

В. Л. Бондаренко, Н. П. Лосяков,  
Ю. М. Симоненко, А. П. Чулкин,  
И. Ф. Кузьменко, О. Г. Талакин

## МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА

*Рассмотрены примеры мембранной сепарации потоков, содержащих азот, кислород и инертные газы. Предложены упрощенные методы расчета мембран для ряда прикладных задач. Показана зависимость концентрации целевого продукта от степени извлечения в случае обогащения неоногелиевой смеси. Проведено сопоставление мембранных технологий и конденсационных методов обогащения инертных газов. Даны результаты экспериментального исследования мембранных модулей на основе полых волокон.*

**E-mail:** [nadia@iceblick.com](mailto:nadia@iceblick.com); [ysim1@yandex.ru](mailto:ysim1@yandex.ru)

**Ключевые слова:** газовая смесь, инертный газ, мембранный модуль.

В технологиях обогащения газовых продуктов 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. Применение мембранных аппаратов взамен дефлегматоров позволит расширить число источников инертных газов за счет воздухоразделительных установок (ВРУ) с ограниченной выдачей жидких криопродуктов.

Наиболее распространенным принципом разделения веществ в живой природе являются именно мембранные явления [1]. Мембранные устройства вполне могут считаться примерами естественной эволюции технических средств. Они нашли применение в химической отрасли, медицине, экологии, пищевой промышленности, ядерной энергетике и многих других сферах [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” рассмотрен достаточно узкий сегмент — разделение газовых смесей за счет разности давлений.

На рис. 1, *a* схематически показан мембранный газоразделитель. Важнейшим элементом аппарата является твердая перегородка *l* (мембрана), размер которой в одном измерении существенно меньше, чем в

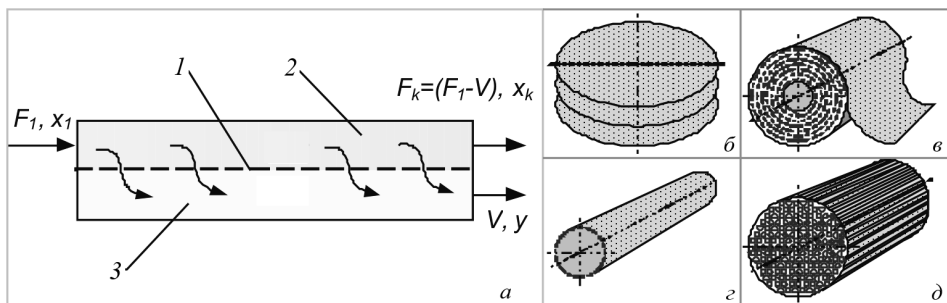


Рис. 1. Схема мембранного модуля (а) и типы мембран (б – плоская; в – рулонная; з – трубчатая; д – из полых волокон)

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.

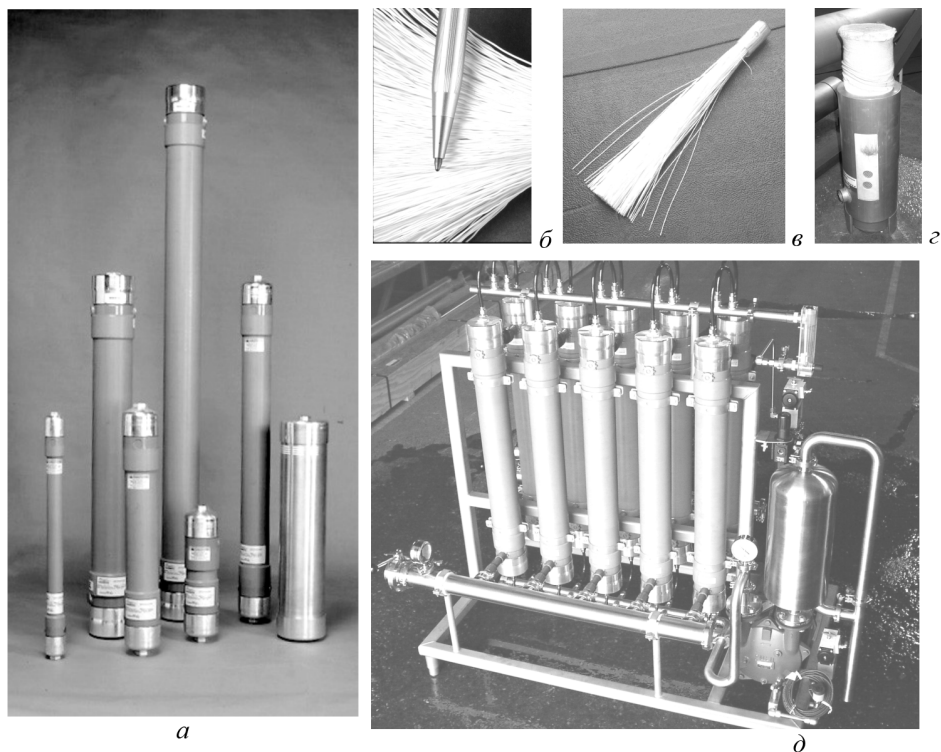
Понятие “надмембранное пространство” не в полной мере применимо к некоторым типам мембранных установок (рис. 1, б–д). В общем случае этот термин служит для обозначения полости, в которую подается питающая смесь с расходом  $F_1$  и начальной концентрацией  $x_1$ . Данная смесь проходит вдоль поверхности 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 ( $x_1 \rightarrow x_k$ ). При этом давление потока над мембраной практически соответствует давлению исходной смеси  $p_{x1} \approx p_{xk}$ .

В дренажном канале из элементарных объемов 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  $F_k$ . 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 (см. рис. 1, а) является основной движущей силой процесса баромембранного газоразделения. Часто этот фактор характеризуется отношением  $\varphi = p_y/p_x < 1$ . Перепад давлений может создаваться подачей сжатой исходной смеси либо за счет вакуумирования пермеатного потока [4].

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

**Физические основы баромембранного разделения бинарной смеси.** В атмосфере Земли преобладают два компонента: азот и кислород. В первом приближении воздух можно считать двухкомпонентным



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

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 в целях получения азота и обогащенного кислорода. Как следует из рис. 3, мембраны “кислородной профессии” 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.

Азотное направление является основным применением газовых мембран (табл. 1). Высокоскоростные азотные генераторы с расходом продукта более  $100 \text{ м}^3/\text{ч}$  формируются на основе мембранных модулей, включенных параллельно.

Рассмотрим закономерности разделения азотно-кислородной (O–N) смеси в мембранном модуле. Фактически в аппаратах на рис. 1, д и 2, суммарный селективный слой  $S$  формируется из боковой цилиндрической поверхности сотен тысяч трубок с диаметром около 0,1 мм. Поэтому на рис. 4 рабочая поверхность мембраны показана упрощенно в виде прямоугольника площадью  $S$ , разделяющего объем модуля на две полости.

