УДК 534.22:539.19

# АКУСТИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ МЕМБРАННЫХ ВОЗДУХОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ И СИСТЕМ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Мищенко М.В., Виноградов Н.П., Тюнин А.Б.**

*Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, e-mail: mmline@yandex.ru*

При разработке некриогенных воздухоразделительных систем специального назначения особо остро стоит задача обеспечения их высоких технических характеристик. Одним из основных направлений совершенствования процессов разделения газовых смесей асимметричной полупроницаемой мембраной является интенсификация диффузии газа сквозь тонкий гомогенный слой полимерной матрицы без ухудшения свойств селективности процесса. Анализ литературных источников позволил выдвинуть ряд предположений о физическом механизме воздействия внешних факторов, в том числе мощного акустического излучения на процесс селективного проницания газов сквозь асимметричную полимерную мембрану. Анализ рассмотренных подходов к кинетике массообменных процессов на мембранных элементах указывает на пригодность существующих моделей мембранного разделения для использования их в качестве платформы для описания акустической интенсификации газового диализа.

**Ключевые слова: мембранная технология, разделение воздуха, мембранный массоперенос, диффузия газа, избирательная диффузия, полимерная мембрана, гомогенный слой**

# ACOUSTIC MASS TRANSFER INTENSIFICATION IN THE PROCESSES OF AIR SEPARATION PLANTS AND SPECIAL PURPOSE SYSTEMS

**Mischenko M.V., Vinogradov N.P., Tyunin A.B.**

*Military Educational and Scientific Center of the Air Force «N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy», Voronezh, e-mail: mmline@yandex.ru*

In the process of development of non-cryogenic air separation plants of special purpose the task of achieving high performance capabilities is especially topical issue. One of the basic directions of improvement of gas mixture separation processes by asymmetric semi-permeable membrane is the intensification of gas diffusion through thin homogeneous layer of polymer matrix without deterioration of selectivity process properties. Analysis of literary sources allowed to put forward a number of assumptions about the physical mechanism of external factors influence (including forceful acoustic emission) on the process of gas permeation through asymmetric polymer membrane. The analysis of reviewed approaches to kinetics of mass-exchange processes on membrane elements indicates availability of existence of models of membrane separation for their usage as a platform for the description of acoustic intensification of gas dialysis.

**Keywords: membrane technique, air separation, membrane mass transfer, gas diffusion, selective diffusion, polymer membrane, homogeneous layer**

Актуальность задачи обеспечения высокой эффективности технологических процессов комплексов и систем специального назначения обусловлена повышенными требованиями, предъявляемыми к образцам специальной техники. Повышенные требования к характеристикам техники специального назначения, помимо прочего, связаны с высокой конкуренцией, сложившейся в данной области на межгосударственном уровне.

## Цель исследования

Наиболее перспективным направлением совершенствования технологических процессов установок некриогенного воздушного диализа, применяемых в качестве элементов комплексов и систем специального назначения, является интенсификация процесса избирательного мембранного массопереноса, наряду с сохранением его селективности.

## Материалы и методы исследования

Влияние акустического излучения на процесс диффузионного переноса массы сквозь полимерную мембрану по своей кинетике близок к влиянию температуры, поэтому теоретические исследования акустического воздействия на процесс целесообразно начинать с достаточно хорошо исследованных термических зависимостей.

Термическая зависимость коэффициента растворимости в общем случае характеризуется сорбционными явлениями и оценивается из условия сорбционного равновесия. При достаточно низких давлениях, когда растворимость газов в мембране невелика, выполняется закон Генри [8]:

$$\sigma_i\left(T, P_{CT}\right) = \sigma_i\left(T_0, P_{CT}\right)\cdot\exp\left[-\frac{\Delta H_i^C}{R\cdot T}\right], \quad (1)$$

где $\sigma_i(T_0, P_{CT})$ – коэффициент растворимости при условиях, когда экспоненциальный множитель стремится к единице, $\Delta H_i^C$ – энтальпия сорбции газа полимером или энтальпия растворения, определяемая суммой:

$$\Delta H_i^{Ca} = \Delta H_i + \Delta H_i^{CM}, \quad (2)$$

где $\Delta H_i^a$ – энтальпия адсорбции, которая всегда отрицательна, $\Delta H_i^{CM}$ – энтальпия смешения при образовании раствора в матрице мембраны.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается уравнением активационной теории самодиффузии, для коэффициента самодиффузии:

$$D_{im}\left(T, P_{CT}\right) = D_{im}\left(T_0, P_{CT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{E_i^{Д}}{R \cdot T}\right], \quad (3)$$

где $E_i^{Д}$ – энергия активации диффузии для данной системы «полимер-газ», $D_i(T_0, P_{CT})$ – коэффициент диффузии при условиях, когда экспоненциальный множитель стремится к единице.

