

УДК 621.565

**В.Л. Бондаренко**

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Лефортовская наб., д.1, факультет «Энергомашиностроение», г. Москва, РФ, 105005  
e-mail: nadia@iceblick.com

**Н.П. Лосяков, Ю.М. Симоненко, А.П. Чуклин**

ООО «Айсблик», ул. Пастера, 29, г. Одесса, Украина, 65026  
e-mail: lnp@yandex.ru; ysim1@yandex.ru; aleksandr.chuklin@gmail.com

**И.Ф. Кузьменко, О.Г. Талакин**

ОАО «Криогенмаш», проспект Ленина, 67, г. Балашиха Московской обл., РФ, 143907  
e-mail: kuzmenko@cryogenmash.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА

*Наблюдается прогресс в развитии и совершенствовании процессов, технологических схем и оборудования для мембранного обогащения продуктов разделения воздуха, а также извлечения ценных компонентов и из других газовых смесей. Рассмотрены сферы использования мембранных сепараторов для получения обогащенных продуктов разделения воздуха. Представлены упрощенные методы расчёта процессов, реализуемых на мембранах, при решении ряда прикладных задач. Для случая обогащения неонгелиевой смеси установлена зависимость концентрации целевого продукта от степени извлечения. Проведено сопоставление мембранных технологий и конденсационных методов обогащения инертных газов. Даны результаты экспериментального исследования мембранных модулей на основе полых волокон.*

**Ключевые слова:** Газовые смеси. Воздух. Кислород. Азот. Гелий. Неон. Мембранная установка. Дефлегматор.

**V.L. Bondarenko, N.P. Losyakov, Yu.M. Simonenko, A.P. Chuklin, I.F. Kuzmenko, O.G. Talakin**

## APPLICATION OF MEMBRANE PROCESSES IN THE TECHNOLOGIES OF SEPARATION GAS MIXTURES BASED ON AIR COMPONENTS

*There has been progress in the development and improvement processes, technological schemes and equipment for the membrane enrichment products of air separation as well as recovery of valuable components and from other gas mixtures. The spheres of use membrane separators for enriched air separation products are considered. The simplified methods of calculation processes, regulated on the membranes for a number of applications are presented. For the case of neon-helium mixture enrichment, the dependence of concentration of the desired product on the degree of extraction is established. A comparison is of membrane technologies and condensation methods of enrichment of rare gases. Results of experimental studies of membrane modules based on hollow fibers are given.*

**Keywords:** Gas mixtures. Air. Oxygen. Nitrogen. Helium. Neon. Membrane unit. Reflux condenser.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В технологиях обогащения газов мембранные процессы занимают особое место. Компонентное разделение потоков в мембранах происходит за счет селективной проницаемости пористых материалов и не нуждается в термостатировании. В большинстве случаев мембранные сепараторы способны эффективно работать на температурном уровне окружающей среды. Эта эксплуатационная особенность способствовала расширению сферы использования мембран. При-

менение мембранных аппаратов взамен дефлегматоров позволит расширить число источников инертных газов за счёт воздухоразделительных установок с ограниченной выдчей жидких криопродуктов.

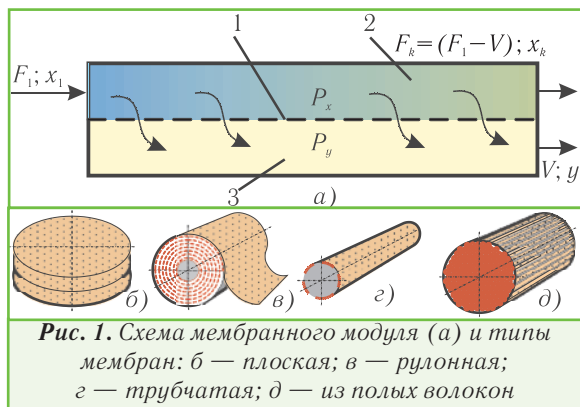
### 2. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Наиболее распространенным принципом разделения веществ в живой природе являются именно мембранные явления. На клеточном уровне тончайшие плёнки способны избирательно пропускать одни

молекулы и задерживать другие. Не случайно первая научная работа по мембранному разделению, выполненная в 1748 г. аббатом *Ж.А. Ноле*, касалась селективных свойств материалов животного происхождения [1]. В макромире человек давно применял принцип сортировки, пользуясь ситом и рыболовной сетью. Эти приспособления стали затем прообразом фильтров для осветления вина и очистки воздуха от пыли.

Мембранные устройства — примеры эволюции технических средств. В настоящее время они находят широкое применение во многих отраслях. Уровень развития мембранной технологии газоразделения достаточно высок. В ОАО «Криогенмаш» разработан типоразмерный ряд промышленных азотных мембранных установок производительностью от 10 до 5000  $\text{nm}^3/\text{ч}$  с содержанием кислорода до 0,1 %. Создаются крупные транспортабельные установки. Например, такая установка производительностью по азоту 900  $\text{nm}^3/\text{ч}$  была успешно применена для тушения пожара в шахте «Комсомольская» (Кемеровская область). Её продолжают использовать и на других опасных объектах. Изготавливаются также мембранные установки для извлечения водорода из содержащих его газовых смесей. На ООО «Саратовский НПЗ» с 2007 г. эксплуатируется одноступенчатая промышленная установка концентрирования водорода с 70 до 98 % производительностью 1200  $\text{nm}^3/\text{ч}$ , применяемого для активации катализатора в процессе получения бензина. Создана промышленная установка концентрирования водорода с 64 до 95 % в газах аммиачного производства ОАО «РовноАзот» на 5500  $\text{nm}^3/\text{ч}$  [2].

Физическая картина мембранного разделения достаточно сложна, так как в нем участвуют движущие силы различной природы [3]. Помимо диффузии через проницаемую перегородку на массоперенос оказывают влияние процессы сорбции и пограничные эффекты. Из всего множества «мембранных профессий» будет рассмотрен достаточно узкий сегмент — разделение газовых смесей за счёт разности давлений.



**Рис. 1.** Схема мембранного модуля (а) и типы мембран: б — плоская; в — рулонная; г — трубчатая; д — из полых волокон

На рис. 1,а схематически показан мембранный газоразделитель. Важнейшим элементом аппарата является твердая перегородка 1 (мембрана), размер которой в одном измерении существенно меньше, чем в двух других. Материал перегородки обладает селективной проницаемостью по отношению к компонентам смеси. Мембрана делит корпус на две полости:

надмембранное пространство 2 и дренажный канал 3.

Понятие «надмембранное пространство» не в полной мере применимо к некоторым типам мембранных установок (рисунки 1,б-1,д). В общем случае этот термин служит для обозначения полости, в которую подаётся питающая смесь с расходом  $F_1$  и начальной концентрацией  $x_1$ . Данная смесь проходит вдоль поверхности мембраны 1 и, обладая повышенным давлением  $P_x$ , стремится проникнуть в полость низкого давления — дренажный канал 3. По мере движения в надмембранном пространстве расход потока уменьшается на величину  $V$ , а его концентрация изменяется с  $x_1$  до  $x_2$ . При этом давление потока над мембраной практически соответствует давлению исходной смеси  $P_{x1} \approx P_{x2}$ .

В дренажном канале из элементарных объёмов проникающего газа формируется пермеатный поток с расходом  $V$  и концентрацией  $y$ . Если целевой продукт отличается меньшей проницаемостью, чем другие компоненты смеси, то он преобладает на выходе из пространства 2 в остаточной смеси  $F_2$ . В противном случае это вещество концентрируется в пермеатном потоке  $V$ .

Относительный расход пермеатного потока  $\theta = V/F_1$  — важнейший эксплуатационный параметр мембранных установок. Перепад давлений  $\Delta P = P_x - P_y$  между полостями 2 и 3 (рис. 1,а) является основной движущей силой процесса баромембранного газоразделения. Часто этот фактор характеризуется отношением  $\phi = P_y/P_x < 1$ . Перепад давлений может создаваться подачей сжатой исходной смеси либо за счёт вакуумирования пермеатного потока [4].



**Рис. 2.** Промышленные мембранные установки и их элементы

Одним из распространенных типов газоразделителей являются мембраны, образованные из полых волокон. Их устройство показано на рис. 2.

### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ

#### 3.1. Общие положения

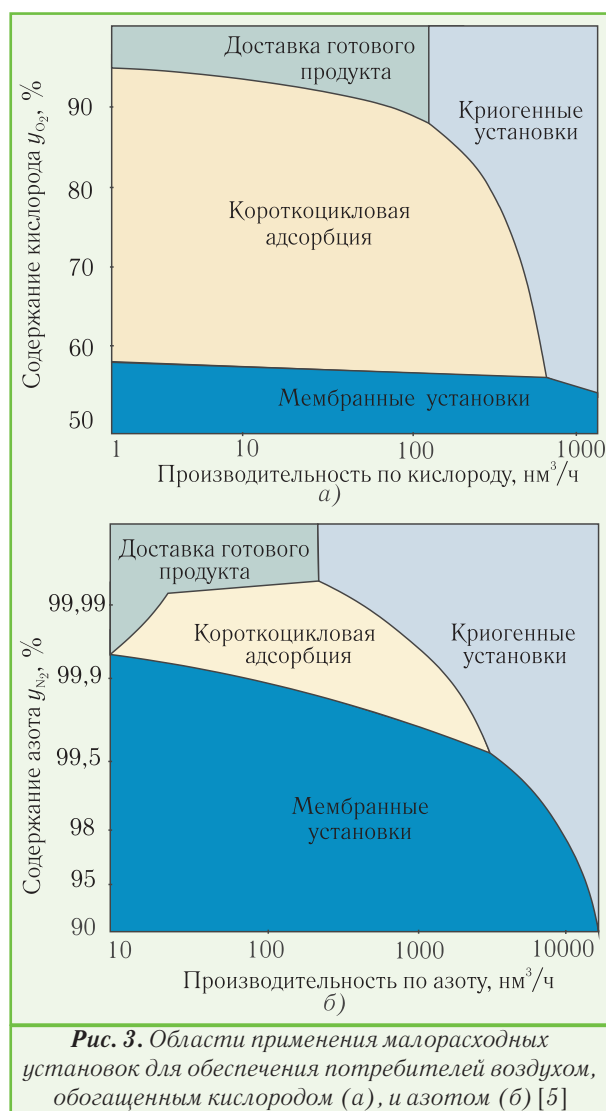
В атмосфере Земли преобладают два компонента: азот и кислород. В первом приближении воздух можно считать двухкомпонентным продуктом. Воспользуемся этим допущением для моделирования процесса сепарации в мембранном модуле. Выбор данной смеси оправдан потому, что значительное число промышленных мембранных установок предназначены именно для разделения воздуха с целью получения азота и обогащенного кислородом воздуха. Как следует из рис. 3, мембраны «кислородного профиля» проигрывают по качеству продукта другим видам технологий. Но в случае, когда целевым веществом является азот, существует вполне определенный сегмент расходов и концентраций, в котором мембраны вполне конкурентоспособны.

сотен м<sup>3</sup>/ч продукта, формируются на основе мембранных модулей, включенных параллельно.

**Таблица 1.** Расходные характеристики  $F_1$  и  $F_k$ , нм<sup>3</sup>/ч, азотных генераторов «Air Products and Chemicals Inc.» при  $P_x=0,79$  МПа (абс.)

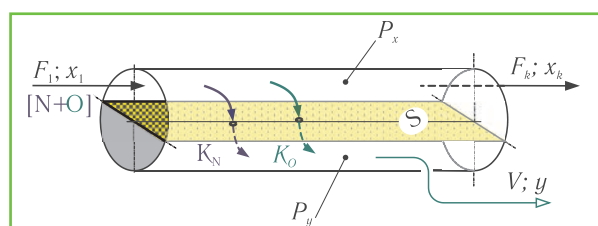
| Тип мембраны | Концентрация азота, $x_{kN_2}$ |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 99,5 %                         |       | 99 %  |       | 98 %  |       | 95 %  |       |
|              | $F_1$                          | $F_k$ | $F_1$ | $F_k$ | $F_1$ | $F_k$ | $F_1$ | $F_k$ |
| PA1020-P1    | 0,70                           | 0,12  | 0,75  | 0,17  | 0,84  | 0,25  | 1,1   | 0,47  |
| PA4030-P3    | 4,0                            | 1,08  | 4,4   | 1,42  | 5,0   | 1,96  | 6,7   | 3,5   |
| PA4050-P3    | 6,5                            | 1,8   | 7,2   | 2,3   | 8,2   | 3,2   | 11,1  | 5,8   |
| PA6050-P3    | 14,4                           | 3,9   | 15,9  | 5,2   | 18,1  | 7,1   | 24,4  | 12,7  |
| DE8060-P1    | 65,7                           | 10,2  | 70,4  | 14,3  | 78,0  | 21,0  | 99,6  | 40,6  |
| DE8100-P1    | 100,5                          | 14,6  | 107,2 | 20,6  | 118,0 | 30,3  | 148,2 | 58,4  |

**Примечание:** Данные в выделенных цветом ячейках использовались для проверки методик расчёта, результаты которых приведены в таблицах 3, 4.



Азотное направление является основным применением газовых мембран (табл. 1). Высокоскоростные азотные генераторы, предназначенные для получения

Рассмотрим особенности процессов разделения азотно-кислородной (О-N) смеси в мембранном модуле. На рис. 4 даны основные обозначения; в виде перегородки условно показана мембрана площадью  $S$ . Фактически в аппаратах на рисунках 1, д и 2 суммарный селективный слой  $S$  формируется из боковой цилиндрической поверхности сотен тысяч трубок с диаметром около 0,1 мм. Поэтому на рисунке упрощенно изображена рабочая поверхность в виде жёлтого прямоугольника, разделяющего объём модуля на две полости.



**Рис. 4.** Расчётная схема мембранного модуля и обозначения определяющих параметров:  $x_1$  и  $x_k$  — концентрации компонента «О» (кислорода) в питающей и остаточной смеси над мембраной;  $y > x_1$  — концентрация компонента «О» после мембраны в пермеатном потоке низкого давления;  $S$  — площадь рабочей поверхности, м<sup>2</sup>;  $P_x$  и  $P_y$  — абсолютные давления над мембраной и после неё, МПа (абс.)

На количество вещества «О», которое проникает через мембрану, влияют два основных фактора: разность давлений и площадь перегородки, т.е. чем больше  $\Delta P$  и  $S$ , тем больше молекул перейдёт в дренажный канал, в котором формируется пермеатный поток [6]. Тогда

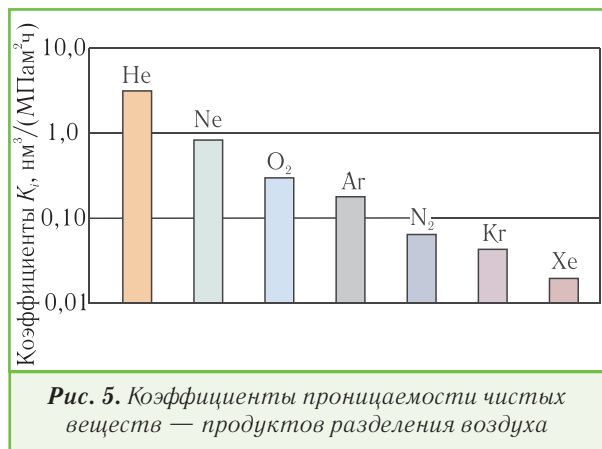
$$V_o = K_o S \Delta P_o. \quad (1)$$

В этом выражении коэффициент  $K_o$  показывает, сколько м<sup>3</sup> чистого кислорода пройдёт через 1 м<sup>2</sup>

мембраны при перепаде давлений  $\Delta P=1$  МПа. Коэффициент  $K_o$  содержит всю информацию о механизме проникновения конкретного вещества через селективный слой данной мембраны. Аналогично можно представить и расход компонента «N». Он будет определяться другим показателем  $K_N$ , характеризующим проходимость через мембрану азота. В этом случае

$$V_N=K_N S \Delta P_N. \quad (2)$$

Величины  $K_o$  и  $K_N$  принято называть коэффициентами проницаемости чистых веществ (компонентов смеси). Их численные значения можно определить экспериментальным путём (рис. 5).