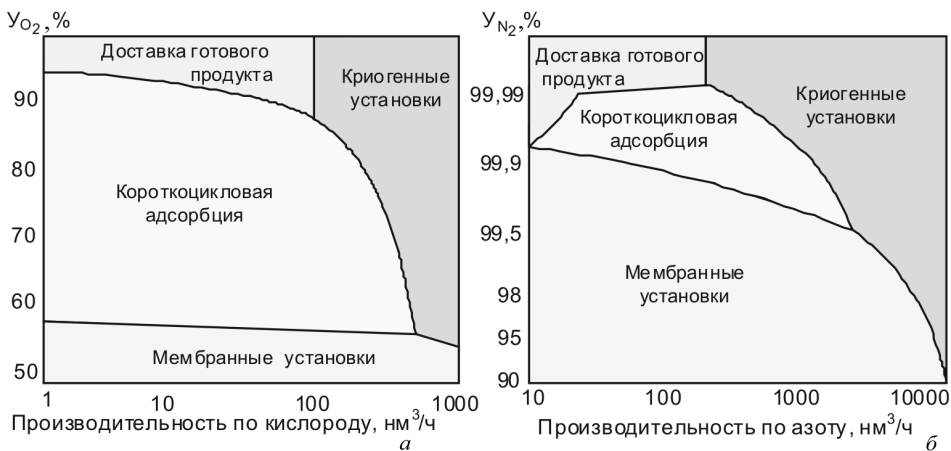


Рис. 3. Области применения малорасходных установок для обеспечения потребителей обогащенным кислородом (а) и азотом (б) [5]

Таблица 1

Расходные характеристики  $F_1$  и  $F_k$ ,  $\text{nm}^3/\text{ч}$ , азотных генераторов “Air Product” при  $p_x = 0,79$  МПа (абс.); жирным шрифтом выделены данные, использованные для проверки методик расчета (табл. 3, 4)

Тип мембраны	Концентрация азота, $x_{kN}$							
	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	<b>8,2</b>	<b>3,2</b>	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

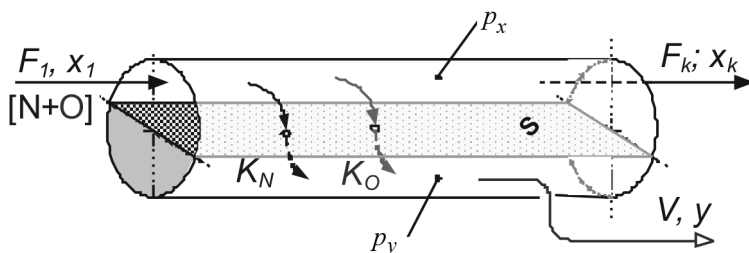


Рис. 4. Расчетная схема мембранного модуля и обозначения определяющих параметров:

$x_1$  и  $x_k$  — концентрации компонента [O] (кислорода) в питающей и остаточной смесях над мембраной;  $y > x_1$  — концентрация компонента [O] после мембраны в пермеатном потоке низкого давления;  $S$  — площадь рабочей поверхности;  $p_x$  и  $p_y$  — абсолютные давления над мембраной и после нее

На количество вещества [O], которое проникает через мембрану, влияют два основных фактора: разность давлений и площадь перегородки (чем больше  $\Delta p$  и  $S$ , тем больше молекул перейдет в дренажный канал, в котором формируется пермеатный поток) [6]. Тогда

$$V_O = K_O S \Delta p. \quad (1)$$

В этом соотношении коэффициент  $K_O$  показывает, сколько кубических метров чистого кислорода пройдет через  $1 \text{ м}^2$  мембраны при перепаде давлений  $\Delta p = 1 \text{ МПа}$ . Коэффициент  $K_O$  содержит всю информацию о механизме проникания 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:

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

Величины  $K_O$  и  $K_N$  принято называть коэффициентами проницаемости чистых веществ (компонентов смеси, рис. 5). Их численные значения можно определить экспериментально.

**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 соотношением

$$\Delta p_O = p_x x - p_y y. \quad (3)$$

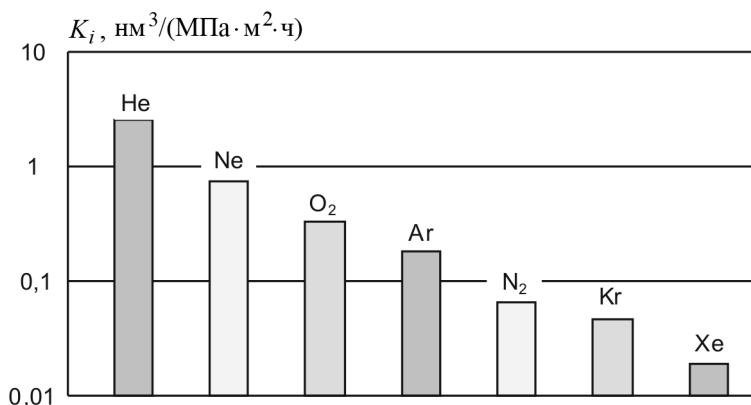


Рис. 5. Коэффициенты проницаемости чистых веществ – продуктов разделения воздуха

Тогда с учетом (1) расход проникающего в пермеатный поток кислорода равен

$$V_O = Vy = K_O S(p_x x - p_y y). \quad (3a)$$

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

$$\Delta p_N = p_x(1-x) - p_y(1-y) \quad (4)$$

и

$$V_N = V(1-y) = K_N S [p_x(1-x) - p_y(1-y)]. \quad (4a)$$

Разделим (3a) на (4a) и преобразуем, обозначив:  $\alpha = \frac{K_O}{K_N}$ ;  $\varphi = \frac{p_y}{p_x}$ :

$$\frac{Vy}{V(1-y)} = \frac{K_O(p_x x - p_y y)}{K_N [p_x(1-x) - p_y(1-y)]} = \alpha \frac{x - (p_y/p_x) y}{1-x - (p_y/p_x)(1-y)}.$$

Полученное соотношение

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

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 дальше значение  $\alpha$  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):

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

Его решение имеет вид

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

$$y_2 = \frac{1}{2} \left[ -\frac{B}{A} - \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - 4\frac{C}{A}} \right], \quad (76)$$

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.

