

На правах рукописи



ВОРОТЫНЦЕВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

Специальность 02.00.04 – Физическая химия
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Нижний Новгород – 2011

Работа выполнена на кафедре «Физика и технология материалов и компонентов электронной техники» Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Гринберг Евгений Ефимович

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Родченков Владимир Ильич

доктор технических наук, профессор
Плохов Сергей Владимирович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится «16» декабря 2011 года в 13⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Автореферат размещён на сайте Высшей Аттестационной Комиссии
<http://vak.ed.gov.ru/common//img/uploaded/files/VorotyntsevIV.pdf>

Автореферат разослан «11» ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета



Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время в науке и технике огромную роль играют технологии разделения и очистки газов. На современном этапе развития микро- и наноэлектроники существенно расширен круг лимитирующих примесей и повышены необходимые уровни чистоты получаемых газов, что требует разработки комплексных технологий, сочетающих индивидуальные методы разделения в гибридно-комплексных технологических схемах разделения газовых смесей и получения высокочистых газов. Таким образом, инновационные разработки, направленные на повышение эффективности технологий разделения и глубокой очистки газов, снижение времени процесса и энергозатрат на его осуществление, имеют актуальное значение для развития современных отраслей промышленности.

Большой интерес для практической реализации представляют также методы разделения, обладающие низким уровнем энергопотребления, высокой промышленной и экологической безопасностью. К таким методам можно отнести мембранные методы разделения, которые характеризуются низкой энергоемкостью, простотой аппаратного оформления, возможностью проведения процесса при комнатной температуре, легкостью изменения масштабов производства. Кроме того, разделительная способность одного мембранного модуля может варьироваться в широких пределах путем использования различных мембран, а также за счет варьирования физико-химических параметров процесса разделения при комплексных схемах его реализации.

Дополнительным резервом повышения эффективности физико-химических процессов разделения может быть более широкое использование гибридных схем разделения и глубокой очистки газов, в которых за счет совмещения нескольких методов в единой технологической схеме может происходить мультипликативное увеличение разделительного эффекта.

Для разделения газовых смесей и глубокой очистки газов описанные подходы позволяют получать индивидуальные газы с высоким уровнем чистоты при более низких временных и энергетических затратах за счет повышения их эффективности на основе проведенного физико-химического анализа процесса, а также повысить экологическую и промышленную безопасность.

Решение поставленной цели позволило разработать физико-химические основы комплексных процессов получения высокочистых газов с использованием физико-химических методов разделения (дистилляция, кристаллизация, сорбция, мембранное газоразделение), эффективность которых изучена в широком интервале температур (давлений).

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы является формирование принципов создания эффективных методов разделения и очистки газов при их сочетании в гибридно-комплексных технологических схемах получения высокочистых газов для микро- и оптоэлектроники, включающих:

- экспериментальный и теоретический анализ сорбции газов в материале мембраны по данным метода обращенной газовой хроматографии, Фурье ИК-спектроскопии и дифференциальной калориметрии;
- определение механизма проницаемости газов, взаимодействующих с полимерной матрицей мембраны с образованием комплексов и кластерных образований в полимере;
- физико-химическую модель нового процесса разделения газов в мембранном модуле с питающим резервуаром и в однокомпрессорном многосекционном мембранном аппарате;
- физико-химическую модель разделения газовой смеси гибридным абсорбционно-мембранным методом – абсорбционной первапорацией;
- теоретический и экспериментальный анализ физико-химических основ процесса дистилляции и ректификации при повышенных температурах на примере оксида диазота;
- определение влияния физико-химических свойств основного и примесного компонентов на эффективность разделения процесса низкотемпературной кристаллизации и фильтрации газовой смеси в рамках созданной в настоящей работе физико-химической модели.

Научная новизна.

Сформулированы физико-химические основы сочетания индивидуальных методов разделения и глубокой очистки газов в гибридно-комплексных технологиях при получении высокочистых газов для опто- и микроэлектроники, а именно:

- выявлены особенности трансмембранного переноса пенетрантов, активно взаимодействующих с полимерной матрицей мембраны, который основан на кооперативных эффектах кластерообразования и частичного растворения пенетранта в полимерной матрице мембраны;
- определены изотермы сорбции аммиака, воды, азота и водорода методом обращенной газовой хроматографии. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие специфических взаимодействий ацетата целлюлозы с аммиаком и водой;
- рассчитаны параметры термических уравнений сорбции паров воды и аммиака. Определена энтальпия взаимодействия аммиака и воды с ацетатом целлюлозы методами обращенной газовой хроматографии и дифференциальной калориметрии;

- создана физико-химическая модель процесса глубокой очистки веществ от воды и ряда молекулярных примесей методами низкотемпературной кристаллизации и мембранной фильтрации;
- предложен подход для определения эффективности процесса ректификации в широком температурном интервале в процессе глубокой очистки газов, учитывающая влияние различных физико-химических параметров. Создана методология оптимизации процесса глубокой очистки методом ректификации в широком температурном интервале;
- впервые разработана физико-химическая модель процесса разделения бинарных газовых систем методом абсорбционной первапорации, показано влияние физико-химических и технологических параметров на эффективность процесса разделения;
- разработаны гибридные схемы разделения и глубокой очистки газов, что позволило создать эффективные технологии глубокой очистки газов и алгоритмы из применения для разделения и очистки NH_3 , PH_3 , CH_4 , NF_3 , CF_4 и N_2O .

Практическая значимость работы.

1. Разработаны новые мембранные схемы разделения и глубокой очистки газов от легко- и труднопроникающих через мембрану примесей: мембранный модуль с питающим резервуаром и однокомпрессорный многосекционный мембранный аппарат.

2. Предложены оригинальные комплексные схемы интенсификации традиционных дистилляционных, кристаллизационных и сорбционных методов разделения и глубокой очистки путем их сочетания с мембранными методами (первапорация, фильтрация и мембранное газоразделение).

3. Разработаны эффективные технологии для глубокой очистки аммиака, оксида диазота, фосфина, метана и тетрафторида углерода. Разработка «Energy-efficient technologies of separation and deep purification» удостоена Золотой медали «Innovations for investment to the future» американско-российского делового союза в 2011 г. Создано опытное производство высокочистого аммиака и оксида диазота на ООО «Фирма «ХОРСТ».

В диссертационной работе решена крупная научная проблема – разработка физико-химических основ комплексных процессов разделения и глубокой очистки газов на основе дистилляционных, сорбционных, кристаллизационных и мембранных методов, сформулированы общие принципы рационального сочетания индивидуальных и гибридных методов при разделении и глубокой очистки газов, а также созданы технологии и отечественные производства высокочистых веществ для опто-, микро- и нанoeлектроники, имеющие важное хозяйственно-экономическое значение для инновационного развития высокотехнологичных секторов экономики.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту.

1. Новая схема мембранного модуля с питающим резервуаром, методика расчета эффективности процесса и экспериментальные результаты его апробации при очистке тетрафторида углерода и фосфина.
2. Расчет эффективности разделения и очистки газов в однокомпрессорном многосекционном мембранном аппарате и экспериментальные результаты его апробации при очистке оксида диазота и тетрафторида углерода.
3. Верификация механизма трансмембранного переноса пенетранта, активно взаимодействующего с полимерной матрицей мембраны. Учет влияния этого эффекта при выборе материала мембраны и условий реализации процесса.
4. Математическая модель процесса и экспериментальные данные разделения аммиаксодержащих смесей методом абсорбционной переработки.
5. Экспериментальный и теоретический анализ дистилляционных процессов разделения основного вещества – примесь в широком интервале температур на примере оксида диазота.
6. Физико-химическая модель для определения оптимальных параметров процесса глубокой очистки аммиака и оксида диазота от примеси воды методом низкотемпературной кристаллизации и мембранной фильтрации.
7. Принципы и варианты реализации комплексных гибридных методов разделения и глубокой очистки, сочетающие дистилляционные, абсорбционные, кристаллизационные и мембранные методы микрофильтрации и газоразделения.

Личный вклад соискателя: обоснование и постановка теоретических и экспериментальных исследований, разработка математических и физико-химических моделей, создание экспериментальных установок, разработка методик эксперимента и руководство его проведением, участие в получении экспериментального материала, анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных, обсуждение полученных данных, формулирование выводов и положений, разработка эффективных технологий разделения и глубокой очистки газов.

Апробация работы. Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на Российских и Международных научных конференциях в период с 2006 по 2011 гг.: Euromembrane-2006 (Италия), Permea-2007 (Венгрия), Permea-2009 (Чехия), Engineering with membranes EWM-2008 (Португалия), Всероссийская научная конференция «Мембраны» (Москва, 2007, 2010), Международная научная конференция «Мембранные и сорбционные процессы и технологии» (Украина, 2007, 2010), XVIII, XIX Менделеевские съезды по общей и прикладной химии (Москва, 2008; Волгоград, 2011), International conference of Chemical Thermodynamics in Russia (Суздаль, 2007), Международная молодежная научно-техническая

конференция «Будущее технической науки». (Нижний Новгород, 2006-2011), Всероссийская конференция по высокочистым веществам. Получение, анализ, применение (Нижний Новгород, 2007, 2011), 7-й Всероссийская конференции «Химия фтора» (Москва, 2006), 4 Всероссийская Каргинская конференция «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2006), Симпозиум «Новые высокочистые материалы» (Нижний Новгород, 2008), XVI координационный научно-технический семинар по СВЧ-технике (Нижегородская область, 2009), XX Менделеевская конференция молодых ученых (Архангельск, 2010), 3 and 5 French-Russian Seminar PICS «Smart membrane processes and advanced membrane materials» (Москва, 2006, 2008), 5-я Санкт-Петербургская конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2009), 8th Swiss Snow Symposium for young chemists (Швейцария, 2010), V научная школа молодых ученых (Нижний Новгород, 2008), Международная молодежная конференция «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Казань, 2011), 28th Spring Meeting of Chemistry Students (Польша, 2011), European Polymer Congress EPF 2011 (Испания, 2011), 242nd American Chemical Society National Meeting. Chemistry of Air, Space and Water (США, 2011).

Основные разделы диссертационной работы были выполнены: по распоряжению директивных органов; в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг»: по мероприятию 1.4 «Развитие внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем выполнения научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных центрах» (государственные контракты № П1634 «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в интересах развития высокотехнологичных секторов экономики» и № 14.740.12.0863 «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в целях развития общероссийской мобильности в области химии и новых материалов»), по мероприятию 1.2.1 «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук» (государственный контракт № П2265 «Разработка энергосберегающего метода разделения газовых смесей методом диффузии через полимерные нанопористые мембраны»), по мероприятию 1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук» (государственный контракт № П2537 «Разработка энергоэффективной технологии получения высокочистого аммиака для производства энергосберегающих источников света», руководитель); в рамках проектов, поддержанных Российским Фондом Фундаментальных Исследований: № 06-08-01169-а «Глубокая очистка летучих неорганических гидридов мембранными способами», № 07-08-00503-а «Разделение и глубокая очистка газов в мембранных аппаратах нового

типа», № 08-08-00097-а «Разработка интегрированной технологической схемы очистки газов методом абсорбционной перваворации», № 09-08-00823-а «Нестационарные режимы мембранной очистки газов», № 09-08-97042-р_поволжье_а «Разделение и концентрирование примесей газомембранными методами», № 10-08-00769-а «Разработка технологии глубокой очистки тетрафторида углерода методом мембранного газоразделения с использованием мембранных каскадов нового типа», № 11-08-00707-а «Протонная активность при трансмембранном переносе в системах мембрана-активно взаимодействующий пенетрант».

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 28 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, 71 тезисах докладов российских и международных конференций. Получено два патента Российской Федерации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, содержащего 242 наименования. Содержание диссертации изложено на 378 страницах машинописного текста, включает 95 рисунков и 35 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение

Во введении сформулирована цель работы, показана ее актуальность, обоснован выбор направления исследования, показаны научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1. Литературный обзор

В первой главе диссертационной работы обсуждаются литературные данные по проблеме исследований, а именно, применение физико-химических методов для глубокой очистки аммиака, фосфина, метана, трифторида азота, тетрафторида углерода и оксида диазота, включающие дистилляционные и кристаллизационные методы, сорбцию и мембранное газоразделение. Приводятся примеры использования гибридных методов разделения и глубокой очистки указанных соединений.

Приводится обоснование современных требований по чистоте, предъявляемым к указанным веществам, для их применения в электронной промышленности.

Анализ трендов развития технологии глубокой очистки этих веществ показал, что для их реализации используется весьма ограниченный набор методов. В основном это дистилляционные методы, которые характеризуются высокими энергозатратами, так как значения температуры кипения очищаемых газов находятся в интервале от 111 до 240 К. Кроме того, применение дистилляционных и кристаллизационных методов связано с большим временем проведения процесса очистки, а также с

накоплением вещества в конденсированной фазе, что представляет собой потенциальную опасность, т.к. многие газы токсичны, пожаро- и взрывоопасны. Сорбционные методы являются периодическими процессами и при их применении существует потенциальная опасность загрязнения очищаемого вещества материалом сорбента, а большие энергозатраты связаны с его регенерацией. Мембранное газоразделение является наиболее новой, интенсивно развивающейся технологией разделения и глубокой очистки газов. Однако недостаточно разработаны физико-химические основы создания мембранных модулей и каскадов, как более эффективных аппаратов, позволяющих проводить очистку от легко- и труднопроникающих примесей. Гибридные методы используются для разделения газовых смесей, но недостаточно изучено влияние основных физико-химических параметров на их эффективность при очистке газов.