### 3.2. Модель сепарации бинарной смеси при неизменной концентрации потока над мембраной

Для оценки проницаемости отдельных составляющих газовой смеси применим уравнения (1) и (2). Поскольку мембрана контактирует с комбинированными, а не с чистыми веществами, то в качестве  $\Delta P$  принимают разность парциальных давлений. Для компонента «O» этот перепад, в соответствии с определением [7], выражается как

$$\Delta P_o=P_x x-P_y y. \quad (3)$$

С учётом (1) расход проникающего в пермеатный поток кислорода

$$V_o=V_y=K_o S (P_x x-P_y y). \quad (1, a)$$

Концентрация второго компонента в питающей смеси равна  $(1-x)$ , а в пермеате —  $(1-y)$ . Тогда для «N» разность парциальных давлений и расход выражаются формулами:

$$\Delta P_N=P_x(1-x)-P_y(1-y); \quad (4)$$

$$V_N=V(1-y)=K_N S [P_x(1-x)-P_y(1-y)]. \quad (2, a)$$

Введём обозначение  $\alpha=K_o/K_N$ . После деления (1, a) на (2, a) и проведения преобразований получим:

$$\frac{V_y}{V(1-y)}=\frac{K_o(P_x x-P_y y)}{K_N[P_x(1-x)-P_y(1-y)]}=\alpha \frac{x-(P_y/P_x)y}{1-x-(P_y/P_x)(1-y)}.$$

Соотношение

$$\frac{y}{1-y}=\alpha \frac{x-\varphi y}{1-x-\varphi(1-y)}, \quad (5)$$

где  $\varphi=P_y/P_x$ , называют уравнением состояния мембраны. Оно устанавливает связь между концентрациями питающей смеси  $x$  и пермеатного потока  $y$  в зависимости от располагаемого отношения давлений. Безразмерная величина  $\alpha$  — фактор разделения рассматриваемой пары компонентов. Он показывает, насколько данная мембрана способна «различать» молекулы газов «O» и «N». Чем больше  $\alpha$  отличается от единицы, тем выше селективность мембраны. Например,  $\alpha=4$  лучше, чем  $\alpha=2,5$ .

Выражение (5) является квадратным уравнением по отношению к  $y$  — концентрации пермеатного потока. Действительно

$$y^2\varphi(1-\alpha)+y[1+(\varphi+x)(\alpha-1)]-\alpha x=0. \quad (6)$$

Его решение имеет вид:

$$y_1=\frac{1}{2}\left[-\frac{B}{A}+\sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2-4\frac{C}{A}}\right]; \quad (7, a)$$

$$y_2=\frac{1}{2}\left[-\frac{B}{A}-\sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2-4\frac{C}{A}}\right], \quad (7, b)$$

где  $A=\varphi(1-\alpha)$ ;  $B=1+(\varphi+x)(\alpha-1)$ ;  $C=-\alpha x$ .

Пример вычисления коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и концентрации  $y$  приведен в табл. 2.

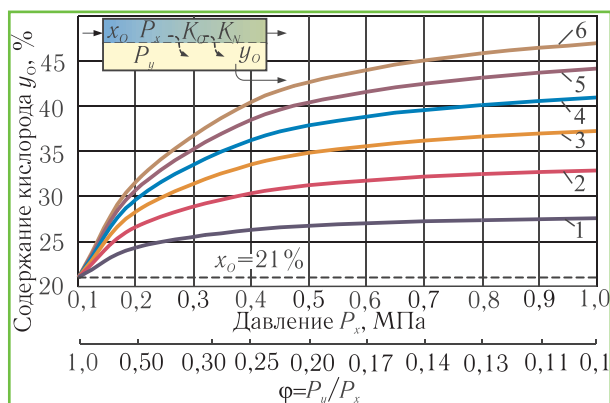
**Таблица 2.** Решение уравнения (6) для  $x=0,21$  (кислород в воздухе), отношения давлений  $\varphi=0,1$  ( $P_x=1$  МПа;  $P_y=0,1$  МПа) и  $\theta \rightarrow 0$

| Фактор разделения | A     | B    | C     | y (доля O <sub>2</sub> после мембраны) |
|-------------------|-------|------|-------|--|
| $\alpha=4$        | -0,30 | 1,93 | -0,84 | $y_1=5,96$ ; $y_2=0,470$               |

Так как объёмная доля компонента  $0 < y < 1$ , физический смысл имеет только одно решение уравнения (6), а именно  $y_2$ , описываемое выражением (7, б).

Рис. 6 иллюстрирует влияние фактора разделения и рабочего давления перед мембраной на степень обогащения потока кислородом. Эти графики получены в результате решения уравнения состояния мембраны (6) при различных значениях  $\alpha$  и  $\varphi$ . Анализ зависимостей показывает, что при повышенных давлениях и увеличении фактора разделения процесс обогащения

ния потока кислородом идёт эффективней. Однако даже при максимальных значениях  $P_x$  и  $\alpha$  получить смесь с  $y > 50\%$  в одиночном мембранном модуле практически невозможно.



**Рис. 6.** Содержание кислорода  $y_o$  в пермеатном потоке после мембраны при обогащении воздуха ( $x_o=0,21$ ) в зависимости от давления  $P_x$  и фактора разделения  $\alpha$ : 1 — 1,5; 2 — 2,0; 3 — 2,5; 4 — 3,0; 5 — 3,5; 6 — 4,0

В рассмотренном примере разделения бинарной смеси (воздуха) полагали, что при движении над мембраной концентрация газа не изменяется, т.е.  $x_1 = x_k$  (рис. 4). Такой эксплуатационный режим характерен для случая, когда расход проникающего (пермеатного) потока во много раз меньше, чем расход питающей смеси. В связи с этим  $F_1 \gg V$  или  $\theta = V/F_1 \rightarrow 0$ . Если же расход через мембрану  $V$  относительно большой, то состав смеси по мере её прохождения над мембраной существенно изменится. Для моделирования эксплуатационных режимов с увеличенным расходом пермеатного потока следует усовершенствовать рассмотренную выше методику.

### 3.3. Расчёт параметров бинарной смеси при значительном расходе через мембрану

Обратимся снова к рис. 4. Представим уравнение состояния мембраны для случая переменной концентрации  $x$ . Введём усредненное значение концентрации над мембраной и воспользуемся уравнением материального баланса для одного из компонентов. Тогда

$$x = (x_1 + x_k) / 2; \quad (8)$$

$$F_1 x_1 = Vy + (F_1 - V)x_k. \quad (9)$$

Используя (8) и (9), после преобразований получим:

$$x_k = \frac{x_1 - (V/F_1)y}{1 - (V/F_1)} = \frac{x_1 - \theta y}{1 - \theta};$$

$$x = \frac{x_1 + x_k}{2} = \frac{x_1}{2} + \frac{x_1 - \theta y}{2(1 - \theta)} = \frac{2x_1 - \theta(x_1 + y)}{2(1 - \theta)}. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (6) позволяет получить квадратное уравнение  $y^2 A + yB + C = 0$ , члены которого за-

висят от относительного расхода  $\theta$ :

$$A = (1 - \alpha)[2\varphi(1 - \theta) + \theta]; \quad (11, a)$$

$$B = 2(1 - \theta) - 2\varphi(1 - \alpha)(1 - \theta) - 2x_1(1 - \alpha) + \theta x_1(1 - \alpha) + \alpha\theta; \quad (11, б)$$

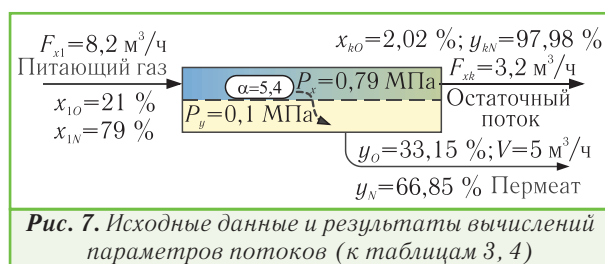
$$C = \alpha x_1(\theta - 2). \quad (11, в)$$

Вторая модель, учитывающая изменение состава потока над мембраной при  $x_1 \rightarrow x_k$ , с приемлемой точностью описывает процесс получения азота. Убедимся в этом на примере разделения атмосферного воздуха с содержанием кислорода  $x_1 = 0,21$  на мембране с фактором разделения  $\alpha = 5,4$ . Примем начальные условия: давление  $P_x = 0,79$  МПа, расходы  $F_1 = 8,2$  м<sup>3</sup>/ч и  $F_k = 3,2$  м<sup>3</sup>/ч. При решении задачи полагаем, что давления питающей и остаточной смеси равны, т.е.  $P_{x1} = P_{xk} = P_x$ , а давление пермеатного потока соответствует атмосферному  $P_y = 0,1$  МПа. Считаем воздух бинарной смесью с концентрацией азота в нём  $(1 - x_1) = 0,79$ .