Решение уравнения (6) для  $x = 0,21$  (кислород в воздухе), отношения давлений  $\varphi = 0,1$  ( $p_x = 1$  МПа;  $p_y = 0,1$  МПа);  $\theta \rightarrow 0$

Фактор разделения	$A$	$B$	$C$	$y$ (доля $O_2$ после мембраны)
$\alpha = 4$	-0,30	1,93	-0,84	$y_1 = 5,96$ ; $y_2 = 0,470$

Учитывая, что объемная доля компонента  $0 < y < 1$ , физический смысл имеет только одно решение уравнения (6), а именно (7б). Рисунок 6 иллюстрирует влияние фактора разделения и рабочего давления перед мембраной на степень обогащения потока кислородом. Эти графики получены при решении уравнения состояния мембраны (6) при различных значениях  $\alpha$  и  $\varphi$ . Анализ зависимостей показывает, что при повышенных давлениях и увеличении фактора разделения процесс обогащения потока кислородом идет эффективней. Однако даже при максимальных значениях  $p_x$  и  $\alpha$  получить смесь  $y > 50\%$  в одиночном мембранном модуле практически невозможно.

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

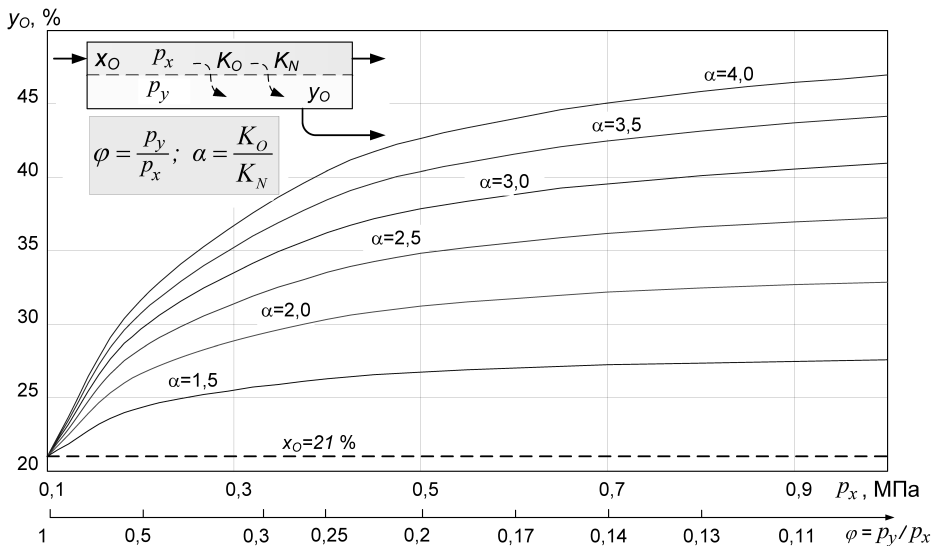


Рис. 6. Содержание кислорода  $y_O$  в пермеатном потоке после мембраны при обогащении воздуха ( $x_O = 0,21$ ) в зависимости от давления  $p_x$  и фактора разделения  $\varphi$

личным расходом пермеатного потока следует усовершенствовать рассмотренную выше методику.

**Расчет параметров бинарной смеси при значительном расходе через мембрану** (см. рис. 4). Представим уравнение состояния мембраны для переменной концентрации  $x$ . Введем усредненное значение концентрации над мембраной и воспользуемся уравнением материального баланса для одного из компонентов

$$x = \frac{x_1 + x_k}{2};$$

$$F_1 x_1 = Vy + (F_1 - V)x_k \quad (8)$$

для представления средней концентрации  $x$  над мембраной:

$$x_k = \frac{x_1 - (V/F_1)y}{1 - (V/F_1)} = \frac{x_1 - \theta y}{1 - \theta}; \quad (9)$$

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

Подстановка (10) в (6) дает квадратное уравнение  $y^2 A + yB + C = 0$ , члены которого зависят от относительного расхода  $\theta$

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

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

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

а корни вычисляются аналогично (7а), (7б). Вторая модель, учитывающая изменение состава потока над мембраной  $x_1 \rightarrow x_k$ , 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  $F_1 = 8,2$  нм<sup>3</sup>/ч и  $F_k = 3,2$  нм<sup>3</sup>/ч. При решении задачи полагаем, что давления питающей и остаточной смесей равны ( $p_{x1} = p_{xk} = p_x$ ), а давление пермеатного потока соответствует атмосферному:  $p_y = 0,1$  МПа. Считаем воздух бинарной смесью с концентрацией азота в нем  $(1 - x_1) = 0,79$ .

Последовательность вычислений и результаты расчета даны в табл. 3 и на рис. 7.

Полученный результат  $x_{kN} = 0,9798 = 97,98\%$  соответствует данным табл. 1 для  $F_1 = 8,2$  нм<sup>3</sup>/ч и  $F_k = 3,2$  нм<sup>3</sup>/ч.

Для наглядности параметры также представим на схеме мембранного аппарата (см. рис. 7).



Решение уравнения (6) для  $x_1 = 0,21$  (кислород в воздухе) для давлений  
 $p_x = 0,79$  МПа;  $p_y = 0,1$  МПа

№	Определяемый параметр	Формула, обозначение	Численное значение
1	Отношение давлений	$\varphi = p_y/p_x$	$\varphi = 0,1/0,79 = 0,1266$
2	Абсолютный расход пермеата	$V = F_1 - F_k$	$V = 8,2 - 3,2 = 5,0 \text{ м}^3/\text{ч}$
3	Относительный расход пермеата	$\theta = V/F_1$	$\theta = 0,610$
4	Члены квадратного уравнения (6)	(11а)...(11в)	$A = -3,118; B = 5,793; C = -1,577$
5	Доля кислорода в пермеате	(76)	$y = \frac{1}{2} \left[ -\frac{5,793}{-3,118} - \sqrt{\left(\frac{5,793}{-3,118}\right)^2 - 4 \frac{-1,577}{-3,118}} \right] = 0,3315$
6	Доля кислорода в остаточном потоке (над мембраной)	(9)	$x_k = \frac{F_1 x_1 - V y}{F_k} = \frac{8,2 \cdot 0,210 - 5 \cdot 0,3315}{3,2} = 0,0202$
7	Концентрация азота в пермеате	$y_N = 1 - y$	$y_N = 0,6685 = 66,85 \%$
8	Концентрация азота в остаточном потоке	$x_{kN} = 1 - x_k$	$x_{kN} = 0,9798 = \underline{97,98 \%}$

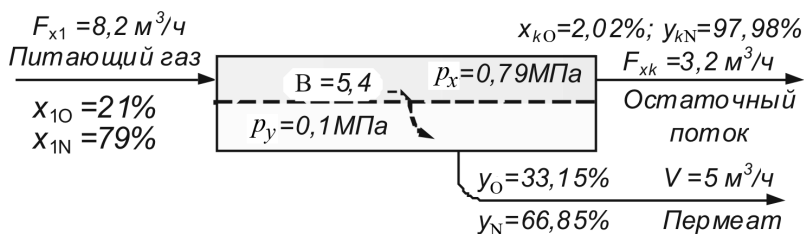


Рис. 7. Исходные данные и результаты вычислений параметров потоков (к табл. 3, 4)

