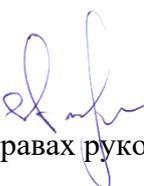


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»**

  
На правах рукописи

**Атласкин Артем Анатольевич**

**Разделение газовых смесей в мембранном каскаде типа  
«Непрерывная мембранная колонна»**

Специальность 05.17.18 Мембраны и мембранная технология  
(технические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
профессор, доктор технических наук  
Воротынцев И.В.

Москва – 2020

## Оглавление

Введение.....	5
1. Обзор литературных источников.....	12
1.1. Двух- и трехстадийные мембранные аппараты для газоразделения.....	12
1.1.1. Выделение водорода .....	12
1.1.2. Разделение воздуха .....	14
1.1.3. Выделение кислорода из воздуха .....	15
1.1.4. Выделение азота из воздуха .....	18
1.1.5. Выделение диоксида углерода из дымогарных газов.....	21
1.1.6. Переработка природного газа .....	38
1.1.6.1. Удаление кислых газов .....	38
1.1.6.2. Удаление углеводородов $C_{3+}$ .....	49
1.1.6.3. Осушение газа .....	54
1.1.6.4. Выделение гелия из природного газа .....	58
1.1.6.5. Удаление азота.....	64
1.2. Модифицированные многостадийные мембранные аппараты.....	72
1.2.1. Непрерывная мембранная колонна .....	72
1.2.2. Мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна» .....	77
1.3. Многомодульные мембранные аппараты для газоразделения .....	82
1.3.1. Разделение воздуха .....	82
1.3.2. Разделение олефинов и парафинов.....	86
1.3.3. Разделение изотопов бора .....	91
2. Методы и подходы .....	96
2.1. Изучение функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы и оценка эффективности в задачах глубокой очистки газов .....	96

2.2. Оценка эффективности выделения диоксида углерода в мембранном каскаде типа «непрерывная мембранная колонна» .....	101
2.3. Определение динамики установления стационарного состояния в двух- и трехмодульной конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы .....	106
2.4. Анализ эффективности разделения газовых смесей в двух- и трехмодульной конфигурациях мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами из секции извлечения и секции обогащения	108
3. Математическая модель.....	115
3.1. Газоразделение смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с поперечным током.....	115
3.2. Предельные случаи идеального вытеснения и полного перемешивания при газоразделении смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с поперечным током .....	118
3.3. Газоразделение смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с противотоком .....	119
3.4. Предельные случаи идеального вытеснения и полного перемешивания при газоразделении смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с противотоком .....	122
4. Результаты и обсуждение .....	124
4.1. Изучение функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы.....	124
4.2. Определение зависимости эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде от его производительности в задачах глубокой очистки газов на примере разделения модельных разбавленных газовых смесей. ....	129
4.3. Оценка эффективности выделения диоксида углерода в мембранном каскаде типа «непрерывная мембранная колонна» .....	134
4.3.1. Анализ функционирования секции извлечения .....	135
4.3.2. Анализ работы секции обогащения.....	138

4.3.3. Оценка эффективности трехмодульной конфигурации колонны для случая извлечения диоксида углерода из топочных газов ТЭЦ.....	142
4.4. Определение динамики установления стационарного состояния в двух- и трехмодульной конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы .....	145
4.4.1. Трехмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» .....	145
4.4.2. Двухмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» .....	149
4.5. Определение влияния проведения процесса разделения в нестационарных условиях на эффективность разделения газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» .....	154
4.5.1. Оценка эффективности разделения газовой смеси в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при реализации импульсного отбора из секции обогащения.....	154
4.5.2. Оценка эффективности разделения газовой смеси в трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при реализации импульсного отбора из секции извлечения.....	159
5. Расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ	162
5.1. Влияние селективности используемой мембраны на содержание диоксида углерода в продуктивном и отводимом потоках.....	163
5.2. Влияние площади мембраны мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» на характеристики процесса .....	165
5.3. Техничко-экономический расчет мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.....	169
Заключение.....	172
Публикации по теме диссертации .....	174
Список литературы.....	177