В итоге показано, что для инновационного развития технологий разделения и глубокой очистки газов необходима разработка физико-химических основ гибридно- комплексных процессов, обеспечивающих более рациональное построение технологических схем, уменьшение энергозатрат и повышение эффективности разделения газов, а также улучшение промышленной и экологической безопасности их производства.

Глава 2. Мембранное разделение газов, взаимодействующих с материалом мембраны

При разработке методов мембранного газоразделения и использовании их как индивидуального метода разделения или в гибридно-комплексных технологических процессах, а также при создании новых типов полимерных мембран, важным является знание механизма проницаемости газа, проходящего через мембрану (пенетранта). Для этого необходимо установление физико-химических закономерностей природы взаимодействия пенетранта и мембраны, влияющей на эффективность разделения.

Разделительный эффект метода мембранного газоразделения обусловлен различием в величинах проницаемости разделяемых газов и характеризуется величиной селективности мембраны (коэффициент разделения мембраны). В рамках феноменологического подхода процесс прохождения газа через мембрану обусловлен диффузионной и сорбционной составляющими, а селективность, соответственно, является мультипликативной величиной диффузионного и сорбционного параметров.

Большой интерес для разработки физико-химических основ процесса мембранного газоразделения представляют собой системы, где пенетрант активно взаимодействует с полимерной матрицей мембраны. На примере таких пенетрантов, как аммиак и вода, было изучено их взаимодействие с полимерными материалами. Кроме того, влияние специфических особенностей, возникающих при таком взаимодействии на транс-

мембранный перенос, необходимо учитывать при реализации технологического процесса газоразделения.

Как правило, селективность в таких системах определяется механизмом взаимодействия этих газов с материалом мембраны. Таким образом, совокупность различных по природе взаимодействий (химические реакции, комплексообразование, физическая сорбция, хемосорбция и т.п.), приводящих к явлениям, которые в обобщенном виде называют сорбцией, является основой эффективности мембранного процесса разделения.

В процессе газоразделения аммиака, азота и водорода на асимметричной газоразделительной мембране из ацетата целлюлозы, которая является типичным представителем стеклообразных полимеров, обладающих наибольшей селективностью, было установлено, что проницаемость аммиака является величиной не постоянной во времени.

На процесс разделения могут влиять структурные изменения, происходящие в процессе сорбции, например, пластификация, способствующая увеличению гибкости макромолекул и уплотнению структуры. Поэтому, в первую очередь, важно определить сорбционные характеристики изучаемой системы, позволяющие характеризовать структурные особенности, определяющие многие физико-химические свойства полимера.

Сорбционные характеристики системы полимер-газ определялись в динамическом режиме методом обращенной газовой хроматографии.

Изучение сорбции аммиака и паров воды проводилось на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000.1» с детектором по теплопроводности. Напряжение моста составляло 9В. Точность термостатирования в ходе эксперимента составляла $\pm 0,1$ К. В качестве газа-носителя использовали аргон (содержание основного компонента 99,998%).

Запись хроматограммы, представляющей временную зависимость величины сигнала детектора, велась с частотой 25 измерений в секунду и обрабатывалась при помощи компьютерной программы ХромосTM. Массив экспериментальных данных был получен по нисходящей ветви хроматограммы, отвечающей процессу десорбции и характеризующей обратимость процесса.

На основании экспериментальных данных построены изотермы сорбции ацетатом целлюлозы аммиака, азота, водорода и воды в интервале температур от 303 до 343 К. Изотермы сорбции азота и водорода линейны и подчиняются закону Генри. А изотермы сорбции аммиака и воды (рисунок 1) имеют нелинейную форму, из чего можно сделать предположение о наличии специфических взаимодействий.

Полученные изотермы сорбции были аппроксимированы в рамках квазихимической модели Лаатикайнена-Линдстрема, применяемой для описания сорбции паров набухающими полимерными сорбентами, к которым относится ацетат целлюлозы (сплошная кривая на рисунке 1).

Согласно вышеуказанной модели, величина сорбции (a) представляет собой суммарную величину сорбции на активных центрах (a_c) и «кластерах» (a_{cl}):

$$a = a_c + a_{cl} = a_m \frac{\alpha_p p}{(1 + (\alpha_p - \beta_p) p)} + a_m \frac{\alpha_p \beta_p p^2}{(1 - \beta_p p)(1 + (\alpha_p - \beta_p) p)}, \quad (1)$$

где a_m – “ленгмюровская” емкость полимера, суммарная концентрация доступных для сорбата первичных сорбционных центров моль/г; p – давление сорбата, Па; α_p и β_p – параметры, связанные с константами квазихимического равновесия, Па⁻¹.

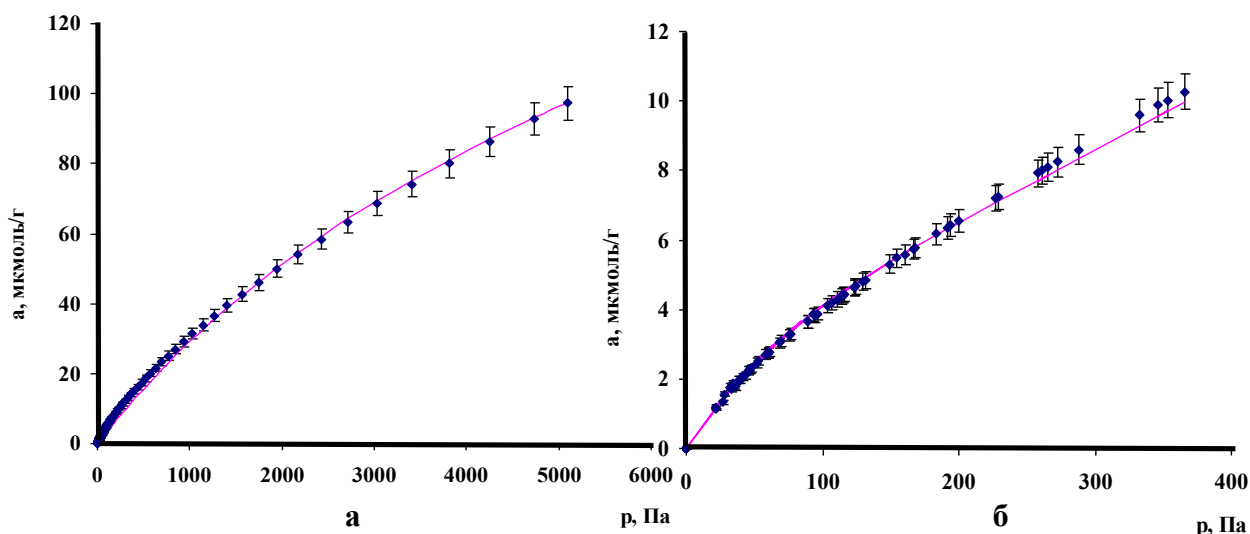


Рисунок 1. Изотермы сорбции аммиака (а) и паров воды (б) на ацетате целлюлозы при 333К. Точки – экспериментальные данные; сплошная кривая – изотерма, рассчитанная в рамках квазихимической модели Лаатикайнена-Линдстрема

Параметры α_p и β_p экспоненциально зависят от температуры и выражаются через уравнение изобары квазихимической реакции. Величина a_m является линейной функцией температуры. Значения параметров уравнения изотермы Лаатикайнена-Линдстрема для равновесных сорбционных данных находили методом нелинейного регрессионного анализа.

Полную термодинамическую информацию о сорбционной системе содержит термическое уравнение, описывающее температурную зависимость сорбционного равновесия в системах сорбат – сорбент. Учитывая температурные зависимости параметров уравнения (1), термическое уравнение квазихимической модели было записано следующим образом:

$$a = \frac{a_m^0 [1 + \gamma(T - T_0)] \cdot \alpha_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}}{(1 - \beta_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\beta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}) p (1 + (\alpha_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\alpha}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} - \beta_p^0 e^{-\frac{\Delta H_\beta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}) p)} p, \quad (2)$$

где a_m^0 , α_p^0 , β_p^0 , γ , ΔH_α и ΔH_β – параметры термического уравнения, которые были определены методом линейной аппроксимации температурных зависимостей этих параметров

Средние значения параметров уравнения (2) приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, значения параметров термического уравнения для сорбции воды, описанной в рамках квазихимической модели сорбции, хорошо согласуются с данными статических методов, приведенных в этой таблице. Кроме того, значение параметра $-\Delta H_\beta$ должно быть близко к значению энтальпии конденсации сорбата ($-\Delta H_{cd}$), что, как видно из таблицы, выполняется. Следовательно, термическое уравнение квазихимической модели сорбционного равновесия удовлетворительно описывает экспериментальные данные и его можно использовать для получения термодинамической информации о сорбционной системе.

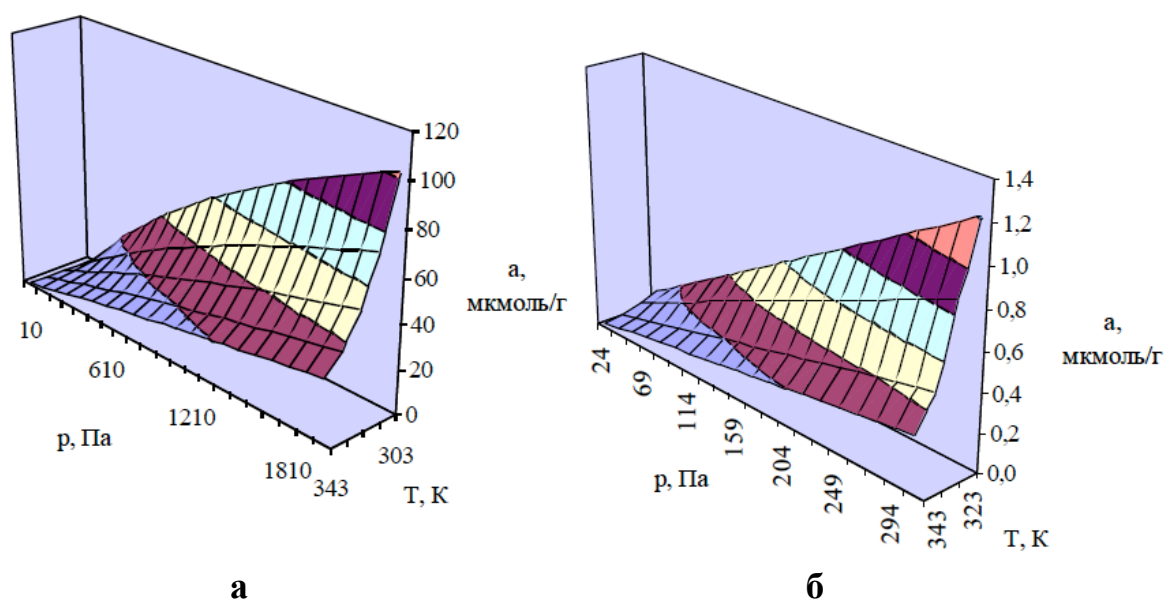


Рисунок 2. Термодинамическая поверхность сорбции для системы ацетат целлюлозы – аммиак (а) и ацетат целлюлозы – вода (б) в интервале температур 303 К – 343 К и 323 К - 353 К, соответственно.

В рамках, описанной выше, квазихимической модели были построены термодинамические поверхности сорбции в интервале температур от 323 К до 353 К для системы ацетат целлюлозы – вода и в интервале температур от 303 К до 343 К для системы ацетат целлюлозы – аммиак (рисунок 2).

Термическое уравнение является важной составляющей описания сорбционного равновесия в системах сорбат – набухающий полимер и позволило аналитически определить изменение парциальных термодинамических функций сорбата.

Были получены зависимости изменения парциальной мольной энтальпии ($-\Delta H$) сорбции аммиака и воды на ацетате целлюлозы от концентрации (а). Энтальпия сорбции аммиака (рисунок 3, линия 1) превышает значение энтальпии конденсации аммиака ($-\Delta H_{cd}$) (-23,3

кДж/моль). Энтальпия сорбции паров воды (рисунок 3, линия 2) на ацетате целлюлозы находится между энтальпиями кристаллизации (-6,0 кДж/моль) и конденсации (-44,2 кДж/моль).

Таблица 1. Средние значения параметров термического уравнения квазихимической модели сорбции аммиака и паров воды ($T_0 = 298 \text{ K}$)

Сис-тема	a_m^0 , моль/100г	$\gamma \cdot 10^3$, K^{-1}	$\alpha_p^0 \cdot 10^3$, Па^{-1}	$-\Delta H_a$, кДж/моль	$\beta_p^0 \cdot 10^4$, Па^{-1}	$-\Delta H_\beta$, кДж/моль	$-\Delta H_{cd}$, кДж/моль
NH_3 - АсСелл	10,6	19,5	0,7	31,9	3,1	23,9	23,3
H_2O - АсСелл	9,3	8,6	0,6	85,8	2,6	44,0	44,2

Рассчитанные энтальпии сорбции воды из данных, полученных экспериментально методом обращенной газовой хроматографии, подтверждены калориметрическими измерениями (рисунок 3).