При решении задачи обогащения воздуха азотом мы столкнулись с некоторыми неудобствами: целевым продуктом является азот, а все зависимости относятся к кислороду. Причина такого явления была “запрограммирована” ранее, когда при выводе уравнений (3)–(11в) в качестве базового компонента было принято более проникающее вещество, т.е.  $O_2$ . В таком случае фактор разделения  $\alpha = \frac{K_O}{K_N} > 1$ . Эта

условность не является принципиальной. Все полученные соотношения оказываются справедливыми после подстановки в них концентрации менее проникающего компонента бинарной смеси [N] ( $K_N < K_O$ ), если фактор разделения определяется как  $\alpha' = \frac{1}{\alpha} = \frac{K_N}{K_O} < 1$ . Следует также учесть, что при инверсии компонентов решение уравнения (6) будет иметь вид (7а), т.е.

$$y_1 = \frac{1}{2} \left[ -\frac{B}{A} + \sqrt{\left(\frac{B}{A}\right)^2 - 4\frac{C}{A}} \right].$$

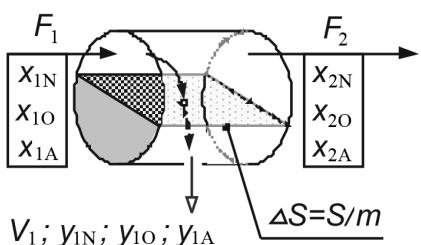
Доказательством корректности данного факта являются результаты расчетов, представленные в табл. 4. Полученные данные согласуются с результатами предыдущего расчета по кислороду (см. табл. 3).

Таблица 4

**Решение уравнения (6) при  $x_1 = 0,79$  (азот в воздухе) для давлений  $p_x = 0,79$  МПа;  $p_y = 0,1$  МПа. Фактор разделения приведен к менее проникающему компоненту [N],  $\alpha' = 1/\alpha = 0,185$  (п. 1–3 соответствуют табл. 3)**

№	Определяемый параметр	Формула, обозначение	Численное значение
4	Члены квадратного уравнения (6)	(11а)... (11в)	$A = 0,5773; B = -0,082; C = -0,2034$
5	Доля азота в пермеате	(7а)	$y = \frac{1}{2} \left[ -\frac{-0,0820}{0,5773} + \sqrt{\left(\frac{-0,0820}{0,5773}\right)^2 - 4 \cdot \frac{-0,2034}{0,5773}} \right] = 0,669$
6	Доля азота в остаточном потоке (над мембраной)	(9)	$x_k = \frac{F_1 x_1 - V y}{\frac{F_k}{8,2} \cdot 0,79 - 5 \cdot 0,669} = \frac{\quad}{3,2} = 0,979$

**Универсальный метод расчета мембранного разделения многокомпонентной смеси.** К сожалению, представленные методы расчета 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 преобладающих компонентов воздуха, а в десятки раз! Прогнозирование параметров выходящих потоков в таких случаях проводится с использованием более сложных методик расчета, которые базируются на решении систем нелинейных уравнений.



**Рис. 8. Элементарный участок мембранного модуля:**

$m$  – число условных участков;  $S$  – полная поверхность;  $\Delta S$  – площадь отдельного участка;  $x_N, x_O, x_A$  – концентрации компонентов смеси перед мембраной;  $F_1, F_2, \dots, F_k$  – расход потока на отдельных участках надмембранного пространства;  $V_1, V_2, \dots, V_k$  – расход пермеатного потока, прошедшего через отдельные участки мембраны;  $y_N, y_O, y_A$  – концентрации компонентов в пермеатных потоках после мембраны

Рассматриваемый способ основан на разбиении мембранного модуля с поверхностью  $S$  на несколько частей. Площадь каждого из  $m$  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 расчете очередной ячейки. В зависимости от направления отвода проникающего газа, практикуют разные способы расчета смешения пермеатных потоков (рис. 9). В расчетном примере использована трехкомпонентная смесь N–O–A (индексы соответствуют сочетанию азот–кислород–аргон). Понятно, что это может быть произвольный набор газов, например гелий–неон–азот.

Рассмотрим первый из участков (см. 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 ( $K_N, K_O, K_A$ ):

$$V_{IN} = \Delta S K_N (p_X x_{IN} - p_Y y_{IN}); \quad (12a)$$

$$V_{IO} = \Delta S K_O (p_X x_{IO} - p_Y y_{IO}); \quad (12b)$$

$$V_{IA} = \Delta S K_A (p_X x_{IA} - p_Y y_{IA}). \quad (12в)$$

Просуммировав объемы отдельных веществ, получаем суммарный расход пермеатного потока на первом участке

$$V_1 = V_{IN} + V_{IO} + V_{IA}. \quad (13)$$

Суммарный расход  $V_1$  и расходы каждого из веществ ( $V_{IN}, V_{IO},$ ) позволяют найти концентрации компонентов потока после мембраны:

$$y_{IN} = \frac{V_{IN}}{V_1}; \quad (14a)$$

$$y_{IO} = \frac{V_{IO}}{V_1}; \quad (14б)$$

$$y_{1A} = \frac{V_{1A}}{V_1}. \quad (14в)$$

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

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

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

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

следует, что

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

и

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

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

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

Отметим, что для решения систем уравнений (12а)–(17в) мы должны прибегнуть к методу итераций. Причина в том, что  $y_{1N}$ ,  $y_{1O}$  и  $y_{1A}$ , которые фигурируют в соотношениях (15а)–(17в), не могут быть получены из (15а)–(15в), поскольку вначале в формулах парциальных давлений (12а)–(12в) они нам неизвестны. Авторы работ [8, 9] рекомендуют решать эту задачу методом нескольких последовательных приближений, принимая на начальном шаге  $y_{1N} = y_{1O} = y_{1A} = 0$ . Вычисления повторяют, пока значения предыдущего и последующего шагов не сблизятся до заданной погрешности.

Ранее рассмотрен простейший вариант расчета ячейки, в котором концентрация потока над мембраной не изменяется:  $x_1 \approx x_2$ . Но даже в упрощенных моделях потока (8)–(10) мы учитывали изменение состава остаточного потока. Поэтому в методике, которая претендует на универсальность и точность, мы вынуждены перейти к средним значениям надмембранного потока. Тогда в формулах (12а)–(12в) должны фигурировать

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

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

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

Однако поскольку до начала вычислений  $x_{2N}, x_{2O}, x_{2A}$ , определяемые по (17), нам неизвестны, мы вынуждены организовать второй блок итераций, на первом шаге которого допустимо принять  $x_1 \approx x_2$  [9]. 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 суммируются, а концентрации  $y_{iN}, y_{iO}$  и  $y_{iA}$  усредняются с учетом расходов потоков, смешиваемых в дренажном канале. Процедура проводится для каждой из  $m$  ячеек.