Учитывая, что коэффициент проницаемости $\Lambda_i = D_{im} \cdot \sigma_i$, из (1) и (3) можно получить соотношение, определяющее его зависимость от температуры:

$$\Lambda_{im}\left(T, P_{CT}\right) = \Lambda_{im}\left(T_0, P_{CT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{E_i^{\Lambda}}{R \cdot T}\right], \quad (4)$$

где $E_i^{\Lambda} = E_i^{Д} + \Delta H_i^{C}$ – так называемая энергия активации проницания для данной системы полимер-газ, $\Lambda_i(T_0, P_{CT})$ – постоянная, определяемая по опытным данным и имеющая смысл коэффициента проницаемости при условиях, когда экспоненциальный множитель стремится к единице.

Таким образом, температурная зависимость коэффициента проницаемости мембраны, характеризующего процесс, должна определяться изменением величины энергии активации проницания $E_i^{\Lambda}$, по экспоненциальному закону (4).

## Результаты исследования и их обсуждение

Влияние ультразвука на проницание газов сквозь полимерную мембрану также целесообразно оценивать по изменению характеристик проницаемости мембраны по компонентам смеси в зависимости от мощности, вносимой в процесс акустической энергии.

В общем случае, проницание газа сквозь гомогенную мембрану рассматривается как процесс переноса массы диффундирующего газа, растворенного в неподвижном веществе мембранной матрицы. Это характеризуется парциальным коэффициентом самодиффузии $D^0_{im}$, который в идеальных условиях равен коэффициенту диффузии [1].

Согласно гидродинамической теории коэффициент диффузии отражает тепловую подвижность $b_{im}$ частиц диффундирующего вещества в растворе, определяемую уравнением (5) Стокса – Эйнштейна:

$$b_{im} = \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot r}, \quad (5)$$

где $r$ – радиус сферической частицы, мигрирующей в среде с вязкостью $\mu$, и связан с ней термодинамическим коэффициентом Больцмана $k_Б$:

$$D_{im}^{o} = k_Б \cdot T \cdot b_{im}, \quad (6)$$

где $T$ – внутренняя температура. На значение температуры в рамках данной модели может оказывать влияние количество внешней энергии, вносимой в систему акустической волной, в сторону ее увеличения [2, 3], увеличивая, таким образом, парциальный коэффициент самодиффузии.

Большой интерес с точки зрения оценки акустического воздействия на процесс представляет активационная теория самодиффузии в плотных кристаллических и аморфных средах. Данная теория основывается на положении, что в структуре матрицы вследствие теплового движения происходит непрерывное перераспределение межмолекулярных пустот (вакансий). Движение вакансий эквивалентно миграции частиц. Перенос массы возможен при одновременном соблюдении двух условий: возникновение вакансии и достижение достаточно большой энергии колебаний частицы около положения равновесия [5]. Оба этих условия подразумевают энергетические предпосылки. Таким образом, циклическое внесение внешней энергии в систему, например, при помощи звуковой волны, может послужить своеобразным синхронизирующим фактором, увеличивающим вероятность их совпадения.

В рамках данной теории коэффициент самодиффузии пропорционален смещению $<\lambda>$ и средней скорости частиц $<\upsilon>$:

$$D_i^{o} \approx \frac{1}{6} \cdot <\upsilon> \cdot <\lambda>. \quad (7)$$

Определяя среднюю скорость по длительности периода $<\tau>$ «оседлой жизни» частицы в положении равновесия:

$$<\upsilon> \approx <\lambda> / <\tau>, \quad (8)$$

отсюда

$$D_i^{o} \approx \frac{1}{6} \cdot <\lambda>^2 \cdot <\tau>^{-1}, \quad (9)$$

где $<\tau>^{-1}$ – так называемая частота перескока, пропорциональная произведению вероятностей двух одновременных событий: появления вакансии ($\sim A_1 \times exp[-\varepsilon_1 / k_Б \times T]$) и достижения частицей энергии для перехода в новое положение равновесия ($\sim A_2 \times exp[-\varepsilon_2 / k_Б \times T]$).