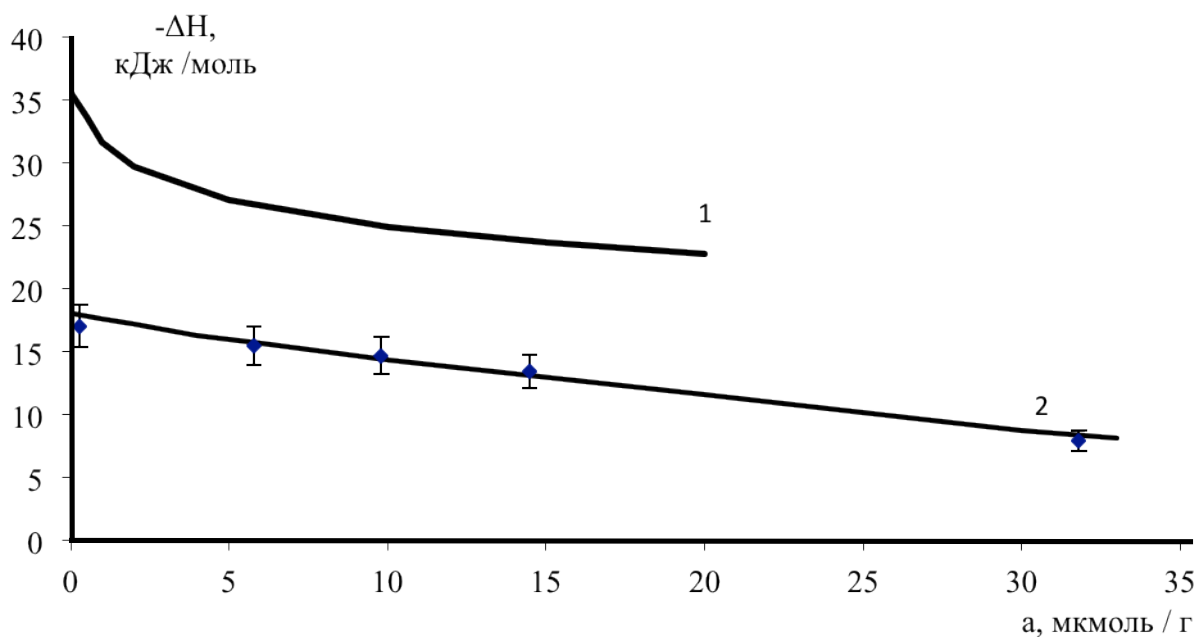
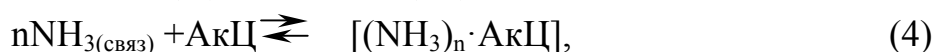


Рисунок 3. Концентрационная зависимость энтальпии сорбции аммиака (1) и паров воды (2) на ацетате целлюлозы: точки – калориметрический метод для воды; сплошная линия – газохроматографический метод.

Одной из причин более высоких значений парциальной энтальпии сорбции аммиака является то, что газообразный аммиак, в отличие от воды, способен проникать в более глубокие области структуры ацетата целлюлозы. В случае воды сорбция идет в аморфных (неупорядоченных) областях ацетата целлюлозы и на поверхности кристаллитов, а в случае аммиака, вероятно, происходит более активная сорбция на поверхности кристаллитов с образованием комплексов. Для большинства адсорбентов

энтальпия адсорбции зависит от физико-химических характеристик поверхности. Молекулы в первую очередь адсорбируются в тех местах поверхности, где притяжение является наибольшим. Далее значение энтальпии сорбции постепенно снижается по мере заполнения менее энергетически выгодных положений. Это связано с тем, что сорбция сначала реализуется на активных центрах, для которых энтальпия процесса взаимодействия выше. По мере заполнения активных центров энтальпия взаимодействия снижается.

На основании экспериментальных данных был предложен механизм взаимодействия аммиака с ацетатом целлюлозы в процессе его проникновения через ацетатцеллюлозную мембрану:



где АкЦ – активный центр; n – число молекул в кластере.

Уравнение (3), отражающее переход газообразного аммиака в связанное состояние, аналогично процессу формирования элемента свободного объема (“дырки”) в схеме, предложенной Лаатикайненом и Линдстремом. Уравнение (4) отвечает локализованной «ленгмюровской» сорбции на первичных сорбционных центрах с образованием комплексов, которые, в свою очередь, могут играть роль вторичных сорбционных центров. Уравнение (5) описывает процесс координации молекул сорбата аммиака в полимерной матрице и отвечает сорбции его молекул с образованием кластеров.

Сорбция осуществляется за счет взаимодействия связанного аммиака с активными центрами в аморфной части полимера, которыми в ацетате целлюлозы являются гидроксильные (-ОН) и карбонильные (C=O) группы.

Для доказательства предложенного механизма был использован метод Фурье ИК-спектроскопии (рисунок 4). При взаимодействии воды с ацетатом целлюлозы, в спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом при 1637 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям ОН-группы и характерна для молекул адсорбированной воды. Наряду с этим наблюдается полоса поглощения с максимумом при 2118 см^{-1} . Пик в области спектра $2100\text{-}2300 \text{ см}^{-1}$ характерен для жидкой воды и относится к колебаниям гидроксоний-ионов, образующихся при переносе протона в молекулярных кластерах жидкой воды. Одновременное присутствие в спектре ацетата целлюлозы этих полос связано, видимо, с появлением в ней жидкой воды или воды в связанном состоянии.

В спектре ацетата целлюлозы, насыщенного водой, наблюдается сдвиг в область более низких частот широкой полосы валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Полоса валентных колебаний ОН-групп расщепляется на три составляющих пика в области $3400 - 3550 \text{ см}^{-1}$ и один

более слабый при 3200 см^{-1} . Пики, максимумы которых находятся при 3412 и 3478 см^{-1} , соответствуют, как известно, образованию внутримолекулярных водородных связей в ацетате целлюлозы, в то время как, пики при 3200 и 3549 см^{-1} характерны для молекулярных водородных связей со связанной водой. Наличие этих пиков может объяснить присутствие ее в двух состояниях: в виде сорбатов и в виде комплексов с полимером, как предложено в схеме (уравнения (4) и (5)).

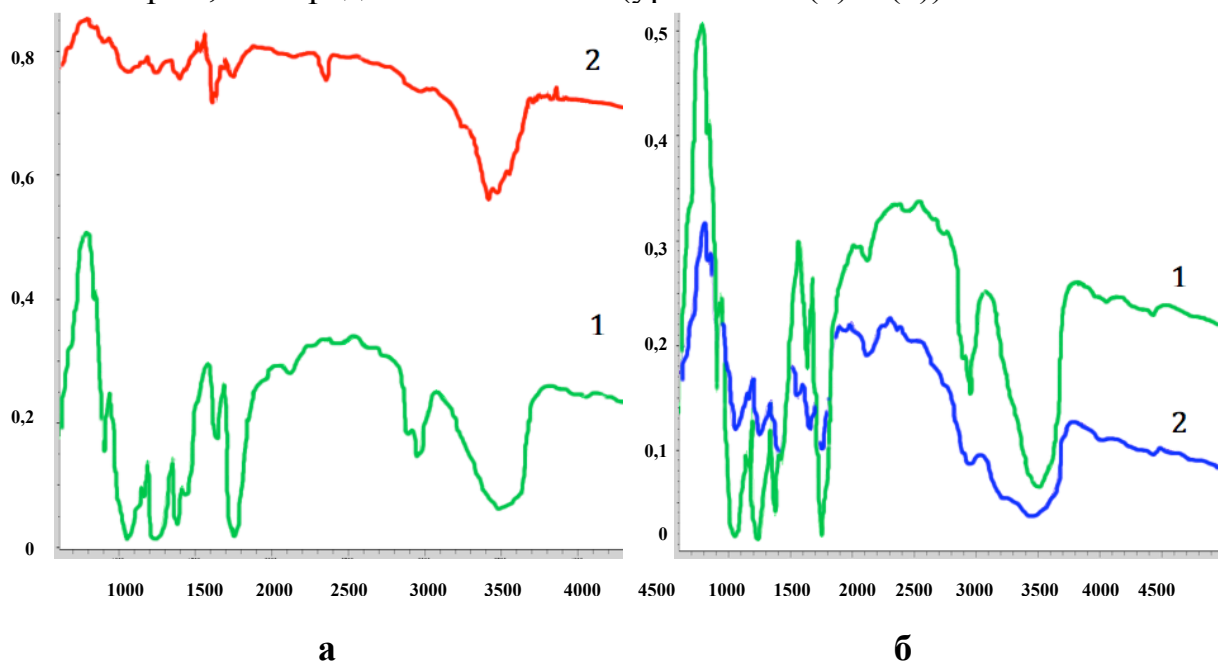


Рисунок 4. ИК-спектры образцов ацетата целлюлозы (а1, б1), и ацетата целлюлозы насыщенных водой (а2) и аммиаком (б2).

При взаимодействии аммиака с ацетатом целлюлозы в спектре наблюдается сдвиг в область более низких частот широкой полосы валентных колебаний связанных ОН-групп целлюлозы, что соответствует более энергетически выгодным, по сравнению с водородными связями ОН...О, связям ОН...N. Кроме того, происходит расщепление пиков при 1640 см^{-1} , 1560 см^{-1} и 1430 см^{-1} за счет взаимодействия матрицы ацетата целлюлозы с аммиаком (образование $\text{C}=\text{N}$ вместо $\text{C}=\text{O}$).

Полученные спектральные данные подтверждают, предложенный механизм взаимодействия пенетрантов с полимерной матрицей (уравнения (3)-(5)). При этом в комплексообразовании по типу водородных связей участвуют группы, обладающие донорными свойствами: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и ОН.

Таким образом, установлено, что сорбционные характеристики аммиака, отличаются от водорода и азота, что объясняет их различную проницаемость через мембрану (таблица 2). Проницаемость инертных по отношению к полимерной матрице газов (азота и водорода) не изменялась в течении всего эксперимента. Проницаемость же аммиака со временем уменьшалась, но после регенерации мембраны восстанавливалась до первоначального уровня. Причиной такого поведения проницаемости

мембраны, как было показано, является специфическое взаимодействие аммиака с материалом мембраны, носящее обратимый характер, и не изменяющее необратимо структуру мембраны, что является основным условием для использования полимера в качестве газоразделительной мембраны.

Таблица 2. Стационарные значения проницаемости аммиака, азота и водорода через ассиметричную мембрану из ацетата целлюлозы

Газ	$Q \cdot 10^{10}$, моль·м ⁻² ·с ⁻¹ ·Па ⁻¹		
	Начальная	Конечная	После регенерации мембраны
NH ₃	980±44	15±5	960±50
H ₂	105±8	105±2	101±5
N ₂	8,8±0,2	8,8±0,4	10,4±1,9

Глава 3. Мембранные газоразделительные модули

Когда решен вопрос с выбором полимерной газоразделительной мембраны, встает вопрос о выборе эффективного массообменного устройства – мембранного модуля, который позволил бы наиболее рационально использовать разделительные свойства мембраны и добиться максимальной эффективности процесса мембранного газоразделения.

Метод мембранного газоразделения в настоящее время используется как для разделения газовых смесей, так и для глубокой очистки газов от примесей легкопроникающих компонентов.

Мембранный модуль с питающим резервуаром

Несмотря на широкое распространение мембранных методов, проблема разделения газов и их глубокой очистки от труднопроникающих примесей требует решения. В отдельном мембранном модуле, состоящем из полостей высокого и низкого давления, разделенных мембраной, труднопроникающие примеси концентрируются в полости высокого давления, поэтому максимальное разделение труднопроникающей примеси между полостями модуля не превышает величины, равной селективности. Был разработан новый подход к глубокой очистке газов от труднопроникающих примесей с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром, позволяющий существенно увеличить эффективность этого процесса. При разработке его физико-химической модели считалось, что процесс разделения в мембранном модуле проводится в режиме идеального вытеснения и поперечного тока, а содержание труднопроникающей примеси много меньше, чем основного компонента. Давление в полостях модуля остается постоянным и значение коэффициента разделения примеси (селективности) $\alpha = Q_B / Q_A$ постоянно и больше единицы, где Q_B – проницаемость основного компонента, Q_A – проницаемость примеси, моль/(м²·с·Па).

Из баланса потоков основного и примесного компонента, прошедших через элементарный участок мембраны, получено выражение для расчета величины эффективной селективности α^* , определяемой как отношение концентрации примеси у поверхности мембраны в полостях высокого (C_1 , моль. д.) и низкого (C_2 , мол. д.) давления для $C_1 \ll 1$, $C_2 \ll 1$ в виде:

$$\alpha^* = C_1 / C_2 = \alpha - \frac{P_2}{P_1} (\alpha - 1), \quad (6)$$

где P_1 и P_2 – давление в полостях высокого и низкого давления мембранного модуля, Па, соответственно. Кроме того, из (6) следует, что эффективный коэффициент разделения для труднопроникающих примесей существенно слабее зависит от отношения давлений, чем для легкопроникающих примесей.