Еще один контур итераций потребуется при переходе от прямоточной задачи к противоточной (рис. 9, б). В этом случае пермеатные потоки  $V_i$  направлены справа — налево, а на концентрации  $y_{iN}, y_{iO}$  и  $y_{iA}$  в (12а)–(12в) оказывает влияние расход и состав смеси в дренажном канале. Но этот поток формируется из элементарных потоков ячеек с большими номерами, к расчету которых мы еще не приступали.

Приходится с сожалением констатировать, что универсальные и более точные программы расчета мембранной сепарации одновременно оказываются достаточно громоздкими. Их самостоятельная разработка при решении частных инженерных задач не всегда оправдана. Однако 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].

**Мембранные установки для обогащения смеси Ne–He–N<sub>2</sub>.** Большинство крупных ВРУ способны производить неонгелиевую смесь с концентрацией около 50%. На выходе из ВРУ устанавливают дефлегматоры, которые обогащают концентрат до 94...96% [11, 12]. За счет 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 является основной примесью. Для криогенного обеспечения процесса дефлегмации расходуется внешний хладагент (жидкий азот).

В последние годы появились ВРУ 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.

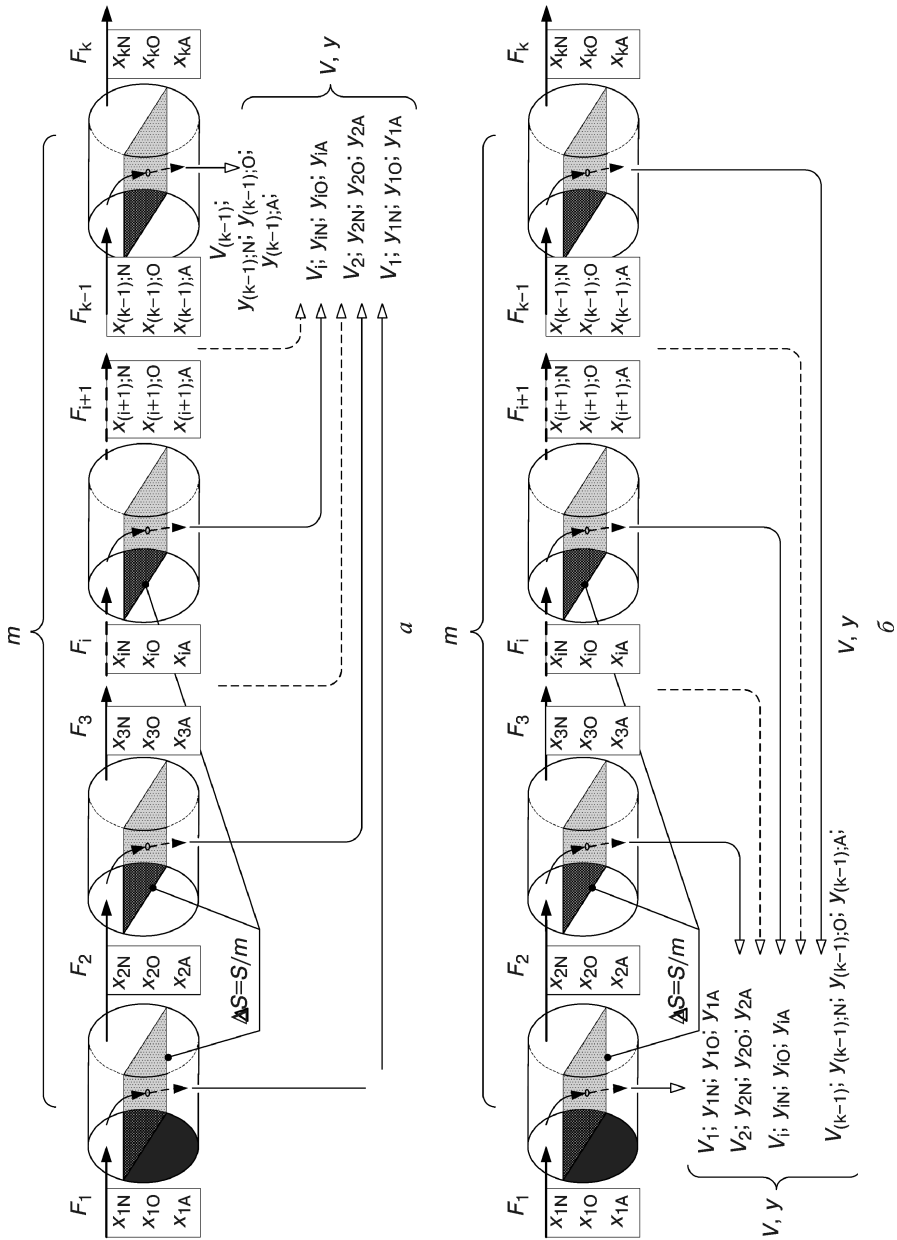


Рис. 9. Расчетные модели прямого (а) и обратного (б) модулей

Следует отметить, что мембранные сепараторы, предназначенные для разделения одних газов (например,  $N_2$  и  $O_2$ ), во многих случаях оказываются пригодными при решении других прикладных задач. В некоторых условиях удастся заимствовать не только аппараты, но и методики их расчета. В трехкомпонентной смеси  $Ne-He-N_2$  целевым продуктом выступает комплекс ( $Ne + He$ ), а побочным веществом является азот. Можно предположить, что для предварительного анализа обогащения неонгелиевой смеси может использоваться один из вариантов расчета разделения бинарной смеси. Для решаемой задачи близким аналогом является случай разделения  $N_2-O_2$ , при котором фактор  $\alpha$  приведен к менее проникающему компоненту — азоту (см. табл. 4). Как и в рассмотренном ранее примере, расчет ориентирован на оценку концентрации одного из компонентов ( $[N_2]$ ) в пермеате. Различия в проницаемостях  $[Ne]$  и  $[He]$  учитываются комплексным фактором разделения. Его физический смысл иллюстрирует табл. 5.

Таблица 5

**Приведенный фактор разделения для расчета трехкомпонентной смеси**

Тип смеси	Двухкомпонентная $N_2-O_2$ (остаточный продукт — азот)		Трехкомпонентная $N_2-(Ne-He)$ (остаточный продукт — азот)		
	$K_N$	$K_O$	$K_N$	$K_{Ne}$	$K_{He}$
Коэффициенты проницаемости, $m^3/(MPa \cdot m^2 \cdot ч)$	0,070	0,378	0,07	0,88	4,0
Факторы разделения компонентов	$[N_2 \leftrightarrow O_2];$ $\alpha' = \frac{K_N}{K_O} = 0,185$		$[N_2 \leftrightarrow Ne]; \alpha' = \frac{K_N}{K_{Ne}} = 0,0795$		
			$[N_2 \leftrightarrow He]; \alpha'' = \frac{K_N}{K_{He}} = 0,0175$		
			$[N_2 \leftrightarrow (Ne + He)];$ $\alpha = \frac{\alpha' + \alpha''}{2} = 0,0485$		

Вариант упрощенного расчета одного из режимов обогащения неонгелиевой смеси приведен в табл. 6. Результаты представлены в форме, соответствующей ранее проведенному анализу процесса в бинарной смеси (см. табл. 3 и 4).