## Введение

### Актуальность проблемы

В настоящее время в области разделения и очистки газов интенсивно развиваются новые и оптимизируются существующие технологии [1–3]. Одной из причин является ухудшение экологической ситуации из-за высокой техногенной нагрузки на окружающую среду. Поэтому новые технологические решения должны удовлетворять растущим требованиям экологических стандартов, а не только быть направленными на повышение эффективности и производительности для обеспечения большего экономического эффекта. В существующем экологическом и экономическом контексте, создание новых химических производств, в которых ключевое место занимают методы очистки и разделения газов, возможности мембранного газоразделения становятся все более востребованными. Движущей силой мембранного процесса разделения является градиент химического потенциала, который в случае газоразделения выражается через градиент парциальных давлений. Метод мембранного газоразделения характеризуется отсутствием фазовых переходов, а также относительной простотой масштабируемости процесса по сравнению с традиционными физико-химическими методами разделения – сорбции, дистилляции и кристаллизации. В связи с этим активно ведутся работы по разработке мембранных материалов и аппаратов для различных применений, например, очистка природного газа от примесей кислых газов, выделения гелия из природного газа и биогаза [4–7]. Кроме того, метод мембранного газоразделения применяется как составляющая совмещенных или гибридных процессов, с целью интенсификации традиционных методов разделения, о которых упоминалось выше [8–17].

Одним из важных применений метода мембранного газоразделения является глубокая очистка газов. Где он используется в качестве замены традиционных энергоемких дистилляционных процессов. Например, в микроэлектронике актуальной задачей является очистка газа от примеси воды до уровня  $1 \cdot 10^{-4}$  –  $1 \cdot 10^{-6}$  об.% и ниже [18], при этом содержание других лимитирующих примесей должно находиться на таком же уровне [19,20]. Для достижения такой низкой концентрации примеси требуется обеспечение существенно больших степеней очистки по сравнению с реализуемыми в настоящее время. Глубокая очистка может быть осуществлена путем применения многостадийных мембранных каскадов [21–27] за счет увеличения числа разделительных ступеней. Например, многоступенчатые мембранные каскады с рециркуляцией применяют для удаления примесей из гексафторида урана [21]. Такие каскады являются частью газодиффузионных установок и имеют от 60 до 80 ступеней. Также,

многостадийные мембранные каскады были предложены для проведения глубокой очистки выбросных газов из атомных электростанций от радиоактивных изотопов криптона и ксенона [28]. Однако капитальные затраты и высокая энергоемкость процесса, связанные с необходимостью сжатия газового потока на каждой последующей ступени, часто делают такой подход экономически невыгодным. Сложность конструкций оборудования, большое количество точек смешения потоков и наличие «мертвых зон» внутри устройства являются потенциальными источниками загрязнения целевого компонента.

Принципиальной задачей, для решения которой может быть применен метод мембранного газоразделения, является выделение диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (теплоэлектростанция) в рамках стратегии CCS («Carbon Capture and Storage» - улавливание и хранение углерода), идеология которой заключается в процессе выделения  $\text{CO}_2$  из газовых выбросов, транспортировке и долгосрочном захоронении в геологических формациях или получении других продуктов, например карбамата или метанола. Реализация этой стратегии предполагает улавливание диоксида углерода непосредственно в местах его производства – в технологической схеме ТЭЦ. Традиционно применяемым подходом к выделению диоксида углерода является химическая абсорбция с использованием водных растворов аминоспиртов [29]. Однако, несмотря на то, что этот подход продемонстрировал свою эффективность и находит применение в процессах выделения диоксида углерода из газовых систем с низким содержанием целевого компонента [30], эта технология характеризуется рядом существенных недостатков [31], включая высокие энергозатраты на проведение процесса, коррозию трубопроводов и оборудования, высокие инвестиционные затраты, потерю сорбирующего раствора из-за его деградации, а также потенциальные экологические угрозы. Отмечалось, что для улавливания 90 %  $\text{CO}_2$  в дымовых газах, потребуется около 30 % энергии, производимой станцией, что формирует стоимость тонны  $\text{CO}_2$  вплоть до 100 \$ и приводит к существенному удорожанию электроэнергии на 50 – 90 % [32,33]. По результатам математического моделирования выделения  $\text{CO}_2$  мембранными методами и проведения технико-экономического обоснования такого подхода, была продемонстрирована перспективность разработки и оптимизации технологий на основе мембранного газоразделения [34–37].