Из баланса потоков примесного компонента на элементарном участке мембранного модуля следует, что в полости высокого давления изменение потока компонента равняется дифференциалу произведения концентрации примеси у поверхности мембраны в полости высокого давления (C_1) и потока в какой-либо точке полости высокого давления (L , моль/с). Через мембрану на этом участке проходит поток труднопроникающего компонента, равный $C_2 dL$. Приравнявая эти величины и проводя интегрирование, получили выражение для фактора разделения F , определяемого как отношение концентрации примеси на входе C_{1in} и на выходе C_{1out} из полости высокого давления мембранного модуля

$$F^{-1} = C_{1out} / C_{1in} = (L_{in} / L_{out})^{(\alpha^*-1)/\alpha^*}, \quad (7)$$

здесь L_{in} , L_{out} – потоки на входе и на выходе из полости высокого давления мембранного модуля, моль/с.

Это уравнение аналогично уравнению Релея при очистке от труднолетучей примеси дистилляционным методом, где вместо коэффициента разделения используется эффективный коэффициент разделения, определяемый уравнением (6). Следует отметить, что аналогично уравнениям релеевской дистилляции, уравнения (6) и (7) можно получить из соответствующих уравнений для режима идеального вытеснения и поперечного тока и в случае очистки от легкопроникающих примесей, путем замены величины α на α^{-1} .

Схема процесса глубокой очистки газов от труднопроникающей примеси с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром показана на рисунке 5. Очищаемая газовая смесь находится в питающем резервуаре 1 и при постоянном давлении, обеспечиваемым редуктором 2, поступает на вход полости высокого давления мембранного модуля 3. Через мембрану в модуле проходит преимущественно легкопроникающий компонент. Полученная смесь, частично очищенная от труднопроникающего компонента, снова возвращается в питающий резервуар. Многократное проведение процесса позволяет осуществить

концентрирование в исходной смеси легкопроникающего компонента.

Для характеристики процесса разделения в мембранном модуле с питающим резервуаром будем использовать величину кратности очистки f , которая определяется как отношение концентрации примеси в питающем резервуаре в исходной (C_0) и в очищенной (C) смеси $f = C_0/C$. При этом полагаем, что смесь в резервуаре перемешивается достаточно интенсивно и концентрация примеси в ней распределена по объему равномерно. Изменение концентрации смеси в питающем резервуаре при проведении процесса глубокой очистки будет протекать аналогично релеевской дистилляции, где вместо однократного коэффициента разделения используется величина фактора разделения F^{-1} , определяемого выражением (7)

$$f = C_0 / C = (N_0 / N)^{F^{-1} - 1}, \quad (8)$$

где N_0 и N – количество молей смеси в резервуаре в начальный момент времени и после очистки, моль, соответственно.

Экспериментальное изучение глубокой очистки газа от труднопроникающей примеси проведено нами на модельной смеси дифтордихлорметана (CF_2Cl_2 , фреон 12) с исходным содержанием 0,1 % об. примеси октафторпропана (C_3F_8 , фреон 218) ($\alpha^* = 2,7$). Данные эксперимента и расчета приведены на рисунке 6. Кривая 1, рассчитанная по уравнению (8), показывает зависимость кратности очистки от степени отобранного из питающего резервуара вещества $(1 - N/N_0) \cdot 100\%$. Видно, что данные расчета и эксперимента находятся в достаточно хорошем согласии. После отбора из питающего резервуара 30 % исходной смеси с величиной $F^{-1} = 14$, концентрация примеси в питающем резервуаре уменьшилась более, чем в 100 раз. При тех же условиях отбора исходной смеси концентрация примеси в газе, прошедшем очистку в мембранном модуле без питающего резервуара снижается менее, чем в $\alpha^* = 2,7$ раз (рисунок 6 кривая 2). Расчет степени разделения в этом случае проводили с помощью уравнения материального баланса.

Ранее было показано, что при введении режима рецикла выходного потока наблюдается положительный эффект, который снижается с увеличением продольного перемешивания, особенно при высокой степени разделения. В случае применения мембранного модуля с питающим резервуаром, увеличение степени разделения можно объяснить применением многократного рециркулирования газовой смеси, проходящей через мембрану.

Однокомпрессорный многоступенчатый мембранный аппарат

Использование мембранного модуля с питающим резервуаром может быть достаточно эффективным, однако могут быть велики энергозатраты из-за необходимости проведения многократной рециркуляции газовой смеси. Для снижения энергозатрат была создана

каскадная схема для глубокой очистки газов от труднопроникающих примесей, которую удобно применять для случая, когда начальное давление достаточно велико.

Однокомпрессорный многоступенчатый мембранный аппарат (ОММА) можно рассматривать как простой одноходовой каскад, состоящий из n элементов, в которых имеется лишь одна точка компримирования (рисунок 7). Газовая смесь, прошедшая через мембрану первого элемента без дополнительного компримирования, при промежуточном давлении подается на вход в следующий мембранный элемент и так далее. Давление в мембранных элементах постепенно понижается, а концентрация легкопроникающего компонента – повышается.

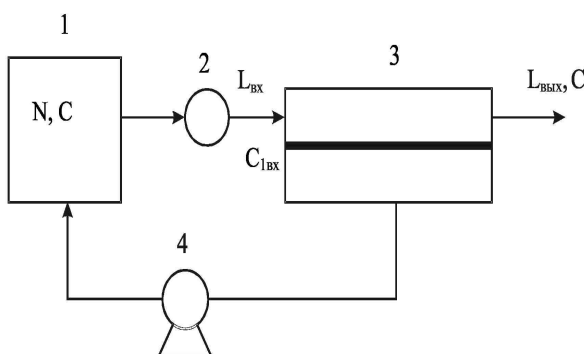


Рисунок 5. Схема мембранного модуля с питающим резервуаром для очистки от труднопроникающих примесей:
 1 – питающий резервуар;
 2 – редуктор; 3 – мембранный элемент; 4 – компрессор.

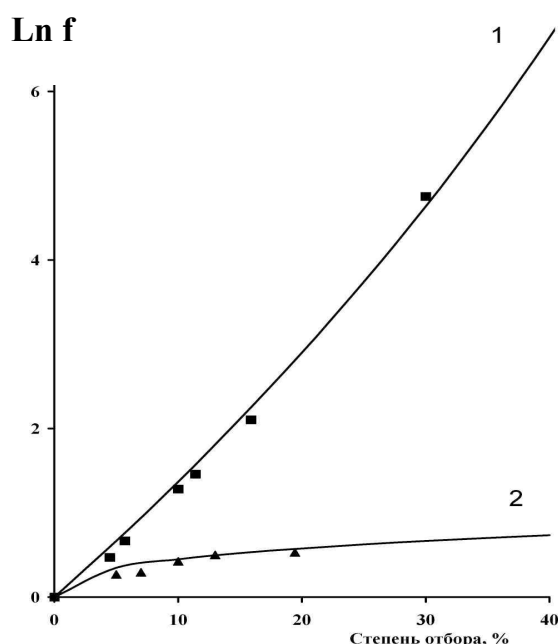


Рисунок 6. Зависимость кратности очистки от доли отобранного вещества: 1 – мембранный модуль с питающим резервуаром, $F^{-1} = 14$; 2 – отдельный мембранный модуль; ■ – экспериментальные данные для 1, ▲ – для 2.

Фактор разделения отдельных мембранных элементов аппарата рассчитывался аналогично уравнению (7). Величина, определяющая разделительный эффект в элементе ОММА, определена, как степень очистки (K_i). Она показывает, во сколько раз уменьшается концентрация на выходе из полости низкого давления i -го элемента ($C_{i+1,in}$) по сравнению с исходной концентрацией в потоке, поступающем в i элемент ОММА ($C_{i,in}$). Ее расчет, зная значение фактора разделения и используя уравнение

материального баланса i -элемента ОММА, проводился по следующей формуле:

$$K_i = C_{i,in} / C_{i+1,in} = \frac{\Theta_i}{1 - (1 - \Theta_i)F_i^{-1}}, \quad (9)$$

Общая степень очистки газа в однокомпрессорном многоступенчатом мембранном аппарате записана как произведение всех величин K_i для n мембранных элементов ОММА

$$K = \frac{C_{in}}{C_{sel}} = \prod_{i=1}^n K_i. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что для каждого конкретного случая может быть найдено оптимальное количество элементов, из которых должен состоять ОММА, так как зависимость K от количества элементов имеет экстремальный характер (рисунок 8).

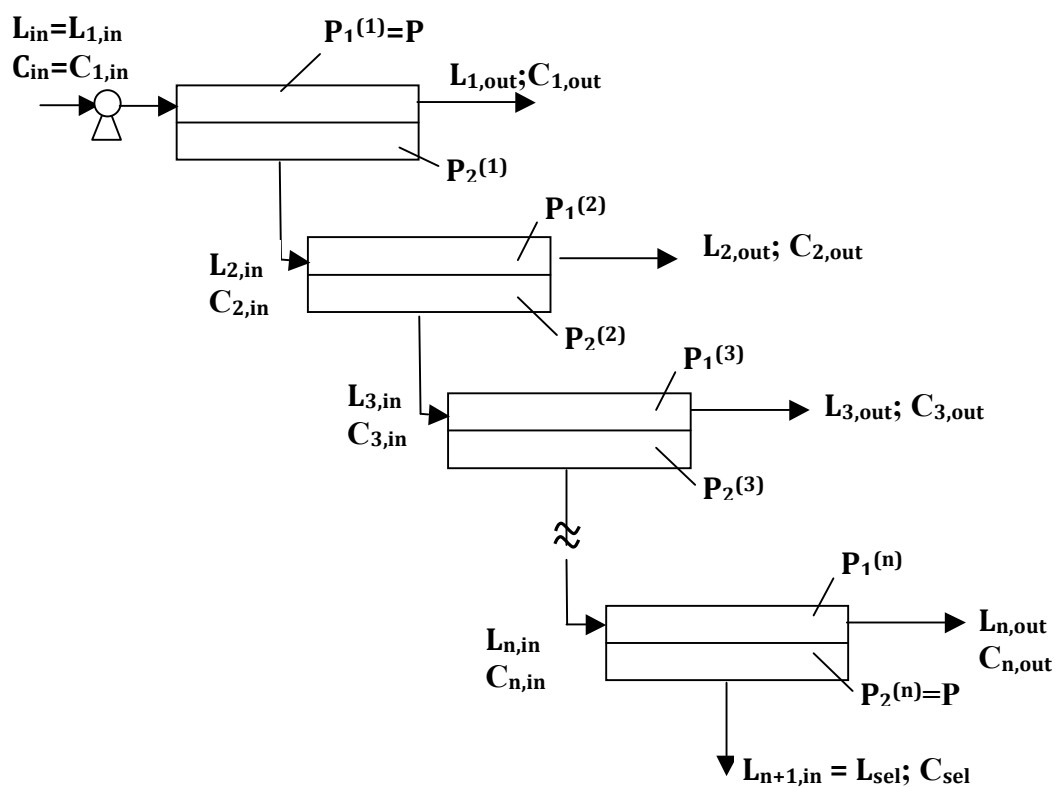


Рисунок 7. Схема однокомпрессорного многоступенчатого мембранного аппарата (ОММА)

Таким образом показано, что по сравнению с отдельным мембранным элементом ($n=1$) однокомпрессорные многоступенчатые мембранные аппараты для достаточно больших α характеризуются существенно большей степенью очистки при одинаковых параметрах процесса (степени извлечения продукта и соотношении давлений P_1/P_2). В этом случае энергозатраты практически не изменяются (если не считать потерь на преодоление сопротивления дополнительных мембранных

элементов), а площадь мембран – возрастает, так как увеличивается количество мембранных элементов. При достаточно большом отношении P_1/P_2 высокая степень очистки достигается при высокой степени

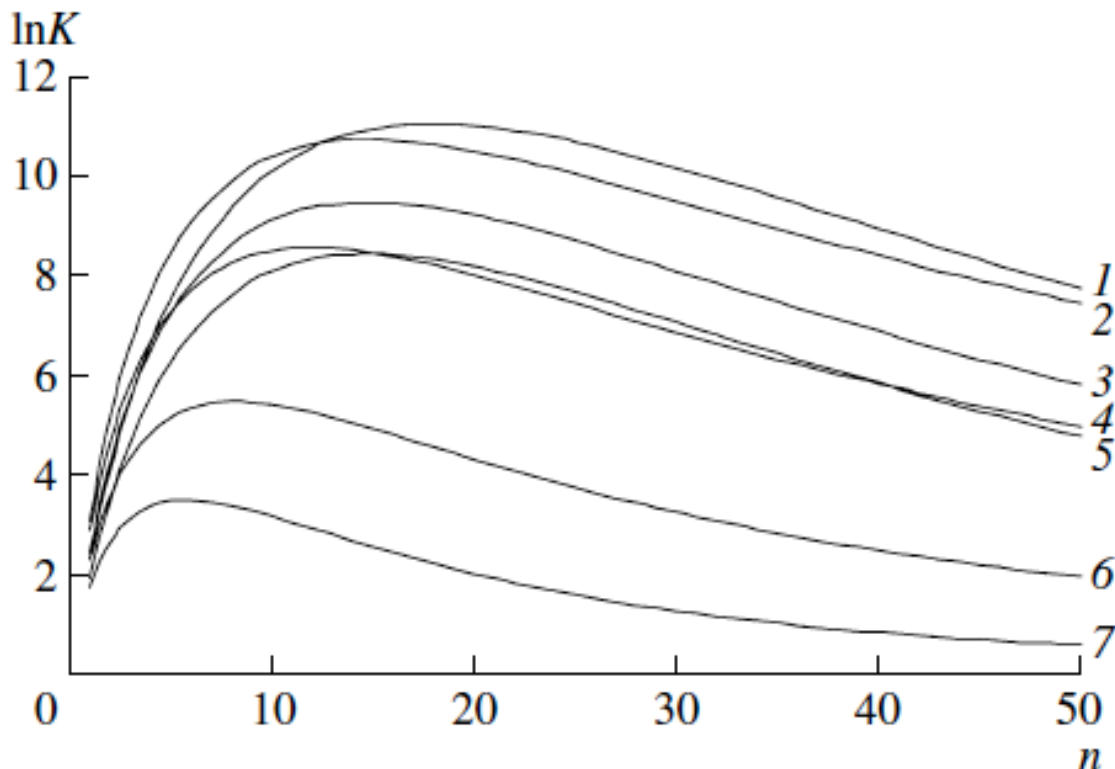


Рисунок 8. Зависимость степени очистки $\ln K$ от количества элементов n для $\alpha = 30$: $P_1/P_2 = 100$ (1), (5); 5 (2), (4), (6), (7); 25 (3); $\Theta = 0.95$ (1); 0.2 (2); 0.9 (3), (6); 0.5 (4); 0.99 (5),(7);

извлечения продукта. Экспериментальная реализация этого аппарата была осуществлена в процессе очистки оксида азота, обладающего высоким (более 3 МПа) давлением насыщенных паров при комнатной температуре. Было показано, что при использовании ОММА, состоящего из 9 элементов, удалось снизить концентрацию примеси азота и кислорода в оксиде азота в 66 и 100 раз, соответственно.

