

УДК 66.071.6.081.6

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В МЕМБРАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

В. И. Байков, П. К. Зновец, И. Ю. Костарева, Н. В. Примак

*Лаборатория мембранного массопереноса,
Институт тепло-и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной Академии Наук
Беларуси, Минск, Беларусь,
primak@hmti.ac.by*

Проанализировано влияние технологических параметров на процессы массопереноса в мембранных газоразделительных установках плоскорамного и полволоконного типа на основе разработанной математической модели процесса газоразделения, что позволило прогнозировать оптимальные режимы эксплуатации модулей с селективно-проницаемыми мембранами для задачи выделения водорода из синтез-газа (газовой смеси из оксида углерода и водорода), удовлетворяя заданным условиям на получаемый водород.

Ключевые слова: Мембранный газоразделительный элемент, массоперенос, селективно-проницаемая мембрана, синтез-газ, водород

Обозначения: $Pe = \bar{V}R/D$ – поперечное диффузионное число Пекле; D – коэффициент диффузии, m^2/c ; R – радиус (полуширина) канала, м; \bar{V} – скорость проникания, м/с; Λ – коэффициент проницаемости мембраны, моль·м/($m^2 \cdot c \cdot Pa$); M – молярная масса проникающего компонента, кг/моль; \bar{p} – давление, Па; β – селективность мембраны; ρ – плотность, кг/ m^3 ; δ_m – эффективная толщина мембраны, м; c – концентрация легкопроникающего компонента, мас. доля; α – характеристика геометрии канала ($\alpha = 0$ соответствует плоскорамному каналу, $\alpha = 1$ – полволоконному каналу);
Индексы: 0 – значение на входе в канал; 1 – водород; 2 – оксид углерода; w – значение на стенке напорного канала; permeate – пермеат; retentate – ретентат.

Введение. Одной из важнейших научно-технических задач, стоящих перед промышленностью, является создание, разработка и внедрение высокоэффективных, экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих технологий. В значительной мере таким требованиям отвечают мембранные методы. Это обусловлено экологической чистотой процесса, компактностью устройства, а также экономичностью и низкая энергоемкостью, которые обеспечиваются тем, что энергия требуется только для создания градиента давления, являющегося движущей силой процесса. В связи с этим весьма перспективным представляется применение мембранного метода получения водорода из газовых смесей, в частности для извлечения и рециркуляции водорода, содержащегося в синтез-газе или для регулировки соотношения H_2/CO путем удаления избытка водорода через мембранные модули (рис. 1).

Ввиду разнообразия технологических задач, которые можно решить мембранным методом, требуется создание широкого спектра аппаратов мембранного разделения оптимальной конструкции. Поэтому целесообразно и экономически оправданно

математическое моделирование процесса газоразделения в селективно-проницаемых элементах мембранной установки.

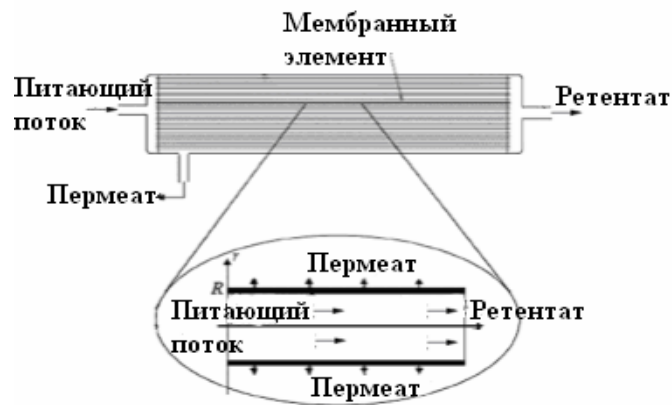


Рис. 1. Схема проточного мембранного газоразделительного модуля. (Мембранный модуль – коллектор, состоящий из нескольких однотипных мембранных элементов для разделения потоков питания на поток пермеата и ретентата. Питающий поток – поток газовой смеси, подаваемый на вход газоразделительного модуля. Пермеат – поток, содержащий проникший через мембрану в дренажный канал газ. Ретентат – поток обедненного газа, выходящий из напорного канала мембранного элемента без прохождения через мембрану.)