В качестве альтернативного решения обозначенных выше проблем может быть рассмотрен мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» [38–43], разработанный на основе концепции непрерывной мембранной колонны [44,45], предложенной С.-Т. Хвангом в 1980 году. Такой разделительный аппарат конструктивно повторяет устройство дистилляционных колонн. Разделение реализуется в нем за счет создания двух противоточных

контуров, где в одном из них происходит постоянное обеднение газовой смеси, а в другой – обогащение легкопроникающей примесью. Разделение осуществляется в отсутствии фазовых переходов, не требует сообщения или отведения тепла и может быть проведено при комнатной температуре.

Настоящая работа посвящена изучению работы мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна», применительно к задачам глубокой очистки газов (в случае разбавленных смесей), а также при выделении диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (разделение газовой смеси с сопоставимыми концентрациями компонентов) с целью установления ключевых зависимостей для определения эффективности разделения и производительности каскада, с целью определения предельных разделительных возможностей при конкретном наборе технологических параметров. В соответствии с этой целью в работе устанавливаются закономерности функционирования различных схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы, и оценивается возможность интенсификации разделения газовых смесей при проведении процесса в нестационарных условиях. В ходе экспериментального изучения мембранного каскада в задачах глубокой очистки газа и выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ, т.е. на примере решения принципиально разных задач, была выполнена верификация разработанной математической модели массообмена в мембранном каскаде. На основании разработанной математической модели был выполнен расчет промышленной технологической схемы газоразделительного аппарата на базе трехмодульного мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна», и выполнена ее оптимизация по ряду ключевых параметров (селективность мембраны, ее площадь в секциях извлечения и обогащения, соотношение между степенью выделения, чистотой выделяемого продукта и его остаточным содержанием в отводимом потоке) для задач выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

#### Цель работы

Изучить функционирование мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для глубокой очистки газов (в случае разделения разбавленных газовых смесей) и выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (при разделении смеси с сопоставимыми концентрациями компонентов) с целью выявления зависимостей типа эффективность разделения – производительность аппарата, определения предельных разделительных возможностей и диапазонов технологических параметров доступных для оптимизации.

В соответствии с целью необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать математическую модель массообмена в мембранном каскаде типа непрерывная мембранная колонна описывающую изменение состава разделяемой газовой системы в зависимости от газотранспортных характеристик мембраны (проницаемость, селективность) и технологических параметров процесса (перепад давления, доля отбора) и адекватную как для случая разбавленных газовых смесей так для случая разделения газовых смесей с сопоставимыми концентрациями компонентов. Провести экспериментальную верификацию этой модели.

2. Экспериментально определить закономерности функционирования различных технологических схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимах работы.

3. Выполнить экспериментальное определение зависимости эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде от его производительности в задачах глубокой очистки газов на примере разделения модельных разбавленных газовых смесей.

4. Провести анализ работы секций извлечения и обогащения мембранного каскада, определить зависимость эффективности разделения газовой смеси от производительности каскада и выявить предельные возможности этого каскада в задаче выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

5. Экспериментально оценить возможность интенсификации разделения газовых смесей при проведении процесса в нестационарных условиях работы: импульсный отбор труднопроникающего компонента из секции извлечения и импульсный отбор легкопроникающего компонента из секции обогащения каскада.

6. На основе разработанной математической модели массообмена и полученных экспериментальных данных рассчитать и оптимизировать промышленную технологическую схему мембранного каскада для задачи выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

#### Научная новизна

Впервые разработана математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» описывающая изменение состава газовой смеси в зависимости от газотранспортных характеристик мембраны (проницаемость, селективность) и параметров процесса (перепад давления, доля отбора) и адекватная задачам расчета разделения как разбавленных газовых смесей, так и смесей с сопоставимыми концентрациями компонентов.