Глава 4. Гибридные схемы разделения газовых смесей и глубокой очистки газов

В рамках поставленной цели диссертационной работы, направленной на разработку комплексных технологий глубокой очистки веществ, с целью создания рациональных технологических схем разделения и глубокой очистки газов, были разработаны гибридные физико-химические процессы разделения и очистки основанные на методах мембранного разделения, ректификации, сорбции и кристаллизации.

Ректификация при повышенном давлении

Для подавляющего большинства газов, имеющих низкие температуры кипения, проведение процесса дистилляции (перегонки и

ректификации) при повышенном давлении позволяет существенно снизить потери тепла и увеличить энергоэффективность процесса разделения и очистки.

Следует отметить, что эффективность процесса ректификации определяется как величиной коэффициента разделения, так и массообменными характеристиками ректификационной колонны, которые зависят от коэффициента диффузии, вязкости, плотности и ряда параметров жидкости и пара, контактирующих в колонне. По своей физико-химической природе процесс ректификации является типичным гибридным процессом разделения, характер гибридизации которого проявляется при проведении ректификации при повышенном давлении.

При повышении давления изменяется температура процесса и происходит изменение физико-химических параметров и разделительного эффекта процесса дистилляции. Основным параметром, характеризующим разделительный процесс, является коэффициент разделения. В случае, когда концентрация примесного компонента в жидкости (X) и паре (Y), находящемся с ней в состоянии термодинамического равновесия, невелика и выполняется условие $X, Y \ll 1$ и закон Рауля, идеальный коэффициент разделения (α_{d_id}) определяется по формуле:

$$\alpha_{d_id} = \frac{P_1^0}{P_2^0}, \quad (11)$$

где P_1^0 и P_2^0 – значение величин давления пара индивидуальных компонентов, Па.

В общем виде обратная температурная зависимость величины коэффициента разделения имеет следующий вид:

$$\ln \alpha_d = A + BT^{-1}, \quad (12)$$

где A и B – коэффициенты, определяемые в том числе и энергетическими характеристиками взаимодействия в разделяемой системе.

Экспериментальные исследования зависимости коэффициента разделения от температуры проводились на специально сконструированной установке, позволяющей работать в интервале давлений от 0,1 до 3 МПа. Экспериментальное определение величины коэффициента разделения проводилось в динамическом режиме (методом релеевской дистилляции) и методом испарения небольших количеств разделяемой смеси (статический метод). Коэффициент разделения определялся для системы оксид диазота с примесями кислорода и азота. Уровень содержания примесей в исходных веществах находился в интервале 1-0,001‰. Аналитическое определение величин концентрации примеси кислорода и азота в оксиде диазота проводилось методом газовой хроматографии. Для случая определения высоких концентраций примесей (до 10^{-2} ‰), в качестве детектора использовался детектор по теплопроводности; при низких ($10^{-2} - 10^{-5}$ ‰) – гелий разрядно-ионизационный детектор. Полученные температурные зависимости

идеального и реального коэффициентов разделения для рассматриваемых систем приведены на рисунке 9. На рисунках 9а, приведены также и литературные данные для изучаемых систем, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными настоящей работы, полученных в разных, но пересекающихся температурных интервалах.

Таблица 3. Значения коэффициентов A и B уравнения (12) для различных бинарных систем.

Система	Идеальный коэффициент разделения жидкость-пар		Эффективный коэффициент разделения жидкость-пар	
	A	B	A	B
N_2O-O_2	-1,23	1104	-3,3±0,75	1318±300
N_2O-N_2	-1,4	1228	-3,5±0,10	1386±200
N_2O-He	-	-	-9,6±0,10	3760±180

Для изучаемых систем наблюдалось положительное отклонение от свойств идеального раствора, которое увеличивалось с ростом температуры. Поэтому для выбора оптимального значения температуры разделения системы необходимо учитывать два фактора: а именно, температуру и коэффициент активности примеси. Так, например, для случая очистки оксида диазота от кислорода и азота интервал значений давления 0,4-0,5 МПа может быть выбран, как оптимальный, так как в этом интервале наблюдается малое изменение эффективного коэффициента разделения.

Значения коэффициентов уравнения (12) для рассматриваемых систем, приведены в таблице 3.

Коэффициент B уравнения (12) пропорционален разнице энтальпий испарения основного и примесного компонентов разделяемой системы, как видно из таблицы 3, его значения близки в пределах ошибки эксперимента для реального и идеального коэффициентов разделения.

Разделительный эффект процесса ректификации будет определяться не только коэффициентом разделения жидкость-пар, температурная зависимость которого определена, а также рядом других характеристик, которые также зависят от температуры (вязкость, плотность, коэффициент диффузии). Однако зависимости этих величин от температуры не синбатны. Поэтому формирование оптимальных условий может иметь достаточно сложный и даже экстремальный характер.

Разделительный эффект в ректификационной колонне определяется фактором разделения F_0 . В рамках физико-химической модели этого процесса был проведен расчет температурной зависимости F_0 насадочных ректификационных колонн периодического действия на примере очистки оксида диазота. Показано, что для бинарной системы оксид диазота – примесь температурная зависимость фактора разделения в области от нормальной температуры кипения T_b до критической T_c имеет экстре-

мальный вид с максимумом, обусловленным температурной зависимостью указанных выше массообменных характеристик.

При росте температуры процесса разделяемой смеси оксида диазота – примесь, наряду с уменьшением коэффициента разделения жидкость-пар, происходит уменьшение высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) (рисунок 10), вследствие изменения процессов массообмена в жидкой фазе. Кроме того, с ростом температуры возрастает и плотность паровой фазы в колонне, что ведет к уменьшению линейной скорости пара и увеличению времени контакта взаимодействующих фаз.

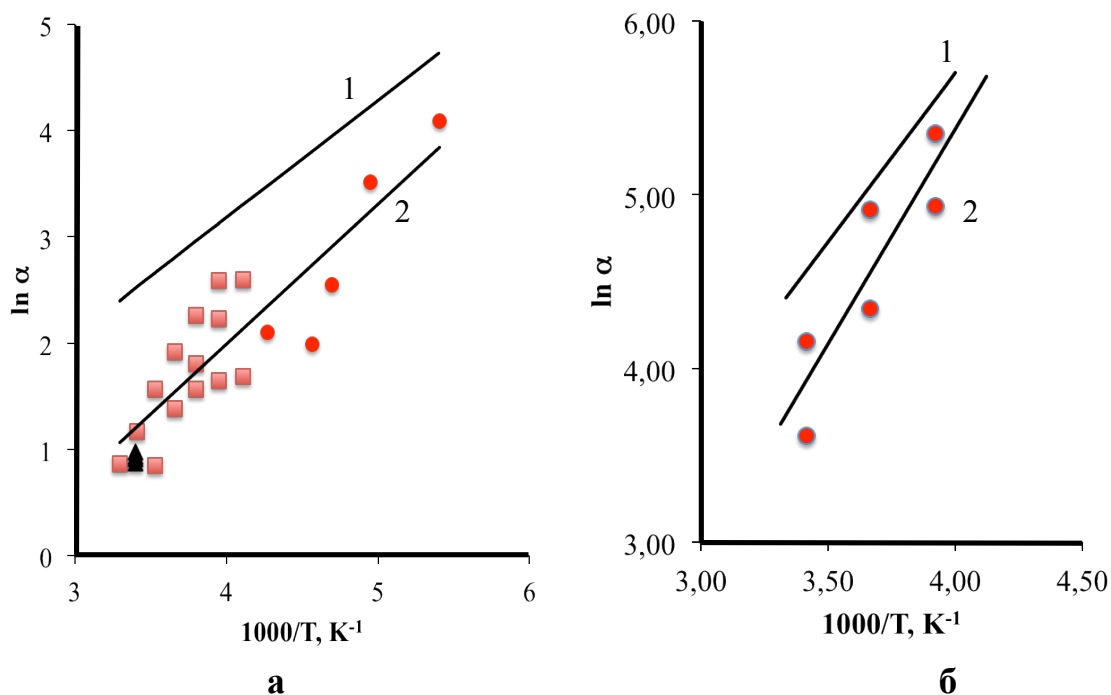


Рисунок 9. Температурная зависимость коэффициента разделения для систем оксид диазота – кислород (а), смеси оксид диазота – азот (б). 1 – идеальный коэффициент разделения, 2 – эффективный коэффициент разделения, экспериментальные данные, полученные динамическим методом (●), полученные статическим методом (▲), литературные данные, полученные статическим методом (■).

Взаимодействие двух противоположно направленных факторов приводит к экстремальному характеру зависимости фактора разделения от температуры (рисунок 11). В соответствии с положением максимума, возможен выбор оптимальной температуры ректификации вещества, позволяющей достичь максимального фактора разделения для выбранной примеси. А в случае очистки одновременно от нескольких примесных веществ с различными коэффициентами разделения для выбора рабочей температуры ректификации, проводился выбор оптимальных значений фактора разделения по нескольким параметрам. Основным условием, влияющим на выбор рабочей температуры, является наличие примеси с небольшим коэффициентом разделения, а также ее начальная

концентрация. В результате оптимизации выбирается оптимальный режим проведения процесса ректификации, позволяющий достаточно эффективно удалить все примеси.

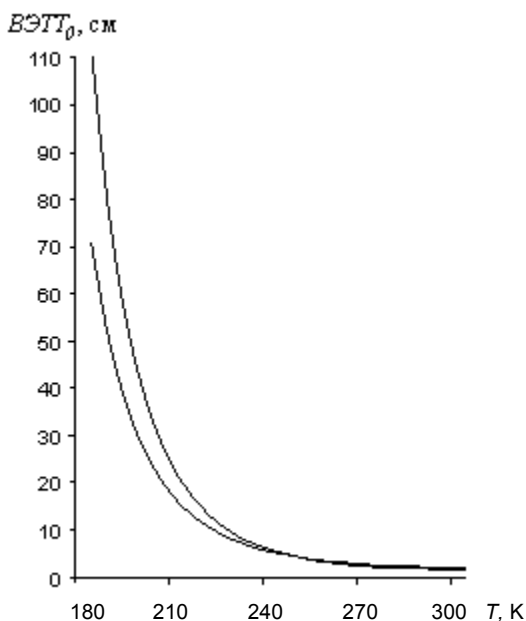


Рисунок 10. Температурная зависимость ВЭТТ: 1 – система оксид азота – примесь с коэффициентом разделения 5; 2 – система оксид азота – примесь с коэффициентом разделения 1,5

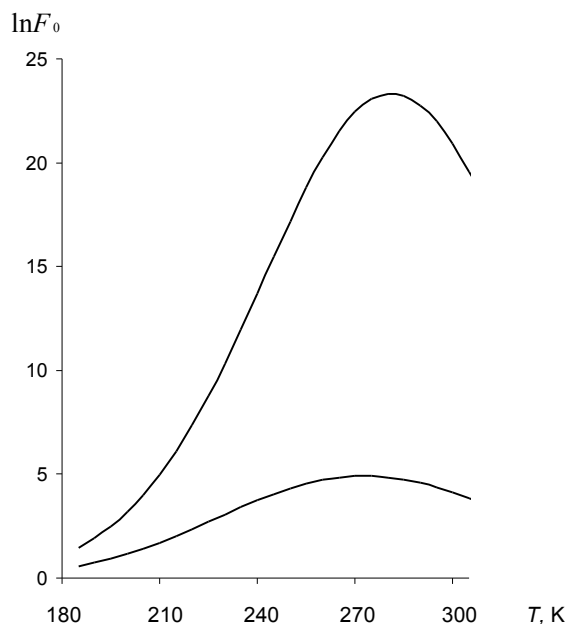


Рисунок 11. Температурная зависимость фактора разделения: 1 – система оксид азота-примесь с коэффициентом разделения 5; 2 – система оксид азота-примесь с коэффициентом разделения 1,5

Таким образом, показано, что проведение процесса глубокой очистки газов методом ректификации при повышенном давлении является более энергосберегающим процессом по сравнению с методом низкотемпературной ректификации. Кроме того, при увеличении рабочей температуры процесса, можно найти оптимальные условия, при которых, несмотря на уменьшение коэффициента разделения метод ректификации при повышенном давлении остается достаточно эффективным и позволяет получить вещество необходимой степени чистоты с меньшими энергозатратами.