Процесс массопереноса при мембранном разделении состоит из нескольких последовательных стадий: переноса компонентов исходного потока к мембране, массопереноса их через мембрану, массоотдачи от поверхности мембраны в поток пермеата. На каждой стадии процесса перенос вещества встречает определенное сопротивление [1–4]. Таким образом, проблема баромембранного газоразделения в мембранном элементе связана с сопряженной задачей массопереноса со специфическими граничными условиями сопряжения массовых потоков на мембране.

1. Оценка внешнедиффузионного сопротивления. Повышение давления в напорном канале, селективности и проницаемости мембраны ведет к интенсификации процесса массопереноса при селективном мембранном газоразделении, характеризуемым поперечным числом Пекле Pe (отношение скорости проникания \bar{V} и скорости диффузионного перемешивания D/R):

$$Pe = \frac{\bar{V}}{D/R} = \frac{\Lambda_1 M_1 \bar{p} / \delta_m}{\rho D / R} \left(c_w \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) + \frac{1}{\beta} \right) \quad (1)$$

Оценим поперечное число Пекле Pe . Обратное сопротивление массопереносу для плоскостранного элемента ($\alpha = 0$): $\Lambda_1 M_1 / \delta_m \sim 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ (м/с)}^{-1}$; давление в напорном канале $\bar{p} \sim 10^5 \div 10^6 \text{ Па}$; $\rho D \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}\cdot\text{с)}$; $R \sim 1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; селективность $1 < \beta < \infty$ ($\beta = \infty$ полупроницаемая мембрана). Тогда комплекс $\frac{\Lambda_1 M_1 \bar{p} / \delta_m}{\rho D / R} \sim 10^{-3} \div 10^{-1}$.

Обратное сопротивление массопереносу для поволоконного элемента ($\alpha = 1$): $\Lambda_1 M_1 / \delta_m \sim 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ (м/с)}^{-1}$; давление в напорном канале $\bar{p} \sim 10^6 \div 10^7 \text{ Па}$; $\rho D \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}\cdot\text{с)}$; $R \sim 1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Тогда комплекс $\frac{\Lambda_1 M_1 \bar{p} / \delta_m}{\rho D / R} \sim 10^{-3} \div 10^{-1}$. С увеличением селективности интенсивность процесса подает за счет увеличения содержания

труднопроницающего компонента газовой смеси на поверхности мембраны, в результате чего внешнедиффузионное сопротивление резко снижает массообменную эффективность мембранного разделения. При больших поперечных числах Пекле Pe нельзя пренебрегать конвективным внешнедиффузионным сопротивлением (рис. 2).

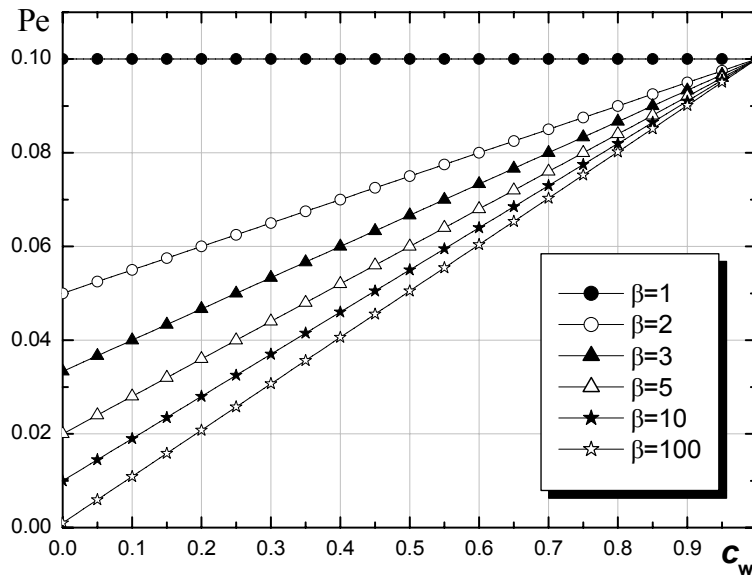


Рис.2. Влияние селективности на интенсификацию процесса мембранного газоразделения при $\frac{\Lambda_1 M_1 \bar{p} / \delta_m}{\rho D / R} = 10^{-1}$

В случае не учета внешнедиффузионного сопротивления ошибка при расчете концентрации легкопроницающего компонента в канале может достигать 50 % (рис.3).

