная концентрация компонентов в воздухе и в ячейке.

Вводя безразмерное давление, получим:

$$\bar{P} = \frac{P^1 - P^{at}}{P^{10} - P^{at}} = \sum_i c_i^0 e^{-K_i t} \quad (2.6)$$

В случае ячейки с мембраной, делящей её внутренний объем на два равных сегмента (рис. 1.б), парциальные давления компонентов газа будут изменяться с обеих сторон мембраны по индивидуальным законам [9].

При изотермическом процессе, сумма парциальных давлений по обе стороны мембраны остаётся постоянной для каждого отдельного компонента

$$\frac{dP_i^1}{dt} = -\frac{dP_i^2}{dt} \Rightarrow P_i^1 + P_i^2 = const \quad (2.7)$$

Решение задачи о выравнивании давления в ячейке с воздухом/смесью газов, разделенной на две части мембраной, будет иметь вид:

$$\frac{P_i^1 - P_i^*}{P_i^{10} - P_i^*} = e^{-K_i t}, \quad \frac{P_i^2 - P_i^*}{P_i^{20} - P_i^*} = e^{-K_i t}, \quad P_i^* = \frac{P_i^1 + P_i^2}{2} \quad (2.8)$$

Решение для общего давления (суммируем все парциальные давления и предполагаем, что концентрации компонент смеси в обоих сегментах ячейки

c_i^0 первоначально одинаковы) по разные стороны мембраны имеет вид аналогичный (2.6):

$$\overline{p^k} = \frac{p^k - p^*}{p^{k0} - p^*} = \sum_i c_i^0 e^{-K_i t}, \quad k = 1, 2 \quad (2.9)$$

В простейшем варианте, когда в обеих частях ячейки содержится один газ, решение имеет вид:

$$\overline{p} = \frac{p^1 - p^*}{p^{10} - p^*} = e^{-K_i t}, \quad p^* = \frac{p^{10} + p^{20}}{2}, \quad (2.10)$$

при одинаковых начальных составах газа в начальный момент времени

$$P_i^* = P_i^0.$$

Основные формулы:

Формула для построения графика давления $\overline{P}(\tau)$:

$$\overline{P} = c_1^0 e^{-K_{10} \overline{K}_1 T_0 \tau} + c_2^0 e^{-K_{20} \overline{K}_2 T_0 \tau}, \text{ где}$$

T_0 – заданное время, являющееся константой,

K_{10}, K_{20} – начальные коэффициенты пропускания, являющиеся константами,

τ – характерное время процесса разделения газов,

c_1^0, c_2^0 – начальная концентрация азота и кислорода,

$\overline{K}_1, \overline{K}_2$ – безразмерные коэффициенты пропускания азота и кислорода.

Формула, для построения графика коэффициента селективности азота от коэффициента селективности кислорода $\widetilde{K}_1(\widetilde{K}_2)$:

$$\widetilde{K}_1 = \frac{1}{K_{10} T_0 \tau} \ln \frac{c_1^0}{p - c_2^0 e^{-K_{20} \overline{K}_2 T_0 \tau}} \quad (2.11)$$

где

T_0 – заданное время, являющееся константой,

K_{10}, K_{20} – начальные коэффициенты пропускания, являющиеся константами,

τ – характерное время процесса разделения газов,

c_1^0, c_2^0 – начальная концентрация азота и кислорода,

$\overline{K}_1, \overline{K}_2$ – безразмерные коэффициенты пропускания азота и кислорода.

2.2 Решение обратных задач

При помощи экспериментальных данных по динамике давления в ячейке производится расчет для обратных задач. Для газов, имеющих близкие проводимости, учет конкуренции перетока через селективные мембраны важен имеет существенную роль, таким образом, нужно разделить компоненты воздуха на три составляющие: азот ($i=1$), кислород ($i=2$), другие газы ($i=3$). Задача сведётся к определению трех коэффициентов проводимости. Однако, в силу того, что в воздухе концентрации азота и кислорода значительно превышают концентрацию других газов, а коэффициенты проводимости отличаются не столь значительно в большинстве случаев достаточно оставить в рассмотрении лишь два газа – азот и кислород [10].