Последовательность вычислений и результаты расчёта даны в табл. 3 и на рис. 7. Полученный результат ( $x_{kN} = 0,9798 = 97,98\%$ ) соответствует данным табл. 1 для  $F_1 = 8,2$  м<sup>3</sup>/ч и  $F_k = 3,2$  м<sup>3</sup>/ч. Для наглядности параметры также представлены на схеме мембранного аппарата (рис. 7).

При решении задачи обогащения воздуха азотом пришлось столкнуться с некоторыми неудобствами: целевым продуктом является N<sub>2</sub>, а все зависимости относятся к кислороду. Причина такого явления была вызвана тем, что на начальном этапе исследований в качестве базового компонента при выводе уравнений (3)-(11) принималось более проникающее вещество, т.е. O<sub>2</sub>. В таком случае фактор разделения  $\alpha = K_o/K_N > 1$ . Эта условность не является принципиальной. Все полученные соотношения оказываются справедливыми после подстановки в них концентрации азота «N» как менее проникающего компонента бинарной смеси ( $K_N < K_o$ ), если фактор разделения  $\alpha' = 1/\alpha = K_N/K_o < 1$ . Следует также учесть, что при инверсии компонентов решение уравнения (6) будет иметь вид, соответствующий (7, а), но с другими значениями параметров A, B и C.

Доказательством корректности такого подхода являются результаты расчётов, представленные в табл. 4. Как можно заметить, результаты расчёта по кислороду (см. табл. 3), хорошо согласуются с данными табл. 4.



**Рис. 7.** Исходные данные и результаты вычислений параметров потоков (к таблицам 3, 4)

**Таблица 3.** Решение уравнения (6) для  $x_1=0,21$  (кислород в воздухе) при давлениях  $P_x=0,79$  МПа;  $P_y=0,1$  МПа

| №  | Определяемый параметр                              | Формула, обозн.   | Численное значение   |
|----|--|-------------------|--|
| 1. | Отношение давлений                                 | $\varphi=P_y/P_x$ | $\varphi=0,1/0,79=0,1266$  |
| 2. | Абсолютный расход пермеата                         | $V=F_1-F_k$       | $V=8,2-3,2=5,0$ м <sup>3</sup> /ч  |
| 3. | Относительный расход пермеата                      | $\theta=V/F_1$    | $\theta=0,610$   |
| 4. | Члены квадратного уравнения (6)                    | (11,а)-(11,в)     | $A=-3,118; B=5,793; C=-1,577$  |
| 5. | Доля кислорода в пермеате                          | (7,б)             | $y=\frac{1}{2}\left[-\frac{5,793}{-3,118}-\sqrt{\left(\frac{5,793}{-3,118}\right)^2-4\frac{-1,577}{-3,118}}\right]=0,3315$ |
| 6. | Доля кислорода в остаточном потоке (над мембраной) | (9)               | $x_k=\frac{F_1x_1-Vy}{F_k}=\frac{8,2\cdot 0,210-5\cdot 0,3315}{3,2}=0,0202$  |
| 7. | Концентрация азота в пермеате                      | $y_N=1-y$         | $y_N=0,6685=66,85\%$ ;   |
| 8. | Концентрация азота в остаточном потоке             | $x_{kN}=1-x_k$    | $x_{kN}=0,9798=97,98\%$ ;  |

**Таблица 4.** Решение уравнения (6) для  $x_1=0,79$  (азот в воздухе) при давлениях  $P_x=0,79$  МПа;  $P_y=0,1$  МПа. Фактор разделения приведён к менее проникающему компоненту «N»;  $\alpha'=1/\alpha=0,185$

| №  | Определяемый параметр                          | Формула, обозн. | Численное значение   |
|----|--|-----------------|--|
| 4. | Члены квадратного уравнения (6)                | (11,а)-(11,в)   | $A=0,5773; B=-0,082; C=-0,2034$  |
| 5. | Доля азота в пермеате                          | (7,а)           | $y=\frac{1}{2}\left[-\frac{-0,0820}{0,5773}+\sqrt{\left(\frac{-0,0820}{0,5773}\right)^2-4\frac{-0,2034}{0,5773}}\right]=0,669$ |
| 6. | Доля азота в остаточном потоке (над мембраной) | (9)             | $x_k=\frac{F_1x_1-Vy}{F_k}=\frac{8,2\cdot 0,79-5\cdot 0,669}{3,2}=0,979$   |

**Примечание:** Пункты 1-3 опущены, так они представлены в табл. 3.

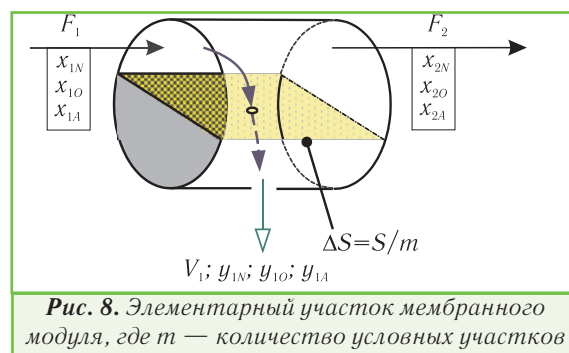
#### 4. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД РАСЧЁТА МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

К сожалению, представленные выше методы расчёта не в полной мере применимы для моделирования мембранного разделения многокомпонентных смесей, например, N<sub>2</sub>-Ne-He. Коэффициенты проницаемости примеси (в данном случае — азота) и целевых продуктов (неона и гелия) отличаются не в 3...5 раз, как для компонентов воздуха, а в десятки раз! Прогнозирование параметров выходящих потоков в таких случаях проводится с использованием более сложных методик расчёта, которые базируются на решении систем нелинейных уравнений.

Рассматриваемый способ основан на разбиении мембранного модуля с поверхностью  $S$  на несколько частей. Площадь каждого из  $t$  участков равна  $\Delta S$ . Для каждого из участков, начиная с первого (рис. 8), последовательно вычисляют параметры потоков по отдельным компонентам. Затем полученные данные используются при расчёте очередной ячейки. В зависимости от направления отвода проникающего газа, практикуют разные способы расчета смешения пермеатных потоков (рисунки 9,а и 9,б). В примере использована трёхкомпонентная смесь N-О-А (индексы соответствуют сочетанию азот-кислород-аргон). Понятно, что это может быть произвольный набор газов, например, гелий-неон-азот.

На рисунках 8 и 9 приняты следующие обозначения:

$S$  — полная поверхность, м<sup>2</sup>;  $\Delta S$  — площадь отдельного участка;  $x_N; x_O; x_A$  — концентрации компонентов смеси перед мембраной;  $F_1; F_2 \dots F_k$  — расходы потока на отдельных участках надмембранного пространства;  $V_1; V_2 \dots V_k$  — расходы пермеатного потока, прошедшего через отдельные участки мембраны;  $y_N; y_O; y_A$  — концентрации компонентов в пермеатных потоках после мембраны.



**Рис. 8.** Элементарный участок мембранного модуля, где  $t$  — количество условных участков

Рассмотрим первый из участков, изображенный на рис. 8. Расходы отдельных веществ, проникающих через элементарный участок  $\Delta S$  селективной поверхности, в соответствии с (1) и (2), пропорциональны разности парциальных давлений до и после мембраны и коэффициенту проницаемости данного компонента ( $K_N \dots K_A$ ). С учётом этого