Проведено экспериментальное определение закономерностей функционирования различных технологических схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимах работы.

Экспериментально определено влияние селективности используемой газоразделительной мембраны на эффективность глубокой очистки труднопроникающего компонента.

Впервые выполнено экспериментальное сравнение эффективности глубокой очистки труднопроникающего компонента двух конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» с непрерывной мембранной колонной, предложенной С.-Т. Хвангом.

На основе экспериментальных данных, выполнен анализ работы секций извлечения и обогащения трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в ходе выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ и определены предельные разделительные возможности мембранного каскада в виде зависимости: чистота выделяемого  $\text{CO}_2$  – производительность при различных перепадах давления.

Произведен расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Определены диапазоны технологических параметров процесса доступных для оптимизации и выполнен анализ их влияния на чистоту и степень выделения продукта. Выполнена оптимизация технологической схемы и проведено технико-экономическое обоснование целесообразности ее применения.

#### Положения выносимые на защиту

1. Применение двух- и трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для задач глубокой очистки труднопроникающего компонента от легкопроникающей примеси ( $\leq 2$  об.%).

2. Трехмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» может быть использована для выделения легкопроникающего компонента ( $\geq 90$  об.%) из газовых смесей со сравнимыми концентрациями компонентов.

3. Разработанная математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» позволяет производить расчет мембранного каскада, а результаты расчета демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментальными данными как в случае разделения разбавленных газовых смесей, так и в случае разделения смесей с сравнимыми концентрациями.

4. Реализация процесса в нестационарных условиях, при выполнении импульсного отбора из секции извлечения в ходе разделения разбавленной смеси обеспечивает повышенную эффективность в сравнении с проведением процесса разделения в стационарных условиях (непрерывный отбор) в условиях одинаковой производительности.

5. Технологическая промышленная схема на базе трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» является перспективной для задач выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ

#### Практическая значимость работы

Результаты работы имеют ценность для разработки новых и оптимизации существующих мембранных газоразделительных аппаратов, применяемых как в сфере глубокой очистки труднопроникающих компонентов, так и при решении задач концентрирования легкопроникающих компонентов газовых смесей. Экспериментально полученные зависимости демонстрируют особенности проведения газоразделительного процесса. Разработанная, экспериментально верифицированная на примере двух принципиально разных задач, математическая модель массообмена позволяет производить расчет технологических схем мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» с учетом масштабирования до промышленного уровня. Предложенная в работе схема мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» перспективна для глубокой очистки газов вплоть до остаточного содержания примесного компонента на уровне  $5 \cdot 10^{-6}$  об.%. в задачах малотоннажных производств высокочистых реагентов. Кроме того, предложенная в работе технологическая схема мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» продемонстрировала свою перспективность в выделении диоксида углерода и обеспечивает чистоту продукта  $> 97$  мол.% при степени выделения  $> 93$  %.

Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований; воспроизводимостью результатов; системным подходом к анализу работ в области процессов и аппаратов химической технологии и мембранного газоразделения и применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании и обосновании целей и задач, выборе методов исследования, проведения анализа и обработке полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в проектировании и монтаже экспериментальной установки, проведении экспериментальной работы, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, разработке математической модели, формулировании выводов и положений и подготовке публикаций.

Апробация работы: основные результаты работы были представлены на 7й международной научной конференции европейских молодых инженеров (апрель 2018, Варшава,

Польша), международной научной конференции «Network Young Membrains Meeting» (июль 2018, Валенсия, Испания), международной научной конференции Euromembrane 2018 (июль 2018, Валенсия, Испания), 6й международной научной конференции по первапорации, паропроницаемости, газоразделению и мембранной дистилляции (май 2019, Торунь, Польша).