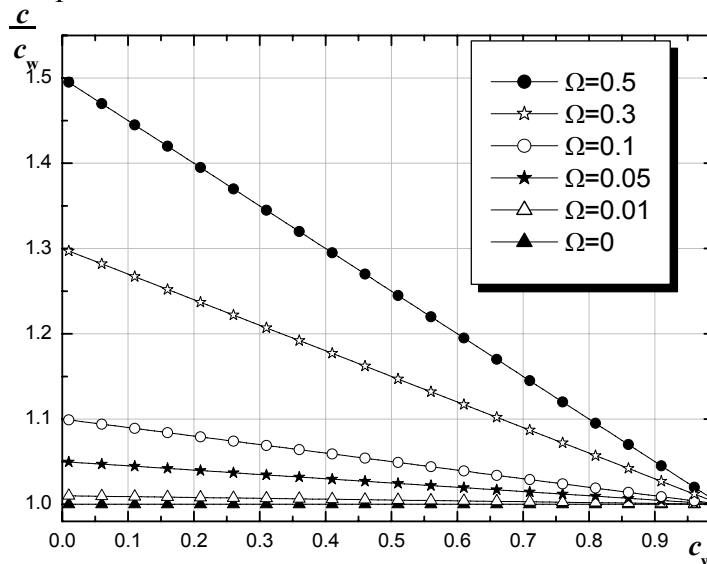


Рис.3 Влияние внешнедиффузионного сопротивления на концентрацию при различных

$$\Omega = \frac{\Lambda_1 M_1}{\delta_m} \bar{p} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) / \frac{\rho D}{R}.$$

Влияние внешнедиффузионного сопротивления массопереносу на рабочие характеристики мембранного газоразделения отрицательно, так как вследствие этого снижается движущая сила процесса разделения, скорость проникания газа через мембрану, производительность мембранной газоразделительной установки по

целевому компоненту. В результате производительность элемента лимитируется внешнедиффузионным сопротивлением. Отношение между профилями концентрации увеличивается с увеличением комплекса $\frac{\Lambda_1 M_1}{\delta_m} \bar{p} \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) / \frac{\rho D}{R}$. Усилия, направленные на создание высокопроницаемых и высокоселективных мембран, могут оказаться напрасными, если не развить способы, связанные с интенсификацией массопередачи от поверхности мембран в ядро потока, что позволяет выровнять концентрации у поверхности мембраны и потоке газовой смеси.

Поэтому целесообразно расчет и анализ работы аппаратов, в которых существенно влияние и конвективного внешнедиффузионного сопротивления, и влияние сопротивления внутри мембраны, и аппаратов, в которых преобладающим является влияние сопротивления внутри мембраны, проводить отдельно.

2. Математическая модель. Напорный канал представляет собой плоскую щель или полое волокно. Течение в напорном канале является двумерным и симметричным относительно оси канала, ламинарным, стационарным, полностью развитым на входе в канал. Газовая смесь – бинарная, несжимаемая, процесс – изотермический, коэффициенты вязкости, диффузии, проницаемости – постоянные. Второй вязкостью и бародиффузией пренебрегаем.

Для моделирования мембранного газоразделения используется система уравнений, содержащая уравнения неразрывности, движения и конвективной диффузии, имеющая в безразмерных переменных вид [5, 6]:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + r^{-\alpha} \frac{\partial (r^\alpha v)}{\partial r} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{1}{\text{Re} \varepsilon} \left[r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\alpha \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right], \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{\text{Pe}_D \varepsilon} r^{-\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\alpha \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4)$$

при граничных условиях:

на входе в канал (при $x = 0$)

$$c = c_0, \quad p = p_0, \quad u = \frac{\alpha + 3}{2} (1 - r^2), \quad (5)$$

на оси (в плоскости) симметрии (при $r = 0$)

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad (6)$$

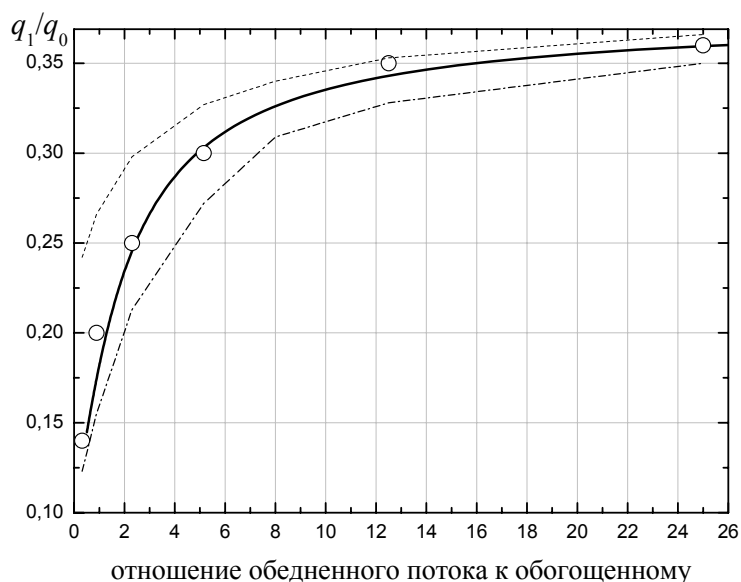
на мембране (при $r = 1$)