$$V_{1N} = \Delta S K_N (P_x x_{1N} - P_y y_{1N}); \quad (12,а)$$

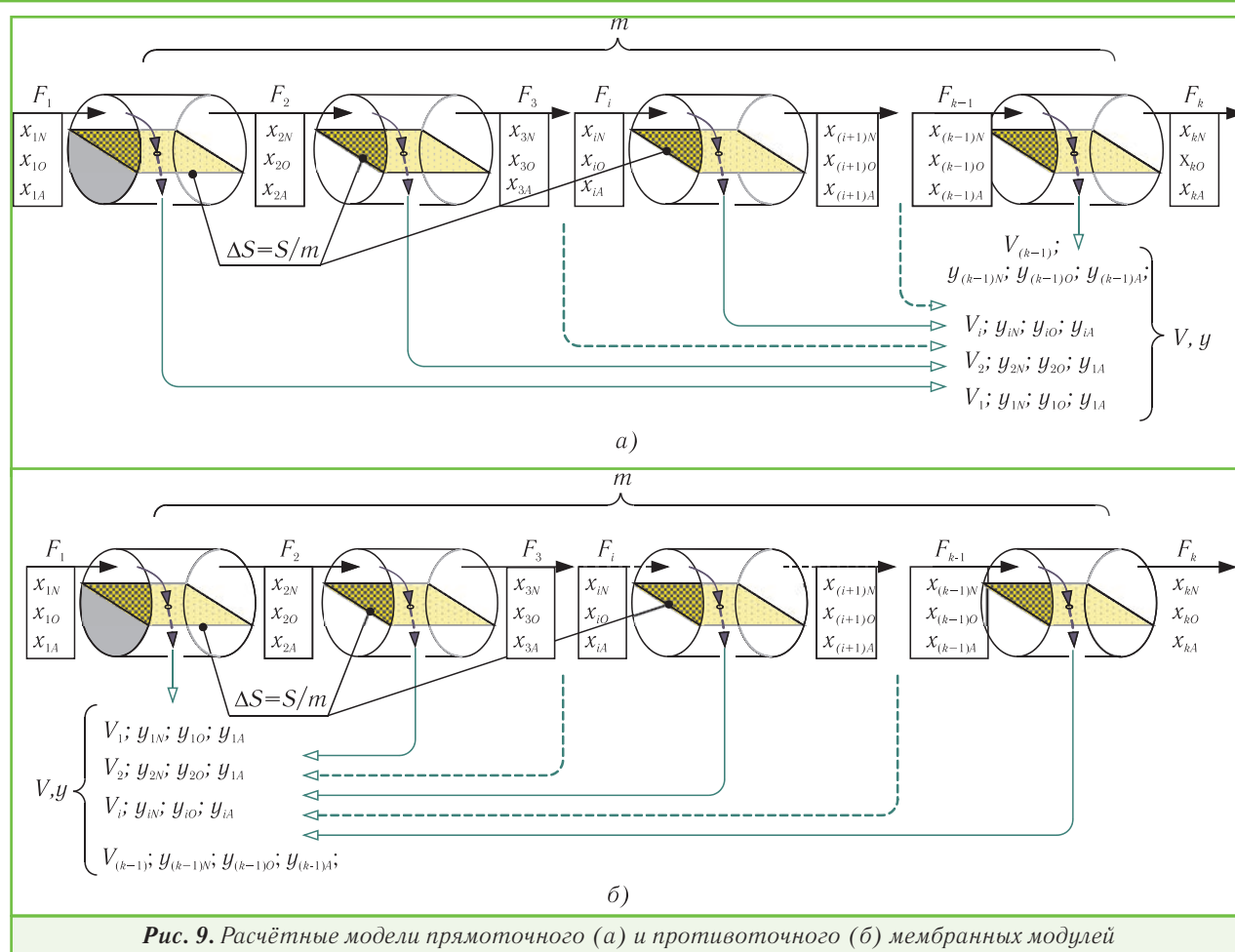


Рис. 9. Расчётные модели прямоточного (а) и противоточного (б) мембранных модулей

$$V_{10} = \Delta S K_0 (P_x x_{10} - P_y y_{10}); \quad (12,6)$$

$$F_2 = F_1 - V_1; \quad (16)$$

$$V_{1A} = \Delta S K_A (P_x x_{1A} - P_y y_{1A}). \quad (12,в)$$

$$x_{2N} = (F_1 x_{1N} - V_1 y_{1N}) / F_2; \quad (17,а)$$

Просуммировав объёмы отдельных веществ, получаем полный расход пермеатного потока на первом участке

$$x_{2O} = (F_1 x_{1O} - V_1 y_{1O}) / F_2; \quad (17,б)$$

$$V_1 = V_{1N} + V_{10} + V_{1A}. \quad (13)$$

$$x_{2A} = (F_1 x_{1A} - V_1 y_{1A}) / F_2. \quad (17,в)$$

Суммарный расход  $V_1$  и расходы каждого из веществ ( $V_{1N} \dots V_{10}$ ) позволяют найти концентрации компонентов потока после мембраны:

$$y_{1N} = V_{1N} / V_1; \quad y_{10} = V_{10} / V_1; \quad y_{1A} = V_{1A} / V_1. \quad (14)$$

Это, в свою очередь, полностью определяет характеристики остаточного потока  $F_2$ , не прошедшего через мембрану. Из уравнений материального баланса

$$F_2 x_{2N} = F_1 x_{1N} - V_1 y_{1N}; \quad (15,а)$$

$$F_2 x_{2O} = F_1 x_{1O} - V_1 y_{1O}; \quad (15,б)$$

$$F_2 x_{2A} = F_1 x_{1A} - V_1 y_{1A} \quad (15,в)$$

следует, что

Нужно отметить, что для решения систем уравнений (12)-(17) необходимо привлекать метод итераций. Обусловлено это тем, что  $y_{1N}$ ,  $y_{10}$  и  $y_{1A}$ , которые входят в соотношения (15)-(17), не могут быть получены из (15), поскольку в начале их нужно ввести в формулы (12). В [8, 9] рекомендуется решать эту задачу методом последовательных приближений, принимая на начальном шаге  $y_{1N} = y_{10} = y_{1A} = 0$ . Вычисления повторяют до тех пор, пока значения предыдущего и последующего шагов не сойдутся с задаваемой точностью.

Выше рассмотрен простейший вариант расчёта ячейки, в котором концентрация потока над мембраной не изменяется, т.е.  $x_1 \approx x_2$ . Но даже в упрощенных моделях потока (8)-(10) учитывалось изменение состава остаточного потока. Поэтому в методике, которая претендует на универсальность и достаточную точность, вынуждены перейти к средним значениям над-

мембранного потока. Тогда в формулах (12) должны использоваться

$$\tilde{x}_{1N} = \frac{x_{1N} + x_{2N}}{2}; \quad (18,а)$$

$$\tilde{x}_{1O} = \frac{x_{1O} + x_{2O}}{2}; \quad (18,б)$$

$$\tilde{x}_{1A} = \frac{x_{1A} + x_{2A}}{2}. \quad (18,в)$$

Поскольку до начала вычислений по формуле (17)  $x_{2N} \dots x_{2A}$  неизвестны, пришлось организовать второй блок итераций, на первом шаге которого допустимо принять  $x_1 \approx x_2$  [9].

ся, а концентрации  $y_{iN}$ ,  $y_{iO}$  и  $y_{iA}$  усредняются с учётом расходов потоков, смешиваемых в дренажном канале. Процедура проводится для каждой из  $m$  ячеек.

Ещё один блок итераций потребуется при переходе от прямоточной задачи к противоточной (рис. 9,б). В этом случае пермеатные потоки  $V_i$  направлены справа налево. На концентрации  $y_{iN}$ ,  $y_{iO}$  и  $y_{iA}$  в (12) оказывает влияние расход и состав смеси в дренажном канале. Этот поток формируется из элементарных потоков ячеек с большими номерами, к расчёту которых ещё не приступали.

Приходится с сожалением констатировать, что универсальные и более точные программы расчёта мембранной сепарации одновременно оказываются и чрезмерно громоздкими. Их самостоятельная разработка при решении частных инженерных задач не всегда оправдана. Но именно такого рода методы расчета позволяют вычислить расходные характеристики модуля при известной его поверхности  $S$ . При разделении многокомпонентных потоков с их помощью прогнозируют эксплуатационные характеристики одиночных ступеней и проводят структурный анализ сложных схемных решений [10].

### 5. МЕМБРАННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ Ne-He-N<sub>2</sub>-СМЕСИ

Большинство крупных воздухоразделительных установок способны выдавать неонгелиевую смесь с концентрацией около 50 %. На выходе из ВРУ устанавливают дефлегматоры, которые обогащают концентрат с 50 % до 94...96 % [11, 12]. За счёт этого сокращаются транспортные расходы по доставке неонгелиевого концентрата на производство, где получают чистые неон и гелий [13]. Работа дефлегматоров основана на обогащении целевых продуктов путем конденсации N<sub>2</sub>, который в смеси является основной примесью. Для криогенного обеспечения процесса дефлегмации расходуется внешний хладагент (жидкий азот).

В последние годы появились воздухоразделительные установки с ограниченной выдачей жидких криопродуктов. Применение типовых дефлегматоров неонгелиевой смеси на таких объектах затруднено. При отсутствии жидкого N<sub>2</sub> мембранные аппараты могут рассматриваться в качестве альтернативного варианта обогащения концентрата.