Абсорбционная первапорация

Для разделения газовых смесей, содержащих аммиак и другие газовые компоненты можно использовать гибридный метод, сочетающий процессы абсорбции и первапорации (испарение через мембрану), реализованный в барботажном аппарате – абсорбционная первапорация. В этом методе разделение происходит в структурированном слое мембрана – абсорбент.

При рассмотрении процесса массообмена в элементарном объеме пузырька при барботаже разделяемой газовой смеси, использовали пленочную модель массопереноса и получили уравнение для изменения концентрации примеси по высоте слоя абсорбента в виде:

$$L_0 \frac{dC}{dz} = -\frac{3D}{\delta R_0} (C - C_b), \quad (13)$$

где z – координата по слою абсорбента, м; L_0 – скорость движения пузырька по координате z , м/с; R_0 – радиус пузырьков, м; D – коэффициент диффузии примеси в газовой фазе пузырька, м²/с; C – концентрация примеси в ядре пузырька, моль/м³; C_b – концентрация примеси на границе пузырька с жидкостью, моль/м³; δ – толщина диффузионного пограничного слоя в газовой фазе, м.

Далее из уравнения (13), переходя от концентрации к парциальному давлению примеси разделяемой газовой смеси, учитывая то, что поток примеси из пузырька разделяемой газовой смеси через границу жидкость – газ равняется потоку примеси через мембрану, и проведя интегрирование полученного уравнения при граничных условиях $P = P_{in}$ при $z = 0$ (вход в модуль) и $P = P_{out}$ при $z = z_0$ (выход из модуля), получим выражение для отношения парциального давления на входе и выходе в виде:

$$\frac{P_{in}}{P_{out}} = \exp \left[\frac{3D(1-B)}{L_0 \delta R_0} z_0 \right], \quad (14)$$

где z_0 – высота слоя абсорбента в модуле, м; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К; S_m – площадь мембраны в единице объема жидкости, δ_l – толщина диффузионного пограничного слоя в жидкости, δ_m – толщина диффузионного слоя мембраны, $D_l, D_m, \sigma_l, \sigma_m$ – коэффициент диффузии и растворимость примесного компонента в жидкости и мембране, соответственно.

$$A = \frac{\delta_l}{D_l \sigma_l} + \frac{\delta_m}{D_m \sigma_m}; B = \frac{DAS_b}{\delta RTS_m + DAS_b}.$$

В случае, когда используется каскадный аппарат с N одинаковыми абсорбционно-мембранными модулями, в которых величина R_0 постоянна, и процесс очистки проводится последовательно, общая степень разделения будет определяться следующим образом:

$$\frac{P_0}{P_{z_N}} = \exp \left[\frac{3D(1-B)}{L_0 \delta R_0} Nz_0 \right], \quad (15)$$

Из уравнений (14) и (15) следует, что эффективность разделения газовых смесей зависит как от ряда физико-химических параметров (D, δ, T), так и от конструкционных и технологических параметров (R_0, L_0, N, z_0). Кроме того, разделительная способность зависит и от числа модулей, а именно, чем их больше, тем эффективнее проходит разделение с реализацией мультипликативного эффекта. Результаты по использованию

метода абсорбционной первапорации для разделения аммиаксодержащей смеси представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения величин идеального коэффициента разделения для бинарных систем аммиак – примесь.

Система	Мембранное газоразделение	Абсорбционная первапорация		
		Содержание C ₂ H ₆ O ₂ в абсорбенте		
		0%	50%	100%
NH ₃ - N ₂	18,8	68,0	144,9	200,0
NH ₃ - H ₂	8,1	234,5	191,9	153,8

В качестве мембраны в процессе мембранного газоразделения и абсорбционной первапорации была использована мембрана «Лестосил» на основе лестничного сополимера полидиметилсилоксана и полидифенилсилоксана, а в качестве абсорбента – растворы этиленгликоля.

Низкотемпературная фильтрация

Процесс низкотемпературной фильтрации является гибридным процессом, сочетающим в себе кристаллизацию и мембранную фильтрацию. При этом примеси воды и других высококипящих примесей кристаллизуются в виде микрочастиц, которые в процессе роста задерживаются микрофильтрационной мембраной и, таким образом, происходит очистка газов от этих примесей.

В работе разработана методика определения параметров процесса низкотемпературной фильтрации, основанная на совместном использовании модели Лифшица–Слезова и теории фильтрации. Проведен расчет параметров глубокой очистки аммиака от примеси воды и его экспериментальная проверка. Установлено, что содержание примеси воды в газах не превышало $0,5 \cdot 10^{-4} \%$

Глава 5. Комплексные технологические схемы получения высокочистых газов

Технологическая схема получения высокочистого газа представлена на рисунке 12. Она включает в себя следующие основные стадии: адсорбцию, низкотемпературную кристаллизацию и фильтрацию, мембранное газоразделение, а также стадию простой перегонки. На предварительной стадии проводится очистка газа от примесей адсорбционным методом. Затем газ направляется в низкотемпературный фильтр для удаления воды и высококипящих примесей. Очистка от постоянных газов проводится методом дистилляции и мембранного газоразделения.

Получение высокочистого оксида диазота было проведено с использованием разработанной комплексной технологической схемой на рисунке 12. Для этого очищаемый оксид диазота из баллона пропускают

через колонну заполненную гидроксидом натрия. Условия проведения процесса очистки оксида диазота от воды на стадии низкотемпературной фильтрации являются следующими: температура 193 К, давление $0,5 \cdot 10^5$ Па и скорость подачи газа 0,01 – 0,03 м/с. После фильтрации оксид диазота поступает в перегонный куб, в котором после накопления достаточного количества оксида диазота происходит предварительная очистка от примесей постоянных газов (кислорода и азота) при следующих параметрах: давление $3,5 \cdot 10^5$ Па, температура 209 К.

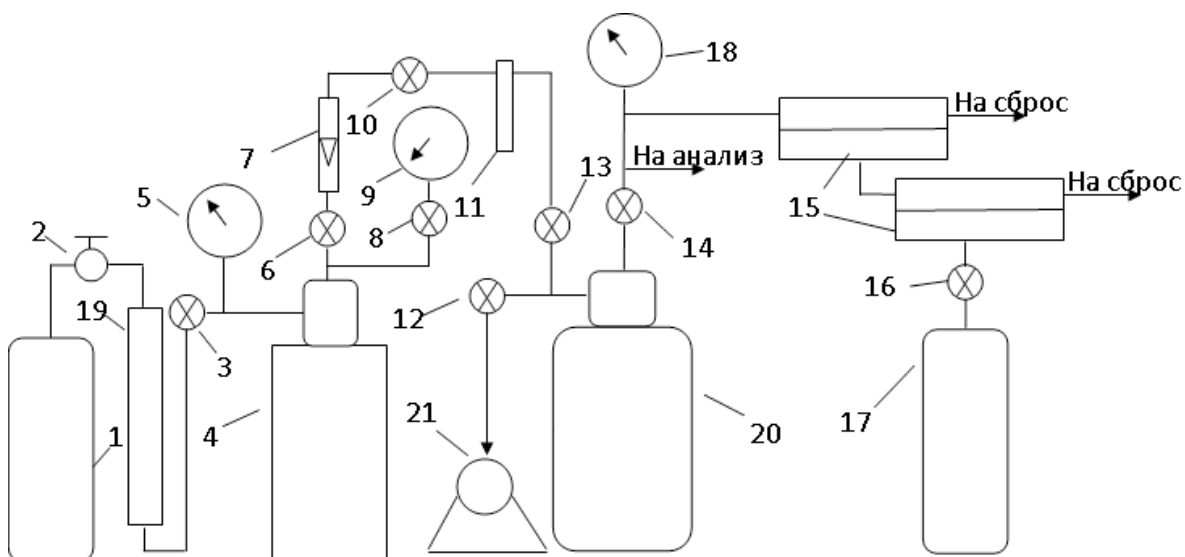


Рисунок 12. Комплексная технологическая схема очистки газов: 1 – баллон с техническим газом; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4 – криофильтр; 5, 18 – моновакуумметр; 6, 8, 10, 12, 13, 14, 16 – вентили; 7 – ротаметр; 9 – вакуумметр; 11 – датчик измерения концентрации воды; 15 – мембранный элемент; 17 – приемный накопитель; 19 – адсорбер; 20 – перегонный куб; 21 – вакуумный насос.

После нагрева оксида диазота до комнатной температуры, он поступает в мембранный модуль для глубокой очистки от примесей кислорода и азота. В результате, данная схема глубокой очистки позволяет получать оксид диазота с содержанием основного вещества 99,999 %_{об.}, с содержанием примесей, указанным в таблице 5, которое превосходит требования ТУ 2114-051-002033772-2006.

Таблица 5. Содержание примесей в полученном высокочистом оксиде диазота.

Примесь	Вода	Оксид углерода (IV)	Кислород	Азот	Оксид углерода (II)
Концентрация, 10^{-4} , %мольн.	0,5	0,3	0,7	1,5	<0,2

Глубокая очистка аммиака была реализована с использованием аналогичной комплексной технологии, описанной для оксида диазота. В технологической схеме для глубокой очистки аммиака в качестве предварительной стадии был использован метод мембранного газоразделения для удаления постоянных газов. Метод низкотемпературной фильтрации был реализован при следующих условиях: температура ниже 240 К, давление менее 45 кПа и линейная скорость подачи меньше 20 см/с. Был получен аммиак, который

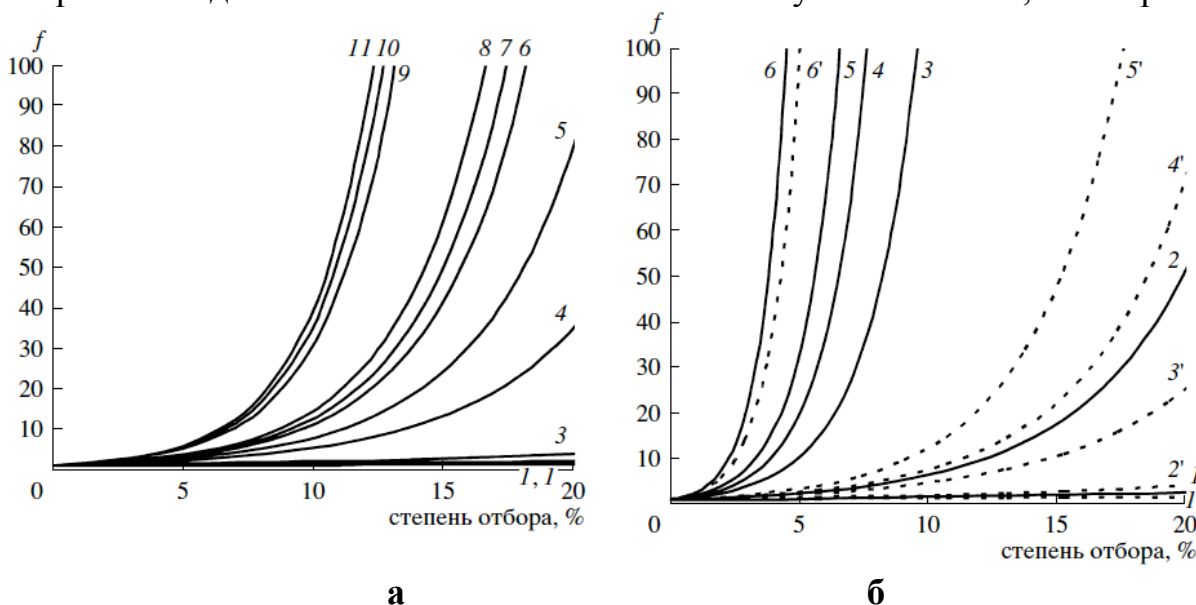


Рисунок 13. Зависимость кратности очистки фосфина от количества отобранного вещества для труднопроникающих (а) и легкопроникающих примесей с использованием мембраны на основе полидиметилсилоксана.

13а: 1 – оксид углерода (IV); 2 – этилен; 3 – моногерман, этан, диборан; 4 – моносилан; 5 – метан; 6 – водород; 7 – аргон; 8 – кислород; 9 – гелий; 10 – оксид углерода (II); 11 – азот. **13б:** 1 – арсин и пропан; 2 – пропилен; 3 – сероводород; 4 – селеноводород; 5 – аммиак; 6 – вода. **Сплошная линия – $L_{1in}/L_{1out}=50$; пунктирная линия – $L_{1in}/L_{1out}=10$.**

поставляется предприятиям, производящим полупроводниковые структуры для производства высокоэффективных светодиодов (по ТУ 2114-005-116422443-2003).

В комплексной технологии глубокой очистки фосфина, метана и тетрафторида углерода был использован метод мембранного газоразделения, реализованный в мембранном модуле с питающим резервуаром.

