Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

На правах рукописи

05201251223

ВОРОТЫНЦЕВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
КОМПЛЕКСНЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ  
И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия  
(технические науки)  
диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Нижний Новгород - 2011

[**ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11**](#bookmark0)

1. [Физико-химические основы разделения газов 11](#bookmark1)
2. [*Дистилляция* *11*](#bookmark2)
3. *Кристаллизация* *15*
4. *Фильтрация* *18*
5. [*Мембранное газоразделение* *19*](#bookmark7)
6. [Мембранные методы разделения и очистки газов 29](#bookmark12)
7. *Мембранные процессы разделения и глубокой очистки газов* *29*
8. *Мембранные модули для разделения газов* *61*
9. [*Гибридные мембранные методы разделения* 77](#bookmark58)
10. [Дистилляционные методы глубокой очистки газов 78](#bookmark59)
11. Кристаллизационные методы разделения и глубокой очистки газов 91
12. Выбор и обоснование направления исследований 97

**ГЛАВА 2. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ,**

**ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С МАТЕРИАЛОМ МЕМБРАНЫ 99**

1. Проницаемость аммиака через полимерные газоразделительные

мембраны 99

1. Определение сорбционной составляющей в величине проницаемости

аммиака и воды через ацетатцеллюлозную мембрану 109

1. Расчет энтальпии сорбции из данных ОГХ и сравнение с

экспериментальными калориметрическими измерениями 141

1. ИК-спектрометрические исследования систем аммиак-ацетат целлюлозы

[и вода-ацетат целлюлозы 168](#bookmark82)

**ГЛАВА 3. МЕМБРАННЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЪНЫЕ МОДУЛИ 198**

1. [Мембранный модуль с питающим резервуаром 199](#bookmark84)
2. [Однокомпрессорный многосекционный мембранный аппарат 227](#bookmark102)

**ГЛАВА 4. ГИБРИДНЫЕ СХЕМЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ 244**

1. Ректификация при повышенном давлении 244
2. [Абсорбционная первапорация 275](#bookmark113)
3. Низкотемпературная фильтрация 297

**ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГАЗОВ 310**

**ВЫВОДЫ 338**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

341

выводы

1. Решена крупная научная проблема - впервые на примере широкого ряда газофазных химических систем, целевые компоненты которых находят широкое применение для опто- и микроэлектроники, сформулированы общие принципы рационального сочетания индивидуальных и гибридных методов разделения и глубокой очистки газов, разработаны физико-химические основы комплексных процессов разделения и глубокой очистки газов, на их основе созданы технологии получения высокочистых веществ, которые реализованы производстве и имеют важное хозяйственное значение для инновационного развития высокотехнологичных секторов экономики.
2. Выявлен механизм трансмембранного переноса вещества, активно взаимодействующего с полимерной матрицей. Показано, что такое взаимодействие носит обратимый характер и обусловлено донорно­акцепторным взаимодействием и водородными связями, которые реализуются при кластерообразовании. Определены термодинамические параметры взаимодействия для систем ацетат целлюлозы - аммиак и ацетат целлюлозы - вода по данным обращенной газовой хроматографии, Фурье ИК-спектроскопии и дифференциальной калориметрии.
3. Впервые разработаны модифицированные методы мембранного

газоразделения: мембранный модуль с питающим резервуаром и

однокомпрессорный многоступенчатый мембранный модуль, которые позволяют повысить эффективность очистки газов в 10-100 раз. Разработаны физико-химические модели разделения газов в созданных модулях.

1. Определено влияние на разделительный эффект различных физико­химических факторов в рамках созданной модели процесса абсорбционной первапорации, учитывающих растворение примесей и их диффузию в абсорбенте. Экспериментально установлено, что при очистке аммиака селективность возрастает в 10-30 раз.
2. Проведен теоретический и экспериментальный анализ влияния температуры на разделительный эффект в процессах дистилляции. На примере оксида диазота установлено, что фактор разделения ректификационной колонны имеет экстремальное значение для каждого примесного компонента, которое определяется различной температурной зависимостью коэффициента разделения, коэффициента диффузии, вязкости и плотности жидкой и паровой фаз.
3. Созданы гибридно-комплексные процессы разделения газовых смесей и глубокой очистки газов, сочетающие несколько физико-химических методов - дистилляцию, кристаллизацию, сорбцию и мембранное разделение, что обеспечивает значительное увеличение разделительного эффекта.

Разработаны комплексные технологические схемы разделения и глубокой очистки газов и газовых смесей, базирующихся на рациональном совмещении индивидуальных и гибридных методов и обеспечивающих реализацию энергоэффективных и безопасных технологий очистки аммиака, тетрафторида углерода, оксида диазота, метана, фосфина, три фторида азота. Технологии очистки оксида диазота и аммиака внедрены в производство. Получены опытные партии продуктов, проведена их аттестация у потребителей в производстве эпитаксиальных структур кремния и нитридов алюминия и галлия для светодиодов