Публикации: основное содержание диссертации опубликовано в 15 научных работах, среди которых 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК Российской Федерации, 2 статьи в международных журналах, индексируемых в аналитических системах цитирования Web of Science и Scopus, и 11 тезисов докладов российских и международных научных конференций.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций по теме диссертационной работы и списка литературы, содержащего 129 наименований. Основное содержание работы изложено на 186 страницах машинописного текста и содержит 92 рисунка и 24 таблицы.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008, № 0728-2020-0008), а также грантов РНФ (№ 17-79-10464, 18-19-00453) и РФФИ (16-38-60174 мол\_а\_дк). Автор выражает благодарность Центру цифровой трансформации Российского химико-технологического университета им Д.И. Менделеева за предоставленный доступ к ПО Aspen™ Plus, Aspen™ Properties. Автор выражает глубокую признательность Воротынцеву И.В., Трубянову М.М., Кириллову Ю.П., Кириллову С.Ю., Воротынцеву А.В., Петухову А.Н., Дроздову П.Н., Воротынцеву В.М. и сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ за содействие при выполнении работы.

## 1. Обзор литературных источников

### 1.1. Двух- и трехстадийные мембранные аппараты для газоразделения

#### 1.1.1. Выделение водорода

Одной из областей промышленного применения многостадийных мембранных аппаратов является выделение водорода. Несмотря на то, что ещё в 1950 г. Уэллер и Штайнер [46] показали возможность применения полимерных материалов в качестве газоразделительных мембран в процессах выделения водорода из остаточного газа, первые коммерческие решения для выделения водорода появились лишь спустя 20 лет. А в 1980 г компания Permea Inc (в составе AirProducts) представила мембранную систему для выделения водорода на основе полуволоконных газоразделительных мембран Prism [47], зарегистрированная, в настоящее время, под торговой маркой Advanced Prism™. Технологические решения на основе этих мембранных модулей применяются для выделения водорода из газовых потоков после каталитического крекинга, содержащих от 10 до 30 % водорода. При этом в одностадийной конфигурации аппарата возможно выделять водород в интервале от 70 до 90 %, в то время как двухстадийная конфигурация аппарата обеспечивает увеличение концентрации водорода до 98 %.

В работе [48] осуществлено моделирование двухстадийного мембранного аппарата для выделения водорода из отходящих газов на нефтеперерабатывающих заводах. Основной целью этой работы являлся подбор технологических параметров процесса (давление питающей смеси, температура, площадь мембраны), обеспечивающих достижение оптимального соотношения между чистотой и степенью выделения водорода и капитальными и операционными затратами. В работе была рассмотрена двухстадийная конфигурация аппарата, схематично представленная на Рисунке 1.

Питающая смесь  $F_0$  компримируется до рабочего давления ( $p^H$ ) и температуры ( $T_{MS}$ ) в компрессоре C1 и теплообменнике HEX1 соответственно. Затем,  $F_0$  опционально смешивается (точка M1) с долей ретентата ( $RR_{MS1}$ ) из первого мембранного модуля MS1 и/или с долей ретентата ( $RR_{MS2\_MS1}$ ) из второго мембранного модуля MS2. Затем, общий поток поступает в первый мембранный модуль (MS1), где происходит разделение на два потока: пермеат, обогащенный водородом и ретентат, обедненный водородом. Полость низкого давления модуля предусматривает возможность работы под вакуумом, увеличивая градиент давления через

мембрану. Вакуум в подмембранном пространстве создается с помощью вакуумного насоса VP1. Поток перемета ( $P_{MS1}$ ) из первого мембранного модуля, выходящий из вакуумного насоса охлаждается в теплообменнике HEX3 затем сжимается до необходимого давления с помощью компрессора C2 и нагревается в HEX3 до необходимой температуры  $T_{ms2}$ . Этот поток так же опционально смешивается с потоком ретентата ( $RR_{MS2}$ ) второго мембранного модуля. Полученный, в результате смешения, поток поступает во второй мембранный модуль MS2, где он разделяется на потоки пермеата (содержащий до 95 % водорода) и ретентата.