$$u = 0, \quad \left[(1 - c(x, r)) v(x, r) + \frac{1}{\text{Pe}_D \varepsilon} \frac{\partial c(x, r)}{\partial r} \right]_{r=1} = \Lambda_2 M_2 (1 - c_w(x)) \frac{p(x) u_0}{\delta_m \varepsilon}. \quad (7)$$

$$v(x, 1) = V(x) = (\Lambda_1 M_1 c_w(x) + \Lambda_2 M_2 (1 - c_w(x))) \frac{p(x) u_0}{\delta_m \varepsilon}. \quad (8)$$

Методы решения сопряженной задачи разделения бинарных газовых смесей в плоскостных и полуволнообразных мембранных элементах с учетом внешнего конвективного и внутримембранного диффузионных сопротивлений рассмотрены в работе [6]. Разработана методика расчета скорости проникновения газа через селективно-проницаемую мембрану (через мембрану проходят обе газовые компоненты, но с различной скоростью проникновения через мембрану). Суть методики заключается в сведении интегродифференциального уравнения для скорости проникновения к обыкновенному нелинейному дифференциальному уравнению первого порядка, которое решается методом Рунге-Кутты четвертого порядка [7], что позволяет получить адекватную информацию о характеристиках газоразделения в мембранном модуле (чистота пермеата по целевому компоненту, чистота ретентата по целевому компоненту, производительность мембранной установки).

Было проведено сопоставление расчетных данных с экспериментальными данными О.А. Осипова и др. [8] при исследовании процесса разделения смеси, содержащей 10% гелия и 90% метана, в мембранном элементе с ассиметричной мембраной из поливинилтриметилсилана при давлении $\bar{p}_0 = 1.02$ МПа в напорном канале, где метан является трудно проникающим газом. Режим течения газовой смеси в канале ламинарный. Как видно из рис. 4 расчет по предлагаемой модели имеет хорошую сходимость с результатами экспериментов.



отношение обедненного потока к обогащенному
штриховая кривая – расчет по модели идеального вытеснения;
пунктирная кривая – расчет по модели идеального перемешивания;
сплошная кривая – расчет по предлагаемой модели; точки – экспериментальные данные [9]
Рис.4. Зависимость концентрации гелия в пермеате от отношения потока ретентата к потоку пермеата

Данные расчета по предлагаемой модели расположены между кривыми для предельных случаев: режима идеального перемешивания (концентрация и суммарное давление практически постоянны в потоке пермеата и сбросном потоке ретентата, допуская полное поперечное выравнивание состава газа из-за больших значений коэффициента диффузии при сравнительно низких давлениях, малой проницаемости и селективности мембран, небольшие значения коэффициента деления) и режима идеального вытеснения (продольная скорость и длина канала со стороны высокого давления настолько велики, что число Пекле Pe достаточно велико для того, чтобы движение потока было поршневым). При малых значениях отношения обедненного потока к

обогащенному потоку кривая расчета по предлагаемой модели ближе к кривой для идеального перемешивания, а при увеличении отношения приближается к кривой для идеального вытеснения.

3. Влияние технологических параметров на процессы мембранного массопереноса.

В результате исследований рассмотрены влияния давления в напорном канале и среднерасходной скорости на функционирование мембранных аппаратов. Одним из наиболее важных аспектов этих исследований является получение сверхчистого водорода. По этой причине огромное внимание в последнее время было сфокусировано на применении мембран, избирательно проницаемых для водорода. В работе рассмотрено извлечение из синтез-газа водорода свободного от оксида углерода в мембранных аппаратах с композитными мембранами на основе полимерных материалов, что позволяет получить лучшие результаты по сравнению с традиционными газоразделительными аппаратами с точки зрения энергоэффективности и ресурсосбережения [9, 10].