Таким образом, коэффициент самодиффузии можно представить в виде

$$D_i^{o} = \frac{1}{6} \cdot <\lambda>^2 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot \exp\left[-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{k_Б \cdot T}\right], \quad (10)$$

где $\varepsilon_1$, $A_1$ – энергия активации и коэффициент вероятности появления вакансии; $\varepsilon_2$, $A_2$ – энергия активации и коэффициент вероятности достижения частицей энергии перехода.

Чтобы описать воздействие ультразвуковой волны на процесс диффузии необходимо учесть акустическую энергию $E^w$ поглощенную системой, которая согласно закону сохранения энергии равна

$$E^w = \varepsilon_1^w + \varepsilon_2^w, \qquad (11)$$

где $\varepsilon_1^w$ – акустическая энергия, поглощенная матрицей мембраны; $\varepsilon_2^w$ – акустическая энергия, поглощенная диффундирующим газом, растворенным в веществе мембраны. Соотношение слагаемых зависит от растворимости компонентов, которая также повлияет на эффект ультразвука, оказываемый процесс, хотя очевидно, что $\varepsilon_1^w >> \varepsilon_2^w$.

Практическая ценность уравнения (12) заключается в обосновании вида температурной зависимости коэффициентов самодиффузии:

$$D_{im}^o(T) = D_{im}^o(T_o) \cdot \exp\left[-\frac{E_{im}^Д}{R \cdot T}\right], \qquad (12)$$

где $E_{im}^Д$ – энергия активации диффузии растворенного газа; $D_{im}^o(T_o)$ – постоянная для данной диффузионной среды, определяемая опытным путем.

Энергия активации диффузии $E_{im}^Д$ является функцией свойств диффузанта и среды, положительна и обычно возрастает с увеличением размеров молекулы и параметров межмолекулярного потенциала $\varepsilon_{ii}^*$ и $\sigma_{ii}^*$ [1]. Соотношения для расчета $D_{im}^o$ и $E_{im}^Д$ через молекулярные характеристики диффузанта и свойства полимерной матрицы приведены во многих теоретических работах [7].

Для обоснования закономерностей диффузии в полимерных мембранах большое распространение получила концепция свободного объема, согласно которой процесс миграции не является активационным. Смещение частицы в определенном направлении полностью определяется вероятностью возникновения микрополости с объемом, превышающим некоторое критическое значение.

Относительно акустического воздействия, по аналогии с механизмом направленной диффузии в кавитационных процессах [6], можно выдвинуть предположение, что звуковая волна, представляющая собой чередование областей сжатия и разряжения вещества, способна оказать влияние на процесс образования микрополостей в веществе мембраны. Очевидно, что в рамках теории свободного объема данный процесс будет описываться совместной вероятностью, образования свободных объемов, превысивших критическое значение в области разряжения матрицы мембраны, под воздействием звуковой волны.

Рассматривая вероятность образования объема, превышающего критическое значение, как экспоненциальную функцию отношения критического ($V_i^*$) и свободного ($V_f$) объемов в полимере, подвижность частиц можно представить в виде

$$b_{im} = A \cdot \exp\left[-\frac{\upsilon_i^*}{f}\right], \qquad (13)$$

где $A$ – коэффициент вероятности образования объема больше критического; $\upsilon_i^*$ – относительный критический объем, $f$ – относительный свободный объем

$$\upsilon_i^* = V_i^* / V_m; \; f = V_f / V_m, \qquad (14)$$

где $V_m$ – удельный объем диффузионной среды. Тогда коэффициент самодиффузии согласно (6)

$$D_{im}^o = k_Б \cdot T \cdot A \cdot \exp\left[-\frac{\upsilon_i^*}{f}\right]. \qquad (15)$$

В этом уравнении аргумент экспоненты несет всю информацию о составе диффузанта и матрицы мембраны, влиянии температуры и давления на скорость миграции частиц.

Для расчета и анализа удобнее исключить коэффициент вероятности, используя опорное состояние диффузионной среды, в качестве которого в полимерных мембранах чаще всего используют состояние полимерной матрицы при температуре стеклования [7, 4]:

$$D_{im}^{st} = k_Б \cdot T \cdot A \cdot \exp\left[-\frac{\upsilon_i^*}{f^{st}}\right], \qquad (16)$$

где $D_{im}^{st}$ – коэффициент самодиффузии мембраны из данного материала при температуре стеклования полимера; $f^{st}$ – относительный свободный объем матрицы мембраны при температуре стеклования.