Для использования как упрощенных методов расчета мембран (см. табл. 5), так и более сложных программных комплексов (п. 4) требуются значения площади селективной поверхности  $S$  и коэффициентов проницаемости  $K$  отдельных компонентов (см. табл. 5). Между тем изготовители мембран не всегда охотно делятся информацией о характеристике  $S$ , а данные о коэффициентах проницаемости (кроме  $N_2$  и  $O_2$ ) практически недоступны. В первом приближении параметр  $S$  можно получить косвенным методом, учитывая объем модуля и удельную

Решение уравнения (6) при  $x_{1N} = 0,432$  (азот в неонгелиевой смеси) для давлений  $p_x = 0,52$  МПа;  $p_y = 0,132$  МПа и расходов надмембранного потока на входе  $F_1 = 8,26$  м<sup>3</sup>/ч и на выходе  $F_k = 2,81$  м<sup>3</sup>/ч. Комплексный фактор разделения, приведен к менее проникающему компоненту [N],  $\alpha = 0,04$  (см. табл. 5)

№	Определяемый параметр	Формула, обозначение	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)	(11а)...(11в)	$A = 0,7921$ ; $B = -0,00280$ ; $C = -1,577$
5	Доля азота в пермеате	(7а)	$y = \frac{1}{2} \left[ -\frac{-0,0028}{0,7921} + \sqrt{\left(\frac{-0,0028}{0,7921}\right)^2 - 4 \frac{-0,0281}{0,7921}} \right] = 0,190$
6.	Доля азота в остаточном потоке (над мембраной)	(9)	$x_k = \frac{F_1 x_1 - V y}{F_k} = \frac{8,26 \cdot 0,432 - 5,45 \cdot 0,190}{8,26 - 5,45} = 0,9014$
7	Концентрация целевых продуктов (Ne + He) в пермеате	$y_{ц} = 1 - y$	$y_{ц} = 1 - 0,190 = 0,81 = 81 \%$
8.	Концентрация целевых продуктов остаточном потоке	$x_{кц} = 1 - x_k$	$x_{кц} = 1 - 0,9014 = 0,0986 = 9,86 \%$ ,

Примечания: 1. Результаты расчета с использованием программы “MGS v. 2.x” (разработана ОАО “Криогенмаш”):

Пермеат:  $y = 20,01 \%$ ;  $y_{Ne} = 56,52 \%$ ;  $y_{He} = 23,47 \%$ ;  $y_{ц} = y_{Ne} + y_{He} \approx 80,0 \%$ ;

Остаточный поток:  $x_k = 88,16 \%$ ;  $x_{kNe} = 11,78 \%$ ;  $x_{kHe} = 0,06 \%$ ;  $x_{кц} = x_{kNe} + x_{kHe} \approx 11,84 \%$

2. Экспериментальные данные, полученные на лабораторной базе ООО “Айсблик”:

Пермеат:  $y = 20,5 \%$ ;  $y_{Ne} = 55,5 \%$ ;  $y_{He} = 24,0 \%$ ;  $y_{ц} = y_{Ne} + y_{He} \approx 79,5 \%$ ;

Остаточный поток:  $x_k = 85,6 \%$ ;  $x_{kNe} = 14,1 \%$ ;  $x_{kHe} = 0,1 \%$ ;  $x_{кц} = x_{kNe} + x_{kHe} \approx 14,2 \%$

площадь селективного материала. Этот прием допускает сравнение расходных характеристик однотипных модулей, отличающихся размерами проточной части.

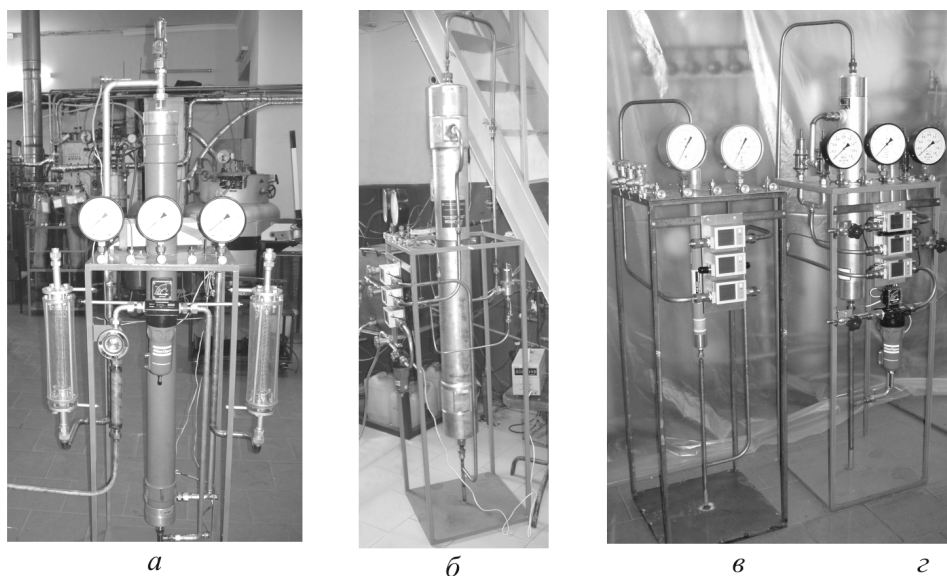
Однако единственным методом получения достоверной информации о параметрах мембраны при работе на нетипичных компонентах



следует считать собственный эксперимент. При этом даже не зная поверхность  $S$ , получают для каждого продукта смеси значения произведения  $SK_i$ , которое характеризует проницаемость не единицы поверхности, а всего модуля и имеет размерность  $\text{нм}^3/(\text{МПа}\cdot\text{ч})$ , т.е. показывает расход чистого вещества через мембрану при перепаде давлений  $(p_x - p_y) = 0,1 \text{ МПа}$ . Комплексы (произведений  $SK_i$ ) – важнейшие эксплуатационные параметры модуля. При определении фактора разделения  $\alpha$  неизвестные  $S$  сокращаются. В формулах (12а)–(12в) для расчета расходных и концентрационных характеристик пермеатного потока величины  $S$  и  $K_i$  присутствуют в виде произведения.