Влияние давления на мембранное газоразделение различно: с ростом давления в напорном канале увеличивается конвективное внешнедиффузионное сопротивление, вследствие чего снижается чистота пермеата и ретентата, с другой стороны наблюдается обратный эффект, поскольку возрастание давления повышает движущую силу переноса водорода через мембрану. На рис. 5, 6 показаны зависимости отношения концентрации водорода на мембране к среднемассовой концентрации водорода в ретентате от давления в напорном плоскостном и полуволоконном канале. С ростом давления доля водорода непосредственно у мембраны падает, резко снижая движущую силу процесса селективного массопереноса целевого компонента. По мере истощения разделяемой смеси синтез-газа и вследствие внешнедиффузионного сопротивления концентрация водорода падает, причем, чем выше давление и больше доля проникшего потока, тем заметнее отличается среднемассовый состав ретентата от состава на поверхности мембраны, а так же ухудшается коэффициент извлечения в процессе разделения смеси. Для мембран с низкой долей синтез-газа, проникшего через мембрану, максимальное извлечение водорода наблюдается при низких давлениях (область нарастания внешнедиффузионного сопротивления). С ростом доли синтез-газа, проникшего через мембрану, оптимальное давление смещается в сторону больших значений (влияние сопротивления массообмену в напорном канале падает за счет истощения ретентата по целевому компоненту, т. е. водороду).

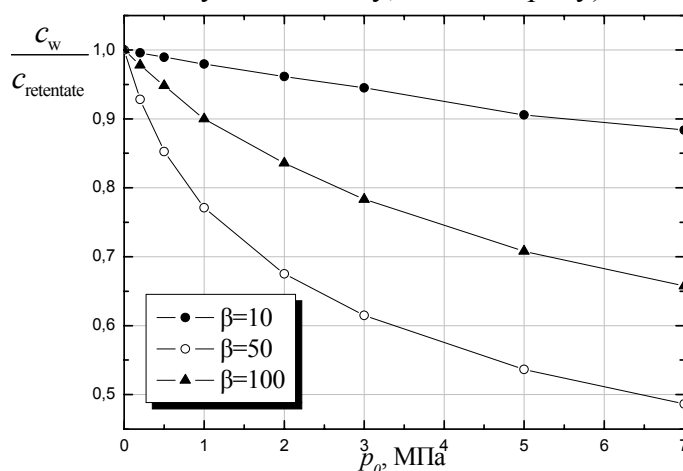


Рис.5. Зависимость отношения концентрации водорода на мембране к среднемассовой концентрации водорода в ретентате от давления в напорном плоскостном канале с $R=10^{-3}$ м при среднерасходной скорости $u_0=1$ м/с.

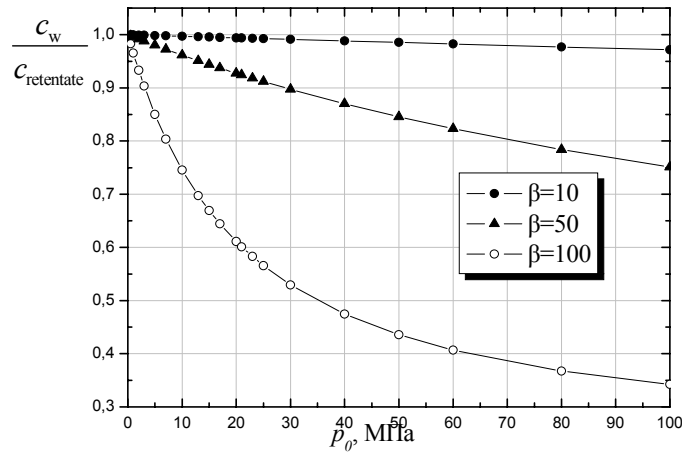


Рис.6. Зависимость отношения концентрации водорода на мембране к среднemasсовой концентрации водорода в ретентате от давления в напорном волоконном канале с $R=10^{-4}$ м при среднерасходной скорости $u_0=1$ м/с.

На рис. 7, 8 показано, что при увеличении дополнительного потока питания влияние внешнедиффузионного сопротивления на процессы мембранного газоразделения снижается. При этом степень извлечения водорода, т.е. производительность по целевому компоненту по отношению к питающему потоку, уменьшается.