Этот модуль был дополнен двумя мембранными модулями для очистки одновременно и от трудно- и от легкопроникающих примесей, по аналогии с методом ректификации со средним кубом. Аппарат включает в себя мембранный модуль с питающим резервуаром, из которого отбирается и в который возвращается очищаемое вещество. Кроме того,

аппарат снабжен дополнительными мембранными модулями. На первом мембранном модуле происходит концентрирование и отбор труднопроникающей примеси, на дополнительных – происходит очистка от легкопроникающих примесей. Зависимость кратности очистки от степени отбора приведена на рисунке 13.

Было показано, что физико-химические подходы, реализованные в созданных технологиях позволили получить продукцию необходимого для опто-, микро- и наноэлектроники качества при минимальных энергетических затратах.

Основные 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 в 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 донорно-акцепторным 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.
4. Определено влияние на разделительный эффект различных физико-химических факторов в рамках созданной модели процесса абсорбционной перапарации, учитывающих растворение примесей и их диффузию в абсорбенте. Экспериментально установлено, что при очистке аммиака селективность возрастает в 10-30 раз.
5. 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.

6. 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.
7. 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, трифторида 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в научных работах:

Статьи в рецензируемых журналах

1. **Воротынцев, И.В.** Сорбция аммиака и азота на ацетате целлюлозы по данным газовой хроматографии / И.В. Воротынцев, П.Н. Дроздов, Г.М. Мочалов, Н.Н. Смирнова, С.С. Суворов // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. № 12. – С. 2020-2023.
2. **Воротынцев, И.В.** Термическое уравнение сорбции аммиака ацетатом целлюлозы. / И.В. Воротынцев, Т.В. Гамаюнова // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. № 5. – С. 939-942.
3. **Воротынцев, И.В.** Проницаемость аммиака через ацетатцеллюлозную мембрану / И.В. Воротынцев, П.Н. Дроздов, Н.В. Карякин // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. № 3. – С. 231-235.
4. **Vorotyntsev, I.V.** Ammonia separation and purification by absorbing pervaporation / I.V. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, D.N. Shablikin, T.V. Gamajunova // Desalination. – 2006. – Vol. 200. № 1-3. – P. 379-380.
5. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов от труднопроникающих примесей с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Д.В. Муравьев // Доклады Академии Наук. Серия Химия. – 2006. – Т. 411. № 4. – С. 496-498.

6. **Воротынцев, И.В.** Сравнение эффективности работы плоскопараллельных и радиальных мембранных модулей в безотборном режиме // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. – 1999. – В. 2. – С. 224-225.
7. Drozdov, P.N. High purification of gas in radial membrane element / P.N. Drozdov, Y.P. Kirillov, E.Y. Kolotilov, **I.V. Vorotyntsev** // Desalination. – 2002. – Vol. 146. – P. 249-254.
8. Дроздов, П.Н. Безотборный режим мембранных газоразделительных модулей / П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Теоретические основы химической технологии. – 2003. – Т. 37. № 5. – С. 525-529.
9. Vorotyntsev, V.M. High separation of substances by a gas separation method / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev** // Desalination. – 2009. – Vol. 240. – P. 301-305.
10. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка N₂O методом мембранного газоразделения / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, К.Ю. Смирнов // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. № 11. – С. 1349-1352.
11. Воротынцев, В.М. Применение мембранного модуля с питающим резервуаром для глубокой очистки газов / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, С.С. Балабанов // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т. 42. № 4. – С. 413-418.
12. Воротынцев, В.М. Глубокая очистки газов от труднопроникающих примесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Д.Е. Цыгоров // Теоретические основы химической технологии. – 2009. – Т.43. № 4. – С. 425-428.
13. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов от легкопроникающих примесей с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром / В.М. Воротынцев П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Е.М. Беляев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. № 3. – С. 174-179.
14. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов от легкопроникающих примесей в мембранном модуле с импульсным отбором / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Е.С. Беляев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. № 4. – С. 261 – 265.
15. Воротынцев, В.М. Степень разделения мембранного модуля при низкой проницаемости очищаемого газа через мембрану / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, Ю.П. Кириллов, **И.В. Воротынцев** // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45. № 1. – С. 85-87.
16. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка оксида диазота дистилляционным методом / В.М. Воротынцев, **И.В. Воротынцев**, К.Ю. Смирнов // Теоретические основы химической технологии. – 2010. – Т. 44. № 3. – С. 249-253.

17. Воротынцев, В.М. Математическое моделирование процесса глубокой очистки газовых смесей методом абсорбционной первапорации / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45. № 2. – С. 194-198.
18. Воротынцев, В.М. Термические параметры сорбции паров воды ацетатом целлюлозы по данным обращенной газовой хроматографии / В.М. Воротынцев, **И.В. Воротынцев**, Т.В. Гамаюнова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. № 12. – С. 131-135.
19. Воротынцев, В.М. Влияние сорбции воды на разделительную способность ацетатцеллюлозной мембраны / В.М. Воротынцев, **И.В. Воротынцев**, Т.В. Гамаюнова, Н.А. Петухова // Мембраны. Критические технологии. – 2010. – Т. 39. № 4. – С. 10-15.
20. Воротынцев, В.М. Физико-химические основы разделения и глубокой очистки фтороуглеродов и постоянных газов / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, А.Е. Аникин, Е.М. Беляев, Ю.А. Соболева // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. № 1. – С. 23-26.
21. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка дихлордиформетана от труднопроникающих примесей перфторпропана с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Мембраны. Критические технологии. – 2008. – Т. 37. № 1. – С. 19-24.
22. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка тетрафторида углерода методом мембранного газоразделения / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, А.Е. Аникин // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. – 2010. – № 5. – С. 68-73.
23. Vorotyntsev, V.M. Germane high purification by membrane gas separation / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, K.Yu. Smirnov // Desalination. – 2006. – Vol. 200. № 1-3. – P. 232-233.
24. Гумеров, А.М. Полимеры на основе простых полиэфиров, ароматических изоцианатов и октаметилциклотетрасилоксана / А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева, А.Ф. Галяутдинова, Р.С. Давлетбаев, **И.В. Воротынцев** // Пластические массы. – 2010. – № 4. – С. 21-25.
25. Дроздов, П.Н. Ресурсосберегающие мембранные технологии глубокой очистки газов для микроэлектроники / П.Н. Дроздов, Е.Ю. Колотилов, **И.В. Воротынцев**, В.В. Волков, В.С. Хотимский // Известия АИН РФ. – 2004. – Т. 7. – С. 61-69.
26. Малышев, В.М. Производство высокочистого аммиака для изготовления эпитаксиальных структур нитридов кремния, галлия, алюминия / В.М. Малышев, П.Г. Тарабуров, И.В. Козырев, **И.В. Воротынцев**, Г.М. Мочалов, А.В. Аксенов, М.В. Захарова // Известия АИН РФ. – 2004. – Т. 7. – С. 121-127.

27. Дроздов, П.Н. Выделение хлористого водорода и аммиака из абгазов производства микроэлектронных изделий методом абсорбционной первапорации / П.Н. Дроздов, Е.Ю. Колотилов, **И.В. Воротынцев**, Д.В. Муравьев // Известия АИН РФ. – 2004. – Т. 7. – С. 142-149.
28. Vorotyntsev, V.M. Intensification of separation effects of nanoporous polymeric membranes in the gas separation processes / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, D.N. Shablikin, K.Yu. Smirnov, T.V. Gamajunova // Review of faculty of engineering. Analecta technical Szegedinensia. University of Szeged. Szeged. – 2008. – P. 112-118.

Патенты РФ

29. Патент 2322284 РФ, В 01 D 53/00. Способ разделения и/или очистки газовых смесей / Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., **Воротынцев И.В.**, Муравьев Д.В. – Оpubл. 20.04.2008, БИ № 11.
30. Патент № 2327640 РФ, С 01 С 1/02. Способ глубокой очистки аммиака / Воротынцев В.М., Малышев В.М., Тарабуров П.Г., **Воротынцев И.В.** – Оpubл. 27.06.2008, БИ № 18.

Тезисы докладов конференций

31. **Воротынцев, И.В.** Очистка аммиака методом мембранного газоразделения на полимерных мембранах / И.В. Воротынцев // Тезисы докладов Четвертой конференции молодых ученых-химиков. – Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2001. – С. 10-11.
32. **Воротынцев, И.В.** Глубокая очистка аммиака методом абсорбционной первапорации / **И.В. Воротынцев**, Н.Н. Тараканова, П.Н. Дроздов // Тезисы докладов регионального молодежного научно-технического форума «Будущее технической науки Нижегородского региона». – Нижний Новгород. ННГУ им. Р.Е. Алексеева. – 2002. – С. 350.
33. **Воротынцев, И.В.** Глубокая очистка аммиака методом абсорбционной первапорации / **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов Пятой конференции молодых ученых химиков. Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2002. – С. 17-18.
34. Малышев, В.М. Расчет размера наночастиц при кристаллизации паров воды в аммиаке / В.М. Малышев, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов Международной научной конференции «Кристаллизация в наносистемах». – Иваново. – 2002. – С. 126.
35. **Воротынцев, И.В.** Исследование проницаемости аммиака через полимерную мембрану из поли(4-метил-2-пентина) / И.В. Воротынцев // Тезисы докладов II Региональной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки нижегородского региона». Нижний Новгород. ННГУ им. Р.Е. Алексеева. – 2003. – С. 214.
36. Воротынцев, В.М. Получение высокочистого аммиака для производства новых перспективных полупроводниковых и оптических

- материалов / В.М. Воротынцев, В.М. Малышев, П.Н. Дроздов, П.Г. Тарабуров, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань. – 2003. – Т. 3. – С. 87.
37. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов мембранными методами / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, Е.Ю. Колотилов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань. – 2003. – Т. 3. – С. 125.
38. **Воротынцев, И.В.** Механизм трансмембранного переноса аммиака / И.В. Воротынцев // Тезисы докладов IX Нижегородской сессии молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2004. – С. 56.
39. Дроздов, П.Н. Механизм проницаемости аммиака через мембрану из ацетата целлюлозы / П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов XI Всероссийской конференции по высокочистым веществам. Получение, анализ, применение. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2004. – С. 79.
40. **Воротынцев, И.В.** Изучение механизма проницаемости аммиака через мембрану из ацетата целлюлозы тензиметрическим методом / И.В. Воротынцев, Н.В. Карякин // Тезисы докладов Всероссийского научного симпозиума по термохимии и калориметрии. – Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2004. – С. 153.
41. Дроздов, П.Н. Идеальные коэффициенты разделения аммиак-азот и аммиак-водород для ацетата целлюлозы / П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Мембраны-2004». – Москва. – 2004. – С. 107.
42. **Воротынцев, И.В.** Сорбция аммиака ацетатом целлюлозы / И.В. Воротынцев // Тезисы докладов X Нижегородской сессии молодых ученых. – Нижний Новгород. – 2005. – С. 56.
43. **Воротынцев, И.В.** Определение растворимости аммиака в ацетатцеллюлозе методом газовой хроматографии / И.В. Воротынцев, Д.Н. Шаблыкин // Тезисы докладов IV Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2005. – С. 220.
44. **Воротынцев, И.В.** Сравнение сорбции аммиака, азота и водорода на ацетате целлюлозы / И.В. Воротынцев, Н.Н. Смирнова, Т.В. Гамаюнова // Тезисы докладов V Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2006. – С. 242-243.
45. **Воротынцев, И.В.** Проницаемость закиси азота через полимерные газоразделительные мембраны / И.В. Воротынцев, К.Ю. Смирнов // Тезисы докладов V Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2006. С. 243.
46. **Воротынцев, И.В.** Проницаемость аммиака через полимерные газоразделительные мембраны / И.В. Воротынцев, Н.Н. Смирнова, Д.Н. Шаблыкин // Тезисы докладов V Международной молодежной научно-

- технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. –2006. – С. 244.
47. Воротынцев, В.М. Получение высокочистого трифторида азота / В.М. Воротынцев, Г.М. Мочалов, С.С. Суворов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов 7-й Всероссийской конференции «Химия фтора». – Москва. ИНЭОС РАН. – 2006. – С. Р-140.
48. **Vorotyntsev, I.V.** Inversed-phase gas chromatography for polymer sorption investigation / I.V. Vorotyntsev // Book of abstract of 3rd French-Russian Seminar PICS «Smart membrane processes and advanced membrane materials». – Moscow. – 2006. – P. 23.
49. **Воротынцев, И.В.** Особенности сорбции аммиака, азота и водорода ацетатом целлюлозы / И.В. Воротынцев, Т.В. Гамаюнова // Тезисы докладов Четвертой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку». – Москва. МГУ им. М.В Ломоносова. – 2007. – Т.2. – С. 86.
50. Воротынцев, В.М. Интенсификация разделительных эффектов нанопористых полимерных мембран в процессах газоразделения / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, К.Ю. Смирнов, Д.Н. Шаблыкин // Тезисы докладов Международной научной конференции «Мембранные и сорбционные процессы и технологии». – Киев. Украина. – 2007. – С. 18.
51. **Воротынцев, И.В.** Особенности сорбции полярных и неполярных газов на ацетате целлюлозы / И.В. Воротынцев, Т.В. Гамаюнова // Тезисы докладов Международной научной конференции «Мембранные и сорбционные процессы и технологии». – Киев. Украина. – 2007. – С. 19.
52. **Воротынцев, И.В.** Возможность глубокой очистки аммиака методом простой перегонки / И.В. Воротынцев, Д.В. Шаблыкин // Тезисы докладов VI Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева –2007. – С. 216-217.
53. **Воротынцев, И.В.** Сравнение сорбции полярных и неполярных молекул газов ацетатом целлюлозы при помощи метода обращенной газовой хроматографии / И.В. Воротынцев, Т.В. Гамаюнова // Тезисы докладов VI Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2007. – С. 217-218.
54. **Воротынцев, И.В.** Разделение биогаза при помощи мембранного модуля с питающим резервуаром / И.В. Воротынцев, А.Ю. Напалков // Тезисы докладов VI Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. –2007. – С. 219.
55. **Воротынцев, И.В.** Определение реального коэффициента разделения для системы закись азота-примесь методом релеевской дистилляции / И.В. Воротынцев, К.Ю. Смирнов // Тезисы докладов VI

Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2007. – С. 219-220.