Потребуется сделать замеры давления в трёх моментах времени $\bar{P}(t_1)$, $\bar{P}(t_2)$, $\bar{P}(t_3)$, а также определить их коэффициенты проводимости для ячейки с выходом на открытый воздух из системы уравнений (2.6). Выбор произвольных моментов времени, исходя из зависимости давления от времени, повышает точность расчетов.

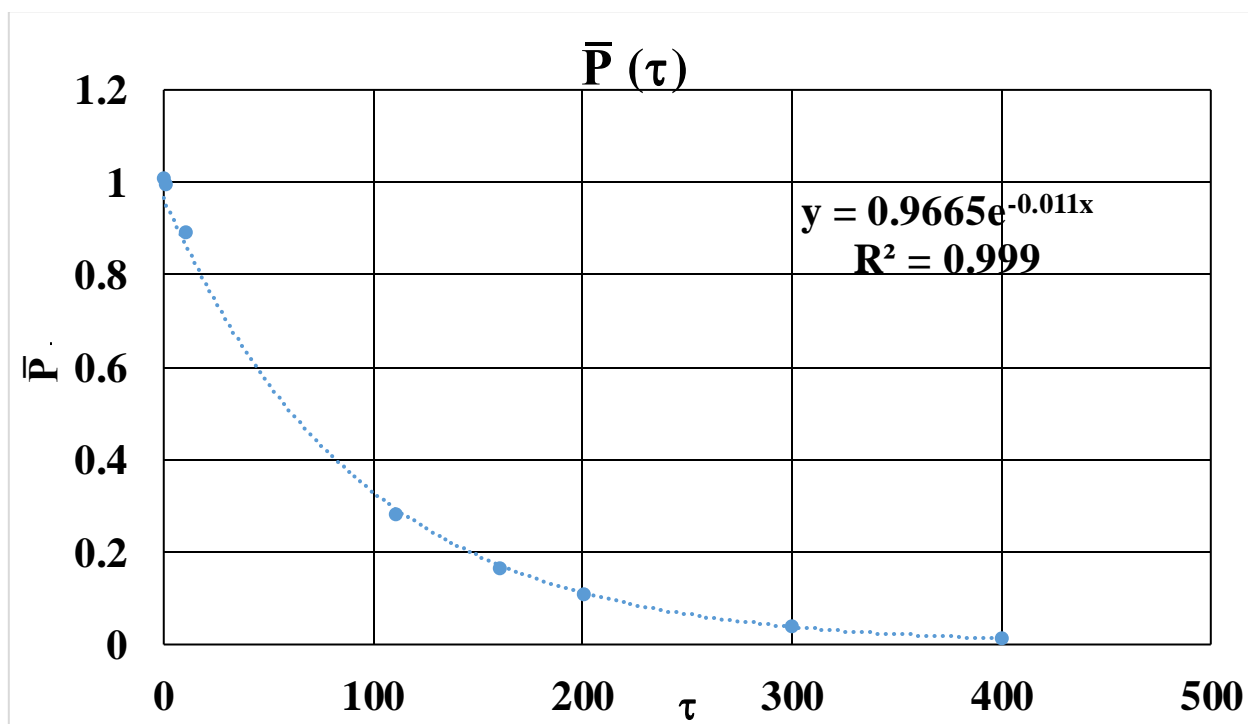


График зависимости безразмерного давления от безразмерного времени.