Следует отметить, что мембранные сепараторы, предназначенные для разделения одних газов, например, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, во многих случаях оказываются пригодными при решении других прикладных задач. В некоторых условиях удастся заимствовать не только аппараты, но и методики их расчёта. В трёхкомпонентной смеси Ne-He-N<sub>2</sub> целевым продуктом является



**Рис. 10.** Экспериментальные стенды для исследования характеристик азотных мембранных модулей на Ne-He-N<sub>2</sub> — смеси и чистых компонентах: а) — «Air Products»-PA4050-РЗ; б) — «Generon 210» и «Generon 4100»; в) — «Air Products» -PA6050N1

После решения системы уравнений, характеризующих потоки ячейки № 1, переходим к ячейке № 2. При этом остаточный поток с параметрами  $F_2$  и  $x_2$  начального элемента является входным (питающим) потоком следующего. Как следует из рис. 9,а, расходы пермеатных смесей  $V_i$  от ячейки к ячейке суммируют-



комплекс (Ne+He), а побочным веществом — азот. Можно предположить, что для предварительного анализа обогащения неонгелиевой смеси может использоваться один из вариантов расчета разделения бинарной смеси (п. 3). Для решаемой задачи близким аналогом является случай разделения N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, при котором фактор α приведен к менее проникающему компоненту — азоту (табл. 4). Как и в рассмотренном выше примере, расчёт ориентирован на оценку концентрации одного из компонентов (N<sub>2</sub>) в пермеате. Различия в проницаемостях Ne и He учитываются комплексным фактором разделения. Его физический смысл иллюстрирует табл. 5.

**Таблица 5.** Приведённый фактор разделения для расчёта трёхкомпонентной смеси

| Определяемый параметр  | Двухком-понентная N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -смесь (остаточный продукт — азот) |                | Трёхкомпонентная N <sub>2</sub> -(Ne-He)-смесь (остаточный продукт — азот) |                 |                 |
|--|---|----------------|--|-----------------|-----------------|
|  | K <sub>N</sub>  | K <sub>O</sub> | K <sub>N</sub>   | K <sub>Ne</sub> | K <sub>He</sub> |
| Коэффициенты проницаемости, нм <sup>3</sup> /(МПа·м <sup>2</sup> ·ч) | 0,070   | 0,378          | 0,07   | 0,88            | 4,0             |
| Факторы разделения компонентов                                       | [N <sub>2</sub> ↔O <sub>2</sub> ];<br>α' = K <sub>N</sub> /K <sub>O</sub> = 0,185   |                | [N <sub>2</sub> ↔Ne];<br>α' = K <sub>N</sub> /K <sub>Ne</sub> = 0,0795     |                 |                 |
|  |   |                | [N <sub>2</sub> ↔He];<br>α'' = K <sub>N</sub> /K <sub>He</sub> = 0,0175    |                 |                 |
|  |   |                | [N <sub>2</sub> ↔(Ne+He)];<br>α = (α' + α'')/2 = 0,0485                    |                 |                 |

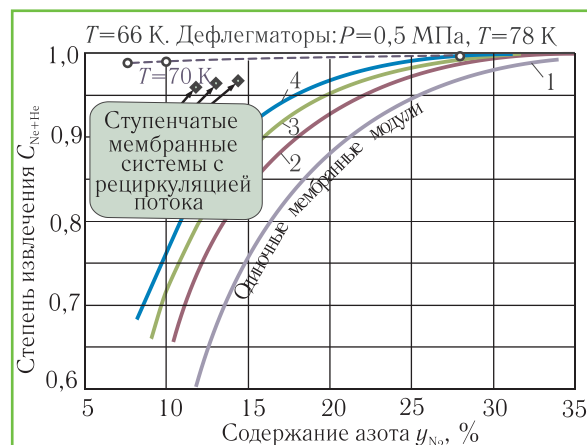
Вариант упрощенного расчёта одного из режимов обогащения неонгелиевой смеси дан в табл. 6. Результаты представлены в форме, соответствующей ранее проведённому анализу процесса разделения бинарной смеси (таблицы 3 и 4).

Для использования как упрощенных методов расчёта мембран (табл. 5), так и более сложных программных комплексов (п. 4) требуются значения площади селективной поверхности S и коэффициентов проницаемости K<sub>i</sub> отдельных компонентов (табл. 5). Между тем, изготовители мембран не всегда охотно делятся информацией о характеристике S, а данные по коэффициентам проницаемости (кроме N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) практически недоступны. В первом приближении параметр S можно получить косвенным методом, учитывая объём модуля и удельную площадь селективного материала. Этот приём допускает сравнение расходных характеристик однотипных модулей, отличающихся размерами проточной части.

Единственным методом получения достоверной информации о параметрах мембраны при работе на нетипичных компонентах следует считать собственный эксперимент. При этом, даже не зная поверх-

ность S, получают для каждого из продуктов смеси произведение (SK<sub>i</sub>), которое характеризует проницаемость не единицы поверхности, а всего модуля, и имеет размерность [нм<sup>3</sup>/(МПа·ч)], т.е. показывает расход чистого вещества через мембрану при перепаде давлений (P<sub>x</sub>-P<sub>y</sub>)=0,1 МПа. Комплексы (SK<sub>i</sub>) — важнейшие эксплуатационные параметры модуля. При определении фактора разделения неизвестные S сокращаются. В формулах (12) для расчёта расходных и концентрационных характеристик пермеатного потока величины S и K<sub>i</sub> присутствуют в виде произведения.

Стандовое оборудование для исследования (SK<sub>i</sub>) — характеристик мембранных модулей, показано на рис. 10. На первом этапе определялись расходные характеристики (константы проницаемости) мембран для отдельных газов (N<sub>2</sub>, He, Ne...). Для контроля расходов в большинстве случаев применялись высокоточные цифровые приборы. Полученная информация позволила с использованием расчётных программ (п. 4) прогнозировать параметры аппаратов в широком диапазоне эксплуатационных режимов. Важнейшим фактором при этом является зависимость степени извлечения целевых продуктов (Ne+He) от концентрации примеси (N<sub>2</sub>). Эти данные показаны в виде графиков на рис. 11.



**Рис. 11.** Зависимость степени извлечения S<sub>Ne+He</sub> от содержания примеси y<sub>N<sub>2</sub></sub> в потоке целевых продуктов при обогащении неонгелиевой смеси в дефлегматорах при T=66...78 K и мембранных аппаратах при T=300 K в зависимости от P<sub>x</sub>, МПа: 1—0,5; 2—0,7; 3—1,0; 4—1,4

На втором этапе экспериментов в стэнды подавались приготовленные смеси-имитаторы. Получаемые потоки закачивались мембранными компрессорами в баллоны. Проводился газовый анализ питающего, остаточного, пермеатного потоков и контроль материальных балансов по всем компонентам смеси. Сочетание расчётных моделей с их выборочной экспериментальной проверкой позволило подготовить рекомендации по использованию имеющихся в наличии типов азотных модулей в технологиях обогащения неонгелиевой смеси. Большинство экспериментов было проведено на мембранных компании «Air Products and Chemicals Inc.», оправдавших наши ожидания.

**Таблица 6.** Решение уравнения (6) для  $x_{1N}=0,432$  (азот в неонгелиевой смеси) для давлений  $P_x=0,52$  МПа;  $P_y=0,132$  МПа и расходов надмембранного потока на входе  $F_1=8,26$  нм<sup>3</sup>/ч и на выходе  $F_k=2,81$  нм<sup>3</sup>/ч