Стандовое оборудование для исследования  $(SK_i)$ -характеристик мембранных модулей показано на рис. 10. На первом этапе определялись расходные характеристики (константы проницаемости) мембран на отдельных газах ( $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne} \dots$ ). Для контроля расходов в большинстве случаев использовались высокоточные цифровые приборы. Полученная информация позволила с использованием расчетных программ (п. 4) прогнозировать параметры аппаратов в широком диапазоне эксплуатационных режимов. Важнейшим фактором при этом является зависимость степени извлечения целевых продуктов ( $\text{Ne}+\text{He}$ ) от концентрации примеси ( $\text{N}_2$ ). Эти данные показаны в виде графиков на рис. 11.

На втором этапе экспериментов в стенды подавались специально приготовленные смеси-имитаторы. Получаемые потоки закачивались



**Рис. 10. Экспериментальные стенды для исследования характеристик азотных мембранных модулей на  $\text{Ne-He-N}_2$  и чистых компонентах:**  
*а* – “Air Product”-РА4050-Р3; *б* – “Air Product”-РА6050N1; *в* – “Generon 210”;  
*г* – “Generon 4100”

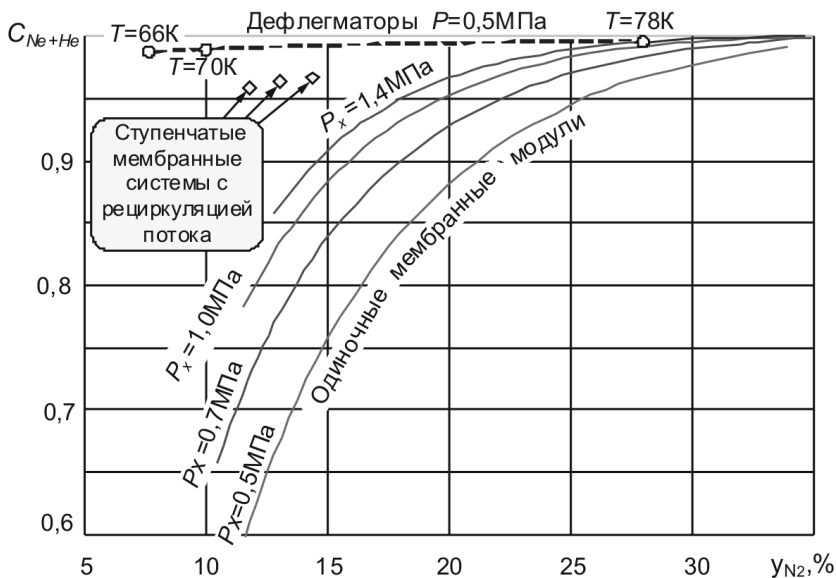
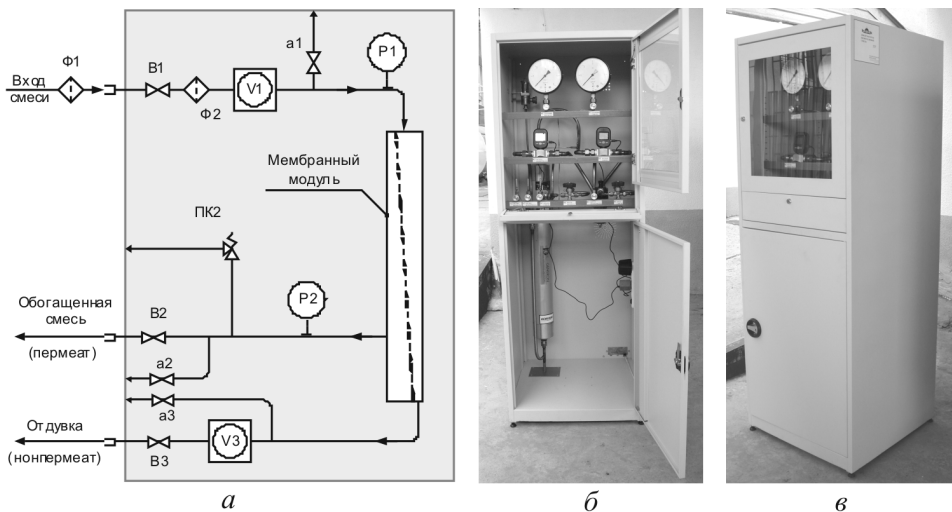


Рис. 11. Зависимость степени извлечения  $C_{\text{Ne+He}}$  от содержания примеси  $y_{\text{N}_2}$  в потоке целевых продуктов при обогащении неонгелиевой смеси в мембранных аппаратах при  $T = 300 \text{ K}$  и дефлегматорах при  $T = 66 \dots 78 \text{ K}$

мембранными компрессорами в баллоны. Исследования обеспечивались газовым анализом питающего, остаточного, пермеатного потоков и контролем материальных балансов по всем компонентам смеси. Сочетание расчетных моделей и их выборочной экспериментальной проверки позволило подготовить рекомендации по использованию располагаемых типов “азотных” модулей в технологиях обогащения неонгелиевой смеси.

На рис. 11 видно, какими потерями сопровождается мембранная сепарация. Для сравнения там же даны характеристики дефлегматора при различных температурах фазового равновесия. Из графиков следует, что дефлегматор дает рекордную степень извлечения, а остаточное содержание азота в продукте в 3 раза ниже, чем в мембранной установке. Однако мембранная система проста и технологична (рис. 12), а типовой дефлегматор — достаточно сложное и металлоемкое изделие. 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 счет использования ступенчатых установок. Как следует из рис. 11, характеристики таких систем близки к показателям дефлегматоров. В чем особенность рециркуляционных схем? Обычно они имеют вторую мембрану и дополнительно один или два



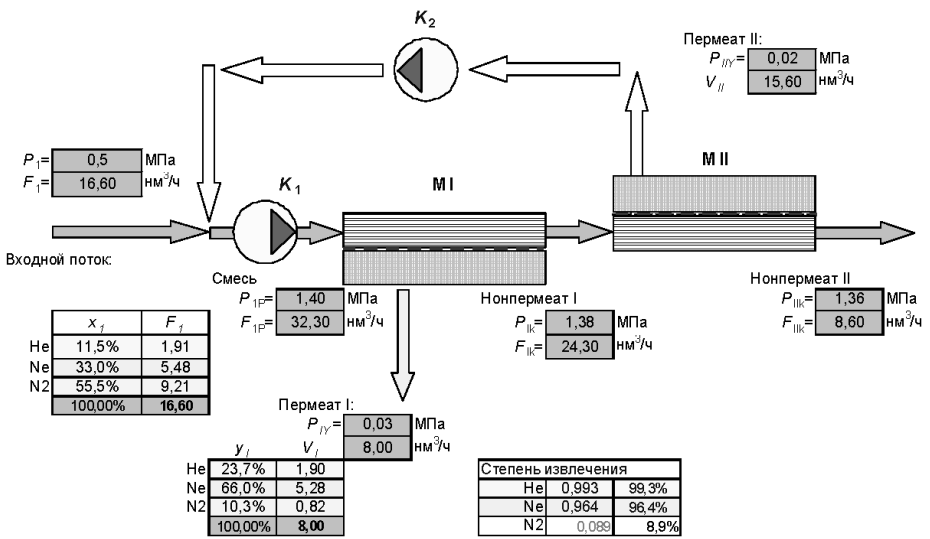
**Рис. 12.** Схема (а) и внешний вид (б, в) промышленной установки для обогащения неонгелиевой смеси, внедренной на ЕМЗ в III кв. 2011 г.