Формула, по которой строился график давления $\bar{P}(\tau)$:

$$\bar{P} = c_1^0 e^{-K_{10} \bar{K}_1 T_0 \tau} + c_2^0 e^{-K_{20} \bar{K}_2 T_0 \tau},$$

Предлагается графический метод поиска решения для пары газов. Он состоит в построении графиков зависимости коэффициента K_1 от другого коэффициента K_2

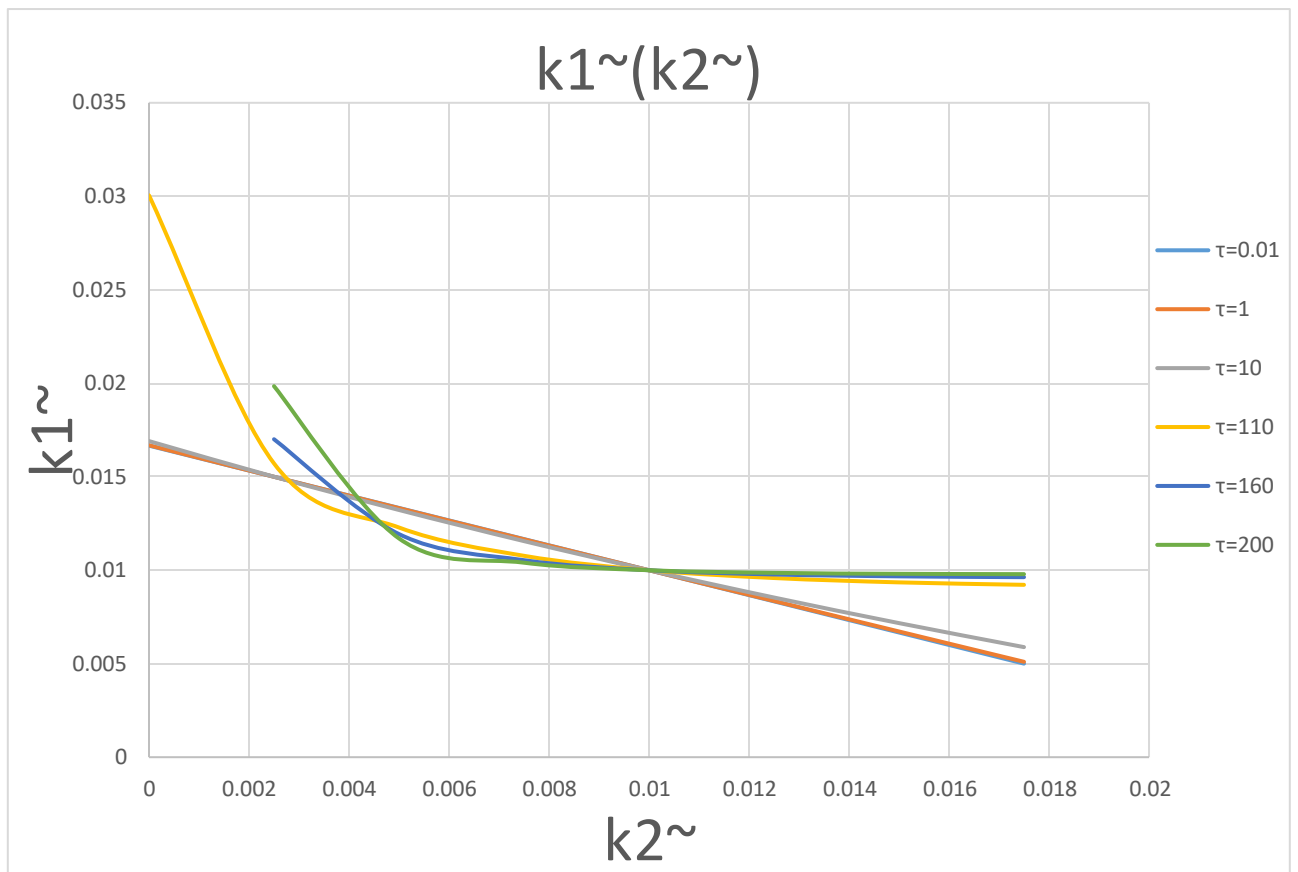


График зависимости безразмерного коэффициента селективности азота от безразмерного коэффициента селективности кислорода.