Тогда выражение, связывающее коэффициент самодиффузии с долей свободного объема $f$ при различных значениях температуры, давления и состава раствора, примет вид

$$\ln\left(D_{im}^o / D_{im}^{st}\right) = \upsilon_i^* \cdot \left(\frac{1}{f^{st}} - \frac{1}{f}\right). \qquad (17)$$

Таким образом, основные модельные теории самодиффузии газов в конденсированной фазе, рассмотренные выше, не исключают наличия положительного эффекта от стимулирующего акустического воздействия. А рассмотренные вероятностные модели (активационная и концепция свободных объемов) выглядят наиболее удобными для описания воздействия ультразвуковой

волны на процесс диффузии газов в полимерной мембране.

Согласно положениям активационной теории акустическая энергия $E^W$, вносимая в систему энергия ультразвука, частично поглощается диффундирующим веществом, растворенным в мембране $\varepsilon_2^w$ и самой матрицей мембраны $\varepsilon_1^w$, повышая их тепловую активность.

Разумно предположить, что в рамках активационной теории потенциальный энергетический порог преодоления диффундирующей частицей положения равновесия в условиях ультразвукового излучения будет снижен на величину $\varepsilon_2^w$, подобным образом избыток энергии, затрачиваемой на образование вакансии в матрице, будет равен количеству акустической энергии $\varepsilon_1^w$, поглощаемой веществом мембраны, таким образом, суммарная энергия активации диффузии $E^{\Lambda W}$ изменится на величину $E^W$:

$$E_i^{\Lambda w} = E_i^{\Lambda} - E_i^w, \qquad (18)$$

где могут быть рассмотрены четыре характерных случая акустического воздействия:

I. $E_i^w \le E_i^{\Lambda}$ – интенсификация процесса массопереноса сквозь мембрану.

II. $E_i^w > E_i^{\Lambda}$ – стимулирующее действие на процесс массопереноса.

III. $E_i^w = 0$ – толерантность процесса массопереноса к воздействию.

IV. $E_i^w < 0$ – ухудшение переноса массы сквозь вещество мембраны.

Очевидно, что количество акустической энергии, вносимой в систему, прямопропорционально интенсивности ультразвукового излучения, воздействующего на процесс. Данным фактом можно воспользоваться для осуществления количественной оценки величины акустической энергии, вносимой в систему:

$$E_i^w = W \cdot \alpha_i^w(T,P), \qquad (19)$$

где $W$ – интенсивность ультразвука, [Вт/м$^2$]; $\alpha_i^w(T,P)$ – коэффициент, характеризующий степень поглощения акустической энергии системой «полимер-газ», [м$^2$×с/моль].

Подставив формулы (18) и (19) в (4), получим уравнение, описывающее влияние ультразвукового излучения на процесс проницания газа сквозь полимерную мембрану:

$$\Lambda_{im}(T,P_{CT},W) = \Lambda_{im}(T_0,P_{CT},W=0) \times \times \exp\left[-\frac{E_i^{\Lambda} - W \cdot \alpha_i^w(T,P)}{RT}\right], \qquad (20)$$

где $\Lambda_{im}(T,P_{CT},W)$ – коэффициент проницаемости i-го компонента смеси при различной интенсивности ультразвукового излучения, воздействующего на процесс, [моль×м/(м$^2$×с×Па)]; $\Lambda_{im}(T_0,P_{CT},W=0)$ – постоянная, определяемая по опытным данным и имеющая смысл коэффициента проницаемости при условиях, когда экспоненциальный множитель стремится к единице, а акустическое воздействие на процесс отсутствует.

## Заключение

Таким образом, акустическая зависимость коэффициента проницаемости мембраны, характеризующего процесс, должна определяться изменением величины суммарной энергии активации проницания в условиях ультразвукового излучения $E_i^{\Lambda w}$, по экспоненциальному закону (20), при этом в случае $W \cdot \alpha_i^w(T,P) \le E_i^{\Lambda}$ имеет место интенсификация процесса.

## Список литературы

1. Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков, Г.Г. Каграманов. – М.: Химия, 1991. – 334 с.

2. Михайлов И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. – М.: Наука, 1964. – 514 с.

3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М.: Химия, 1980. – 232 с.

4. Рудбашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудбашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.

5. Тепломассообмен: Справочник / Отв. ред. А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1972. – 560 с.

6. Ультразвук: Мален. энциклопедия / Отв. ред. И.П. Голямина. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – 400 с.

7. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1987. – 312 с.

8. Kotyk A. Cell Membrane Transport – Principles and Techniques / A. Kotyk, K. Janacek. – New York, 1971. – 214 p.