компрессора. На рис. 13, а показана классическая схема установки с возвратом пермеата второй ступени. Канал высокого давления 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 подается компрессором К2 на вход в установку. Компрессор К1 служит для увеличения рабочего давления до 12... 14 атм, что способствует улучшению селективности аппарата.

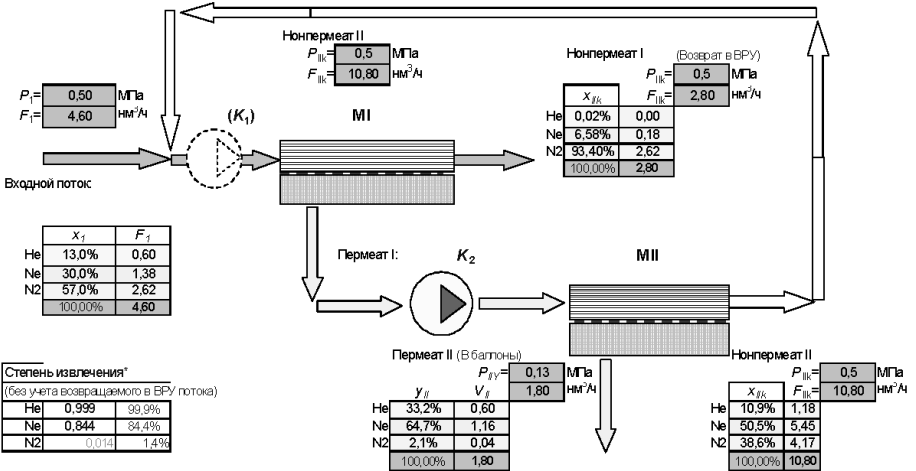
Авторство второго схемного решения принадлежит сотрудникам ОАО «Криогенмаш» [14]. В установке (рис. 13, б) поток низкого давления первой ступени дожимается компрессором К2 и подается на повторное разделение во второй каскад, на выходе из которого получают продукт. Остаточный поток этой ступени имеет повышенное давление и просто вливается в исходный газ. Если такая система обеспечивается одним компрессором, ее степень извлечения несколько ниже, чем классической (см. рис. 13, а). Однако в данном случае это не имеет принципиального значения, поскольку остаточный поток здесь не теряется, а возвращается в контур установки разделения воздуха.

Итак, упрощенные методы анализа достаточно корректно отражают процесс разделения воздуха в мембранах с полыми волокнами. Методики расчета сепарации бинарной смеси приемлемы также для прогнозирования параметров мембранного обогащения концентрата ( $N_2-Ne-He$ ).

Одноступенчатые баромембранные установки, использующие располагаемый (технологический) перепад давлений, уступают конденсационным системам обогащения неонгелиевой смеси по степени



a



b

**Рис. 13. Схемы ступенчатых мембранных установок:**

a – с рециркуляцией пермеатного потока второй ступени; б – с рециркуляцией остаточного потока второй ступени

извлечения и не всегда обеспечивают приемлемый уровень концентрации примесей. Каскадные мембранные установки с рециркуляцией могут конкурировать с дефлегматорами, а на объектах с ограниченной выдачей жидких криопродуктов таким мембранным системам практически нет альтернативы [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N o 11 e t J. A. // Histoire de l'Academie Royale des Sciences, Année MDCCXLVIII (1752). – P. 57–104.
2. В н е д р е н и е промышленных газоразделительных установок в различных областях промышленности / Б.А. Скородумов, О.Г. Талакин, В.Г. Дашко, С.В. Почечуев. // Тез. докл. XI Всеросс. науч. конф. “МЕМБРАНЫ-2010”. – Москва, 4-8 октября 2010 г. // – С. 83.

3. Х в а н г С. -Т., К а м м е р м а й е р К. Мембранные процессы разделения. – М.: Мир, 1981. – 464 с.
4. В а к е г R. W. Future directions of membrane gas separation technology // *End. Eng. Chem. Res.* – 2002. – No. 41. – P. 1393–1411.
5. И н т е р н е т-материалы фирмы “Грасис” (Москва, Россия)  
<http://www.grasys.ru>
6. Д ы т н е р с к и й Ю. И. Баромембранные процессы. – М.: Химия, 1986.
7. Г о л о в к о Г. А. Установки для производства инертных газов. – Л.: Машиностроение. Л.О., 1974. – 383 с.
8. Д ы т н е р с к и й Ю. И., Б р ы к о в В. П., К а г р а м а н о в Г. Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
9. Н о g s e t t E. J., М а z u r W. H. Estimate membrane system area / *Hydrocarbon Processing.* – No. 9(A). – P. 52–54.
10. Р а з р а б о т к а программы расчета мембранного процесса разделения многокомпонентных смесей и аналитические исследования процесса концентрирования водорода. Отчет / ОАО “Криогенмаш”; Руководитель работы Талакин О.Г.; Отв. испол. Н.Л. Докучаев. – Инв. № 4152. – Балашиха, 2005.
11. Б о н д а р е н к о В. Л., С и м о н е н к о Ю. М. Криогенные технологии извлечения редких газов. – Одесса: ПО “Издательский центр”, 2009. – 232 с.
12. Б о н д а р е н к о В. Л., В и г у р ж и н с к а я С. Ю. Оптимизация системы предварительной очистки неон-гелиевой смеси // *Холодильная техника и технология.* – 1999. – Вып. 63. – С. 86–91.
13. Т е х н и к о-экономическое обоснование степени предварительной очистки Ne-He-смеси / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // *Технические газы.* – 2001. – № 1; 2. – С. 20–23.
14. У с т р о й с т в о для концентрирования неона в газовых смесях, содержащих неон / И.Ф. Кузьменко, В.А. Горохов, О.Г. Талакин / Положительное решение от 10.08.2011 по заявке на изобретение № 2009123143/05 от 18.06.2009.
15. О б о г а щ е н и е неонгелиевой смеси. Мембраны или дефлегматор? / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Сб. тез. докл. 7-й Межд. науч.-техн. конф. “Сучасні проблеми холодильної техніки і технології”. – Одеса: ОДАХ. – 2011. – Ч. 2. – С. 88–91.

Статья поступила в редакцию 27.06.2012