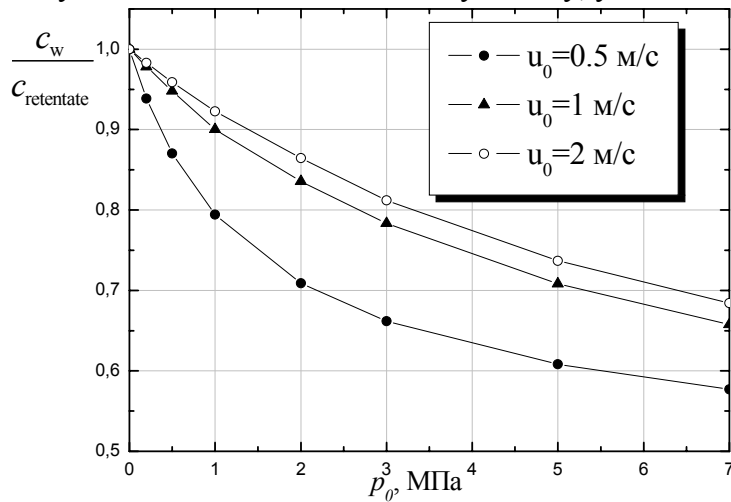


Рис.7. Зависимость отношения концентрации водорода на мембране с $\beta=50$ к среднemasсовой концентрации водорода в ретентате от давления в напорном плоскостном канале с $R=10^{-3}$ м.

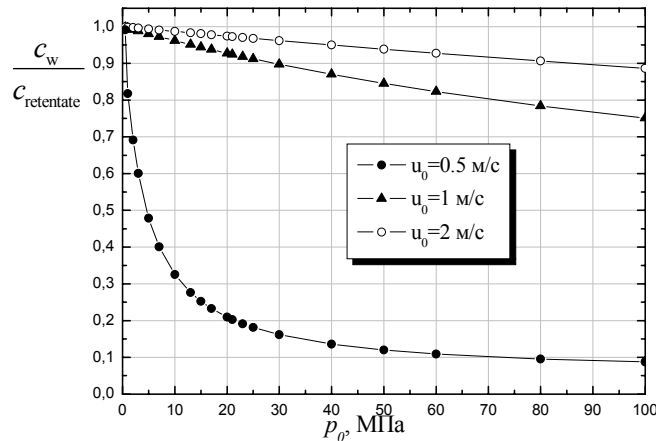


Рис.8. Зависимость отношения концентрации водорода на мембране с $\beta=50$ к среднemasсовой концентрации водорода в ретентате от давления в напорном волоконном канале с $R=10^{-4}$ м.

Заключение. На основе решения сопряженной задачи массообмена при разделении бинарных газовых смесей (в частности выделение водорода из синтез-газа) в селективно-проницаемых мембранных элементах рассмотрено влияние технологических параметров на процессы мембранного газоразделения, что позволило обосновать и оценить оптимальную область давления в напорном канале проточного элемента. Установлено, что производительность элемента лимитируется внешнедиффузионным сопротивлением. Для максимального извлечения водорода из синтез-газа и получения чистого пермеата по водороду в случае высокоселективных мембран оптимальное давление смещается в сторону больших значений, в случае низкоселективных – в область малых давлений.

Работа проводилась в рамках государственной комплексной программы прикладных научных исследований “Водород”, задание “Водород-08” “Разработка научных основ и получение чистого водорода при мембранном разделении синтез-газа”

Литература

- [1]. Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.
- [2]. Хванг С-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
- [3]. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
- [4]. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007.
- [5]. Байков В.И., Костарева И.Ю., Примак Н.В. Теория мембранного разделения бинарных газовых смесей . ИФЖ. 2004. Т. 77, № 5. С.113-117.
- [6]. Байков В.И., Примак Н.В. Мембранное селективное разделение бинарных газовых смесей. ИФЖ. 2007. Т. 80, № 2. С. 161–165.
- [7]. Байков В.И., Примак Н.В. Скорость проникания при селективном мембранном газоразделении . ИФЖ. 2007. Т. 81, № 3.
- [8]. Осипов О.А., Рукин Н.М. Расчет мембранного газоразделения на асимметричной мембране. ТОХТ. 1987. Т.21, №2. С. 254–258.
- [9]. Примак, Н.В. Влияние характеристик мембраны на скорость проникания водорода из синтез-газа. Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэх. навук. 2006. № 5. С.86–89.
- [10]. Байков В.И., Примак Н.В. Определение оптимальных параметров выделения водорода из синтез-газа в мембранных установках. Сборник тезисов докладов V научной школы-конференции “Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики”. Алушта, Украина, 24–30 сентября 2007 г. С. 135.