Формула, по которой строился график коэффициента селективности азота от коэффициента селективности кислорода $\tilde{K}_1(\tilde{K}_2)$:

$$\tilde{K}_1 = \frac{1}{\tau T_0 K_{10}} \ln \frac{c_0^1}{\bar{P} - c_2^0 e^{-\tilde{K}_2 K_{20} T_0 \tau}}.$$

Из данных графиков вырисовывается один очень полезный вывод, что решение у нас имеется только одно и оно четко различимо в точке (0,01;0,01).

При обезразмеривании уравнения получается несколько лучший результат, показанный на графиках.

Легко видеть, что давление убывает почти экспоненциально: быстрый его спад наблюдается на промежутке (0;200), затем давление постепенно выравнивается.

ВЫВОДЫ

1. Изучены основные принципы работы мембранных установок, на основании которых получено математическое описание физических процессов, обеспечивающих функционирование полупроницаемых мембран.

2. Произведено обезразмеривание системы уравнений для определения коэффициентов селективности газов, позволяющее увеличить точность результатов и судить о вкладе различных процессов в результат.

3. Была получена зависимость коэффициента селективности азота от коэффициента селективности кислорода, для разных характерных времен разделения газов все зависимости пересекаются в одной точке, которая и является истинным решением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была решена задача моделирования процесса получения практически чистого азота из воздуха, а также найдены зависимости безразмерных величин: давления от времени, коэффициента азота от кислорода. Последняя зависимость, на которой было построено несколько графиков для различных безразмерных времен, дала нам точное и единственное решение, что позволит в дальнейшем использовать данную информацию при расчетах коэффициентов селективности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Baker R. W. Future directions of membrane gas separation technology // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – No. 41. – P. 1393–1411.
2. Hogsett E.J., Mazur W. H. Estimate membrane system area / *Hydrocarbon Processing.* – No. 9(A). 1983 – P. 52–54.
3. В.Л. Бондаренко, Н.П.Лосяков, Ю.М.Симоненко, А.П.Чуклин, И.Ф.Кузьменко, О.Г.Талакин Мембранное разделение газовых смесей на основе компонентов воздуха *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”*. 2012 - 27с.
4. Бекман И.Н. Мембраны в медицине. Курс лекций. Москва, 2010г. (<http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.htm>) – 8 с.
5. <http://fb.ru/article/194252/membranyi---eto-chto-takoe-biologicheskaya-membrana-funktsii-i-stroenie>, 01.06.2019.
Мембраны - это что такое? Биологическая мембрана: функции и строение.
6. Р.М. Ганопольский, К.М. Федоров, А.П. Шевелёв, И.О. Дмитриев. «Сравнительный анализ методов определения селективной проводимости полупроницаемых мембран» // 2019.
7. Внедрение промышленных газоразделительных установок в различных областях промышленности / Б.А. Скородумов, О.Г. Талакин, В.Г. Дашко, С.В. Почечуев. // Тез. докл. XI Всеросс. науч. конф. “МЕМБРАНЫ-2010”. – Москва, 4-8 октября 2010г. // – С. 83. ISSN 0236-3941. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”*. 2012 39
8. Бондаренко В. Л., Симоненко Ю. М. Криогенные технологии извлечения редких газов. – Одесса: ПО “Издательский центр”, 2009. – 232 с.
9. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику. В.И. Лысенко, Д.Ю. Труфанов, С.П. Бардаханов // *Теплофизика и аэромеханика*, 2011, том 18, № 2 -289с.
10. Nollet J.A. // *Histoire de l’Academie Royale des Sciences, Annee MDCCXLVIII, (1752).* – P. 57–104.