| №  | Определяемый параметр                              | Формула, обозн.   | Численное значение   |
|--|--|-------------------|--|
| 1.   | Отношение давлений                                 | $\varphi=P_y/P_x$ | $\varphi=0,132/0,52=0,2538$  |
| 2.   | Абсолютный расход пермеата                         | $V=F_1-F_k$       | $V=8,26-2,81=5,45$ м <sup>3</sup> /ч   |
| 3.   | Относительный расход пермеата                      | $\theta=V/F_1$    | $\theta=5,45/8,26=0,66$ .  |
| 4.   | Члены квадратного уравнения (6)                    | (11,а)–(11,в)     | $A=0,7921; B=-0,00280; C=-1,577$   |
| 5.   | Доля азота в пермеате                              | (7,а)             | $y=\frac{1}{2}\left[-\frac{-0,0028}{0,7921}+\sqrt{\left(\frac{-0,0028}{0,7921}\right)^2-4\frac{-0,0281}{0,7921}}\right]=0,190$ |
| 6.   | Доля азота в остаточном потоке (над мембраной)     | (9)               | $x_k=\frac{F_1x_1-Vy}{F_k}=\frac{8,26\cdot 0,432-5,45\cdot 0,190}{8,26-5,45}=0,9014$   |
| 7.   | Концентрация целевых продуктов (Ne+He) в пермеате  | $y_{и}=1-y$       | $y_{и}=1-0,190=0,81=81\%$ ;  |
| 8.   | Концентрация целевых продуктов в остаточном потоке | $x_{ки}=1-x_k$    | $x_{ки}=1-0,9014=0,0986=9,86\%$  |
| Результаты расчёта с использованием программы «MGS v. 2.x» (разраб. ОАО «Криогенмаш»):<br>пермеат: $y=20,01\%$ ; $y_{Ne}=56,52\%$ ; $y_{He}=23,47\%$ ; $y_{и}=y_{Ne}+y_{He}=80,0\%$ ; остаточный поток: $x_k=88,16\%$ ; $x_{kNe}=11,78\%$ ; $x_{kHe}=0,06\%$ ; $x_{ки}=x_{kNe}+x_{kHe}\approx 11,84\%$ |  |                   |  |
| Экспериментальные данные, полученные на лабораторной базе ООО «Айсблик»:<br>пермеат: $y=20,5\%$ ; $y_{Ne}=55,5\%$ ; $y_{He}=24,0\%$ ; $y_{и}=y_{Ne}+y_{He}=79,5\%$ ;<br>остаточный поток: $x_k=85,6\%$ ; $x_{kNe}=14,1\%$ ; $x_{kHe}=0,1\%$ ; $x_{ки}=x_{kNe}+x_{kHe}=14,2\%$                          |  |                   |  |

**Примечание:** Комплексный фактор разделения приведен к менее проникающему компоненту «N» ( $\alpha=0,0485$  из табл. 5)

Информация, представленная на рис. 11, наглядно показывает, какими потерями сопровождается мембранная сепарация. Для сравнения там же даны характеристики дефлегматора при различных температурах фазового равновесия. Из графиков следует, что дефлегматор даёт рекордно высокую степень извлечения. При этом остаточное содержание азота в продукте в три раза ниже, чем в мембранной установке. Однако мембранная система проста и технологична (рис. 12), а типовой дефлегматор — достаточно сложное и металлоёмкое изделие. К тому же он расходует жидкий азот. В его составе — множество дорогостоящей арматуры, несколько регуляторов уровня хладагента и постоянно работающий вакуумный насос.

Безусловно, одиночная мембрана уступает дефлегматору.

Однако эксплуатационные недостатки мембранных сепараторов могут быть частично устранены за счёт использования ступенчатых установок. Как видно из рис. 11, характеристики таких систем близки к показателям дефлегматоров.

Отметим особенности рециркуляционных схем. Обычно они имеют вторую мембрану и дополнительно один или два компрессора. На рис. 13 показана классическая схема установки с возвратом пермеата второй ступени. Канал высокого давления в этом случае как бы разбит на две части. Остаточный поток на выходе из второй секции выбрасывается. Прошедшая через мембрану на первом участке смесь отбирается в виде

продукта, а смесь на втором участке подаётся компрессором К2 на вход в установку. Компрессор К1 служит для увеличения рабочего давления до 12...14 атм, что способствует улучшению селективности аппарата.

Второе схемное решение предложено сотрудниками ОАО «Криогенмаш» [14]. В установке (рис. 14) поток низкого давления первой ступени дожимается компрессором К2 и подается на повторное разделение во второй каскад, на выходе из которого получают продукт. Остаточный поток этой ступени обладает повышенным давлением и поэтому просто смешивается с исходным газом. Если такая система обеспечивается одним компрессором, её степень извлечения несколько ниже, чем классической (рис. 13). Но в данном случае это не имеет принципиального значения, поскольку остаточный поток здесь не теряется, а возвращается в контур установки разделения воздуха.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Упрощенные методы анализа достаточно корректно отражают процесс разделения воздуха в мембранах с полыми волокнами. Методики расчёта сепарации бинарной смеси приемлемы также для прогнозирования параметров мембранного обогащения концентрата (N<sub>2</sub>-Ne-He).

Одноступенчатые баромембранные установки, использующие располагаемый (технологический) перепад давлений, уступают конденсационным системам

обогащения неонгелиевой смеси по степени извлечения и по приемлемому уровню концентрации примесей. Каскадные мембранные установки с рециркуля-

цией могут конкурировать с дефлегматорами, а на объектах с ограниченной выдачей жидких криопродуктов таким системам практически нет альтернативы [15].

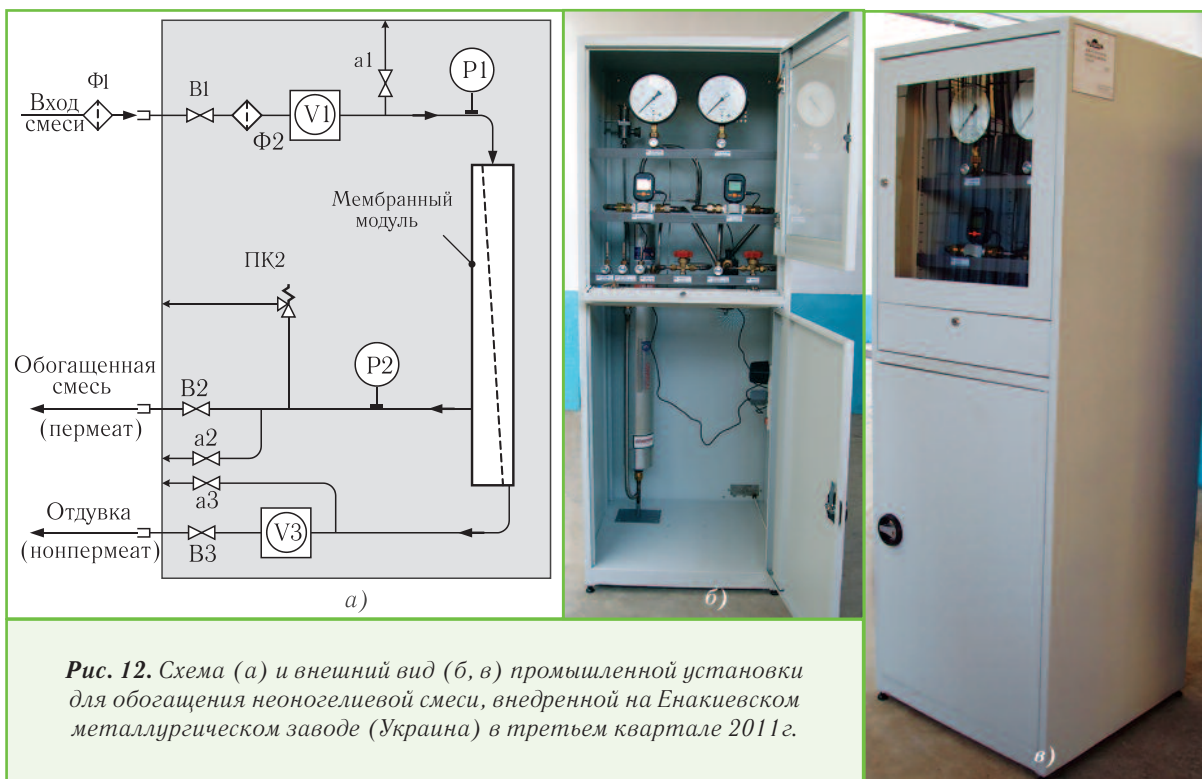


Рис. 12. Схема (а) и внешний вид (б, в) промышленной установки для обогащения неонгелиевой смеси, внедренной на Енакиевском металлургическом заводе (Украина) в третьем квартале 2011 г.