56. Дроздов, П.Н. Применение мембранного модуля с питающим резервуаром для глубокой очистки фосфина / П.Н. Дроздов, С.С. Балабанов, **И.В. Воротынцев**, Д.В. Муравьев // Тезисы XIII Конференции «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». – Нижний Новгород. ИХВВ РАН, ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2007. – С. 79-81.

57. Воротынцев, В.М. Интенсификация процесса глубокой очистки газов диффузией через непористую полимерную мембрану / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы XIII Конференции «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение». – Нижний Новгород. ИХВВ РАН, ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2007. – С. 81-83.

58. **Vorotyntsev, I.V.** Thermodynamic characteristics of ammonia and water sorption getting received on the basis of data of inversed gas chromatography / I.V. Vorotyntsev, T.V. Gamajunova // Book of abstract of XVI International conference of Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal. – 2007. – Vol. 1. – P. 84-85.

59. Vorotyntsev, V.M. Intensification of separation effects of nanoporous polymeric membranes in the gas separation processes / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, D.N. Shablikin, K.Yu. Smirnov, T.V. Gamajunova // Book of abstract of Permea. Membrane science and technology conference of Visegrad countries. – Siofok. Hungary. – 2007. – P. 106.

60. Воротынцев, В.М., Интенсификация метода мембранного газоразделения при глубокой очистке газов / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва. – 2007. – Т.3. – С.48.

61. **Воротынцев, И.В.** Механизм проницаемости веществ, взаимодействующих с полимерной матрицей мембраны / И.В. Воротынцев, П.Н. Дроздов, Т.В. Гамаюнова // Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». – Москва. – 2007. – С. 212.

62. Дроздов, П.Н. Влияние состава газовой смеси на степень разделения мембранного модуля / П.Н. Дроздов, Ю.П. Кириллов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». – Москва. – 2007. – С. 213.

63. Дроздов, П.Н. Выделение из газовых смесей труднопроницающих примесей в плоскопараллельных мембранных модулях / П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». – Москва. – 2007. – С. 215.

64. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка аммиака гибридными методами / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Д.Н. Шаблыкин //

Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». – Москва. – 2007. – С. 216.

65. Воротынцев, В.М. Применение метода мембранного газоразделения для глубокой очистки закиси азота / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, К.Ю. Смирнов // Тезисы Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007». – Москва. – 2007. – С. 217.

66. Шаблыкин, Д.Н. Интегрированная технологическая схема глубокой очистки аммиака дистилляционным и мембранным методами. / Д.Н. Шаблыкин, **И.В. Воротынцев** // Тезисы VII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им Р.Е. Алексеева. – 2008. – С. 209-210.

67. Гамаюнова, Т.В. Изучение сорбции паров воды методом обращенной газовой хроматографии. / Т.В. Гамаюнова, **И.В. Воротынцев** // Тезисы VII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им Р.Е. Алексеева – 2008. – С. 212-213.

68. Смирнов К.Ю. Глубокая очистка закиси азота от постоянных газов на мембранном модуле с питающим резервуаром. / К.Ю. Смирнов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы VII Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им Р.Е. Алексеева. – 2008. – С. 380-381.

69. **Vorotyntsev, I.V.** Comparison of membrane and distillation of ammonia purification. Hybrids technologies / I.V.Vorotyntsev, D.N. Shablikin, A.V. Volkov // Proceedings of Engineering with membranes 2008. Membrane processes: Development, Monitoring and Modeling. From the nano to the macro scale. – Algarve. Portugal. – 2008. – P. 387.

70. **Vorotyntsev, I.V.** Continuous absorption-membrane method of separation and purification of gas mixtures / I.V. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, K.S. Beginina // Proceedings of Engineering with membranes 2008. Membrane processes: Development, Monitoring and Modeling. From the nano to the macro scale. – Algarve. Portugal. – 2008. – P. 316.

71. Vorotyntsev, V.M. Membrane apparatus of a new type for separation and high purification of gases / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, Cigorov D.E. // Proceedings of Engineering with membranes 2008. Membrane processes: Development, Monitoring and Modeling. From the nano to the macro scale. – Algarve. Portugal. – 2008. – P. 463-465.

72. Drozdov, P.N. High purification of nitrous oxide by membrane module with feeding reservoir / P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, K.Yu. Smirnov // Proceedings of Engineering with membranes 2008. Membrane processes: Development, Monitoring and Modeling. From the nano to the macro scale. – Algarve. Portugal. – 2008. – P.466-467.

73. **Vorotyntsev, I.V.** High purification of fluorocarbons by membrane gas separation / I.V. Vorotyntsev, P.N. Drozdov // 5th Russian-French Seminar

- «Membranes and molecular selective separation process». – Moscow. – 2008. – P. 35.
74. Малышев, В.М., Получение высокочистого аммиака / В.М. Малышев, П.Г. Тарабуров, **И.В. Воротынцев**, Д.Н. Шаблыкин // Тезисы симпозиума «Новые высокочистые материалы», посвященного 90-летию академика Г.Г. Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2008. – С. 58-59.
75. Смирнов, К.Ю. Глубокая очистка оксида диазота дистилляционными методами / К.Ю. Смирнов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы симпозиума «Новые высокочистые материалы», посвященного 90-летию академика Г.Г. Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2008. – С. 71-73.
76. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка веществ мембранными методами / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы симпозиума «Новые высокочистые материалы», посвященного 90-летию академика Г.Г. Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2008. – С. 75-76.
77. Шаблыкин Д.Н., Воротынцев И.В. Глубокая очистка аммиака мембранными методами / Д.Н. Шаблыкин, **И.В. Воротынцев** // Тезисы симпозиума «Новые высокочистые материалы», посвященного 90-летию академика Г.Г. Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2008. – С. 77-78.
78. **Воротынцев, И.В.** Определение сорбционных характеристик полимерных материалов методом обращенной газовой хроматографии / **И.В. Воротынцев**, Т.В. Гамаюнова, Н.А. Петухова // Тезисы докладов участников V научной школы молодых ученых. – Нижний Новгород. ИХВВ РАН. – 2008. – С. 202-203.
79. Шаблыкин, Д.Н. Физико-химические основы глубокой очистки аммиака дистилляционным методом / Д.Н. Шаблыкин, **И.В. Воротынцев** // Тезисы VIII Международной молодежной научно-практической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2009. – С. 484.
80. Vorotyntsev, V.M. Absorbing pervaporation a new type of membrane contactors for gas separation / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev** // Book of abstract of Permea 2009. Membrane science and technology conference of Visegrad countries. – Prague. Czech Republic. – 2009. – P. 74.
81. Vorotyntsev, V.M. Gases high purification by membrane module with feeding reservoir on unsteady condition / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev** // Book of abstract of Permea 2009. Membrane science and technology conference of Visegrad countries. – Prague. Czech Republic. – 2009. – P. 146.
82. Воротынцев, И.В. Получение высокочистого аммиака гибридным методом / **И.В. Воротынцев**, Т.В. Гамаюнова, Д.Н. Шаблыкин //

- Материалы XVI координационного научно-технического семинара по СВЧ-технике. – п. Хахалы. Нижегородская область. –2009. – С. 190-191.
83. Пенькова, А.В. Изучение ПА/УНТ нанокомпозита в качестве мембранного материала / А.В. Пенькова, Г.А. Полоцкая, **И.В. Воротынцев** //5-я Санкт-Петербургская конференция молодых учёных (с международным участием) «Современные проблемы науки о полимерах». – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 70-71.
84. **Vorotyntsev, I.** Ammonia purification by absorbing pervaporation. A new type of membrane contactors / **I. Vorotyntsev**, D. Shablikin, Ju. Soboleva // Book of abstract of 8th Swiss Snow Symposium for young chemists. – Parpan GR. Switzerland. – 2010. – P. 22.
85. **Vorotyntsev, I.V.** Absorbing membrane separation method of ammonia containing gases mixtures / **I.V. Vorotyntsev**, D.N. Shablikin, A.N. Petuchov // Book of abstract of International conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies». – Kyiv. Ukraine. – 2010. – P. 70.
86. Vorotyntsev, V.M. Model of gas separation in the new type of membrane module with a feeding reservoir / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, E.S. Belyaev // Book of abstract of International conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies». – Kyiv. Ukraine. – 2010. – P. 71.
87. Vorotyntsev, V.M. Separation of reacting gas mixtures and high purification gases by membrane gas separation method using polymeric membranes / V.M. Vorotyntsev, P.N. Drozdov, **I.V. Vorotyntsev**, O.A. Pimenov, N.K. Korobeinikova, Yu.A. Soboleva // Book of abstract of International conference «Membrane and Sorption Processes and Technologies». – Kyiv. Ukraine. – 2010. – P. 72.
88. **Воротынцев, И.В.** Разработка энергосберегающего способа глубокой очистки тетрафторида углерода методом мембранного газоразделения на нанопористых полимерных мембранах / **И.В. Воротынцев**, А.Е. Аникин // Материалы XX Менделеевской конференции молодых ученых. – Архангельск. – 2010. – С. 55.
89. **Воротынцев, И.В.** Разработка энергосберегающего способа глубокой очистки CF_4 методом мембранного газоразделения / И.В. Воротынцев, А.Е. Аникин // Тезисы докладов IX Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2010. – С. 433-434.
90. **Воротынцев, И.В.** Квантово-химическое моделирование механизма образования гидратов аммиака в процессе его глубокой очистки от примеси воды / И.В. Воротынцев, А.Н. Петухов // Тезисы докладов IX Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». – Нижний Новгород. НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2010. – С. 435.

91. Воротынцев, В.М. Новые подходы к глубокой очистке веществ методом мембранного газоразделения / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев** // Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции «Мембраны-2010». Часть 2. – Москва. – 2010. – С. 39-40.
92. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов от легкопроникающих примесей с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Е.С. Беляев // Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции «Мембраны-2010». Часть 2. – Москва. – 2010. – С. 41-42.
93. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка тетрафторида углерода методом мембранного газоразделения / В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, **И.В. Воротынцев**, О.А. Пименов, Н.В. Коробейникова, А.Е. Аникин // Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции «Мембраны-2010». Часть 2. – Москва. – 2010. – С.65-66.
94. Воротынцев, В.М. Глубокая очистка газов от труднопроникающих примесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах / В.М. Воротынцев, П.Н.Дроздов, **И.В. Воротынцев**, Ю.А. Соболева // Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции «Мембраны-2010». Часть 2. – Москва. – 2010. – С. 67-68.
95. **Vorotyntsev, I.V.** IR-study of interaction between penetrant and polymeric matrix / **I.V. Vorotyntsev**, N.A. Petukhova // Book of abstract of 28th Spring Meeting of Chemistry Student. – Murzasichle. Poland. – 2011. – P. 18.
96. **Воротынцев, И.В.** Энергоэффективные технологии разделения и глубокой очистки газов / И.В. Воротынцев // Тезисы докладов XIV конференции и VI школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». ИХВВ РАН – Н.Новгород. – 2011. – С. 214-215.
97. **Воротынцев, И.В.** Разделение газов, взаимодействующих с материалов мембраны / И.В. Воротынцев, Н.А. Петухова // Тезисы докладов XIV конференции и VI школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». – Н.Новгород. ИХВВ РАН – 2011. – С. 173.
98. **Vorotyntsev, I.V.** Penetrants interacting with matrix of polymeric membrane. Problems and perspective / **I.V. Vorotyntsev**, N.A. Petukhova // Proceeding of the European Polymer Congress 2011. EPF 2011. – Granada. Spain. – 2011. – P. 520.
99. **Vorotyntsev, I.** Energy effective technology of separation and gases high purification / **I. Vorotyntsev** // Proceeding of 242nd ACS National Meeting. Physical Chemistry Poster Session - EVE Session. – Denver. Colorado. USA. – 2011. – P. 445.
100. Павлова Н.В. Физико-химические основы мембранного разделения газов, взаимодействующих с материалом мембраны / Павлова Н.В., Петухова Н.А., **Воротынцев И.В.** // В сборнике материалов

«Международная молодежная конференция «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах. Минобрнауки России, Казанский нац. Исслед.технол.ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011. – С. 29-32.

101. **Воротынцев И.В.** Физико-химические основы энергоэффективных технологий разделения и глубокой очистки газов // Тезисы XIX Всероссийского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. Волгоград. С. 177.

Подписано в печать 07.10.2011. Формат 60x84¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 2,5 Тираж 200 экз. Заказ 73256

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
Типография ЗАО НРЛ. 603000, Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, д. 60, оф. 46