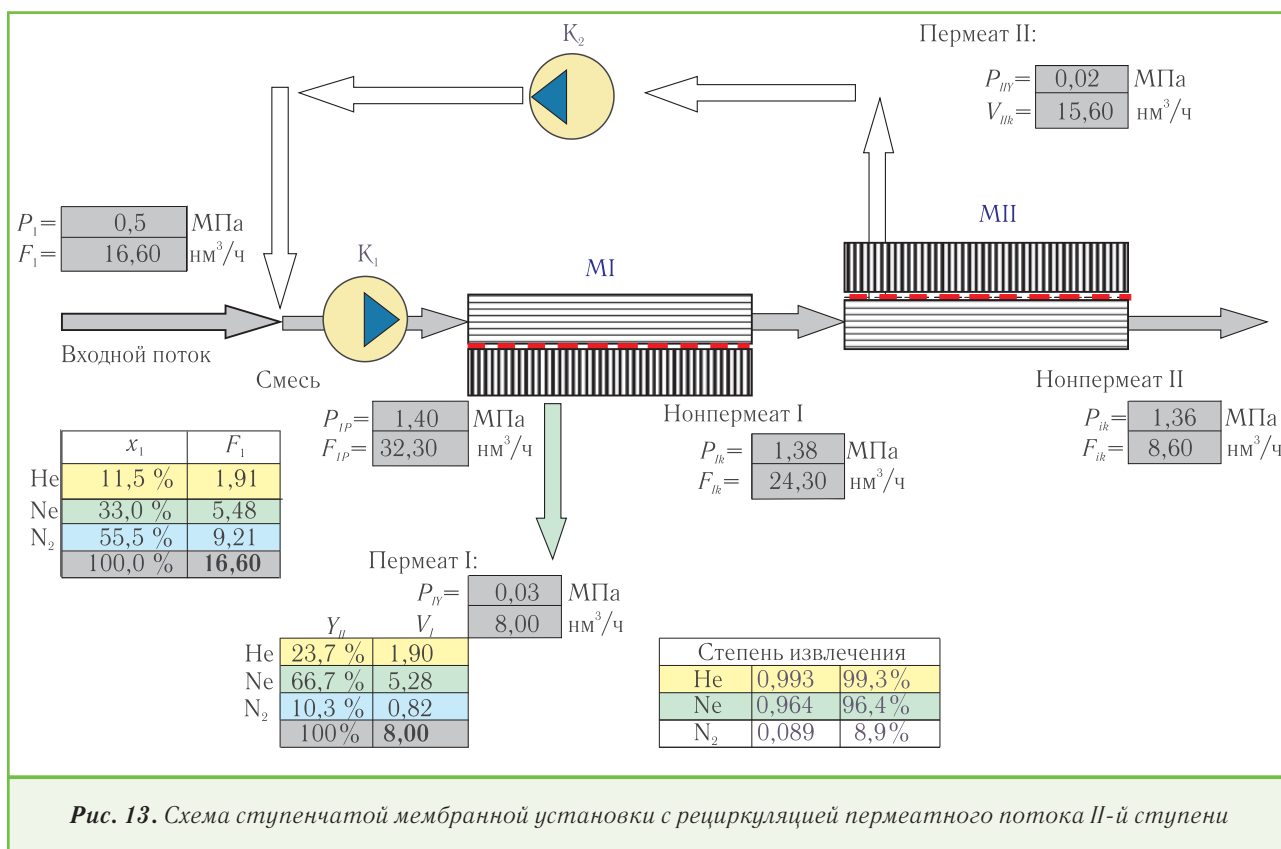


Рис. 13. Схема ступенчатой мембранной установки с рециркуляцией пермеатного потока II-й ступени

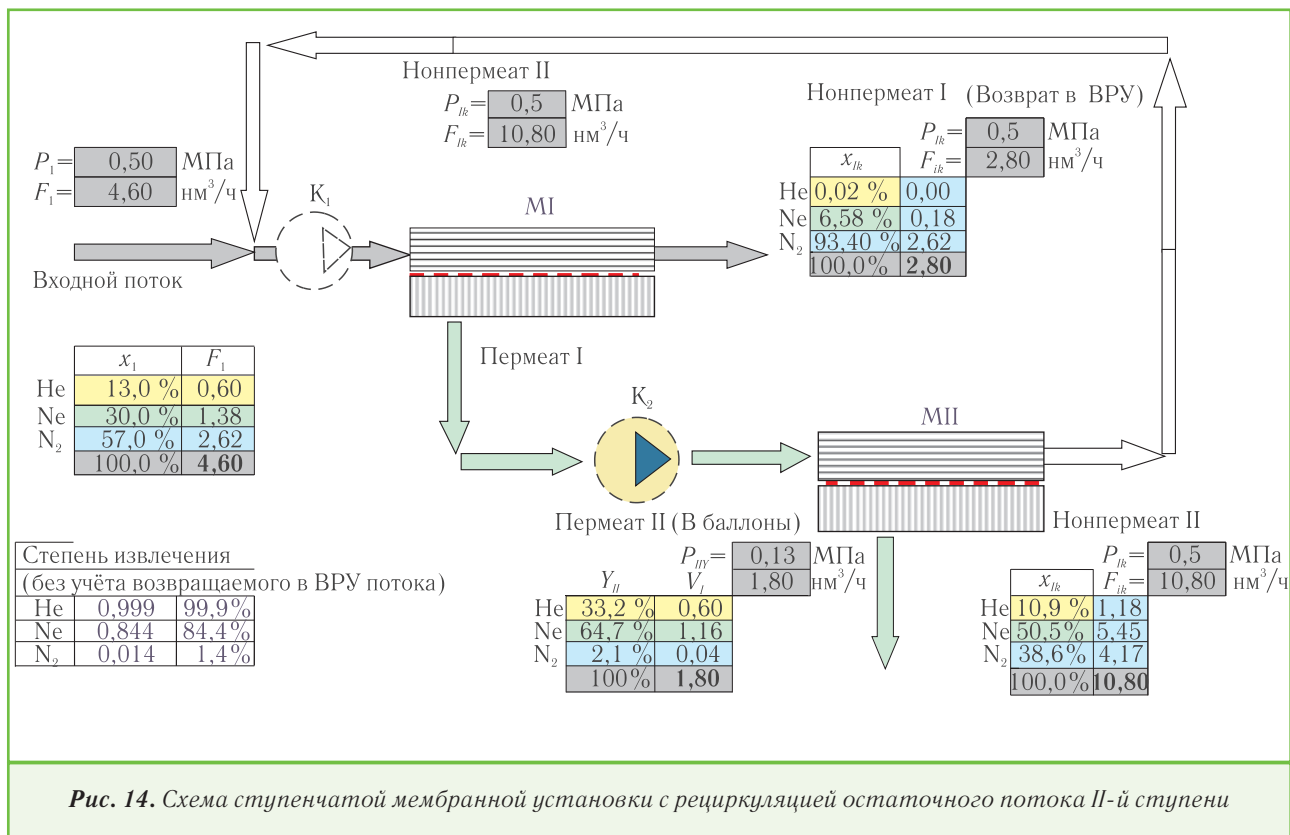


Рис. 14. Схема ступенчатой мембранной установки с рециркуляцией остаточного потока II-й ступени

ЛИТЕРАТУРА

1. Nolle J.A. Histoire de l'Academie Royale des Sciences, Apnee MDCCXLVIII (1752). — P. 57-104.
2. Внедрение промышленных газоразделительных установок в различных областях промышленности/ Б.А. Скородумов, О.Г. Талакин, В.Г. Дашко, С.В. Почечуев// Тезисы докладов XI Всероссийской научной конференции «МЕМБРАНЫ-2010», Москва, 4-8 октября 2010 г. — С. 83.
3. Хванг С.-Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. — М.: Мир, 1981. — 464 с.
4. Baker R.W. Future directions of membrane gas separation technology// Ind. Eng. Chem. Res. — 2002. — No 041. — P. 1393-1411.
5. Интернет-материалы фирмы «Грасис» (Москва, Россия); <http://www.grasys.ru>.
6. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. — М.: Химия, 1986.
7. Головкин Г.А. Установки для производства инертных газов. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1974. — 383 с.
9. Hogsett E.J., Mazur W.H. Estimate membrane system area// Hydrocarbon Processing. — No 9(A). — 2000. — P. 52-54.
10. Разработка программы расчёта мембранного про-

цесса разделения многокомпонентных смесей и аналитические исследования процесса концентрирования водорода. Отчёт/ОАО «Криогенмаш». Руководитель работы Талакин О.Г., отв. исполнитель Докучаев Н.Л. — Инв. № 4152. — Балашиха, 2005.

11. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Издательский центр», 2009. — 232 с.
12. Бондаренко В.Л., Вигуржинская С.Ю. Оптимизация системы предварительной очистки неон-гелиевой смеси// Холодильная техника и технология. — 1999. — Вып. 63. — С. 86-91.
13. Техничко-экономическое обоснование степени предварительной очистки Не-Не-смеси/ В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др.// Технические газы. — 2001. — №1; 2. — С. 20-23.
14. Патент РФ № 2441693. Устройство для концентрирования неона в газовых смесях, содержащих неон. МКИ В01D63/04; С01В23/00.
15. Обогащение неонгелиевой смеси. Мембраны или дефлегматоры?// В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др.// Тез. докл. 7-й Межд. науч.-техн. конф. «Сучасні проблеми холодильної техніки і технології». Ч. 2. — Одесса: ОГАХ, 2011. — С. 88-91.