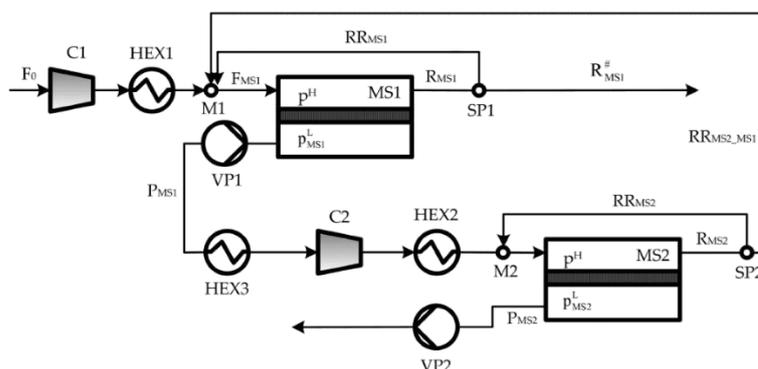


Рисунок 1. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для выделения водорода.

Достижение высокой движущей силы для проникновения компонентов в мембранном модуле, зависит от многих факторов, таких как материал и площадь мембраны, уровень вакуумирования и сжатия смеси, технические характеристики аппарата. Высокое отношение давлений обеспечивает сохранение эффективности разделения при сокращении общей площади используемых мембран. Исходя из вышесказанного становится очевидна необходимость многопараметрической оптимизации технологической схемы. В этой работе оптимизация двухстадийного аппарата для выделения водорода проведена с учетом трех вариантов создания движущей силы (разности давления): компримирование питающей смеси без вакуумирования подмембранного пространства; вакуумирование подмембранного пространства, без сжатия питающей смеси; компримирование питающей смеси и вакуумирование подмембранного пространства. Моделирование процесса было выполнено при разделении четырехкомпонентной газовой смеси  $N_2/H_2/CO/CO_2$  в соотношении 62/18/16/4 % на мембране с проницаемостью водорода 85.7 GPU и селективностью для систем  $H_2$ /компонент смеси равной 3.4, 38.5 и 70.4 для  $CO_2$ , CO и  $N_2$  соответственно. Давление питающей смеси варьировали от 0.6 до 0.76 МПа при постоянном давлении в подмембранном пространстве обоих мембранных модулей равном 0.02 МПа. Общая площадь мембран изменялась от 5436.7 до 5701.7  $m^2$ , при этом бо́льшая площадь соответствует меньшему давлению питающей смеси.

В ходе работы оценивалось влияние технологических параметров процесса на операционные затраты. Было показано, что затраты на проведение процесса растут по мере увеличения чистоты выделяемого  $H_2$  (в диапазоне от 90 до 95 моль.%). При увеличении содержания водорода от 90 до 91% удорожание составило  $3.74 \times 10^{-2}$  млн. \$, в то время как увеличение содержания водорода от 94 до 95 % приводит к удорожанию процесса на  $1.73 \times 10^{-1}$  млн. \$. Для объяснения такой зависимости авторы определили влияние содержания водорода в отбираемом потоке на необходимое рабочее давления питающей смеси и показали, что рост содержания целевого компонента достигается за счет увеличения давления питающей смеси, что и приводит к увеличению операционных затрат за счет увеличения нагрузки на вакуумно-компрессорное оборудование. Касательно площади мембран, авторами была установлена следующие зависимости. Анализируя вклад каждой ступени аппарата, было определено, что для первой ступени требуемая площадь мембраны снижается (от  $\sim 5050$  до  $\sim 4950$  м<sup>2</sup>) при увеличении содержания водорода от 90 до 93 %, но для дальнейшего увеличения концентрации целевого компонента необходимо увеличение площади мембраны до  $\sim 5150$  м<sup>2</sup>. При этом для второй ступени аппарата требуемая площадь мембраны снижается во всем рассмотренном диапазоне концентрации водорода. Кроме того, авторы определили вклад каждого электроприбора в общую стоимость проведения процесса. Таким образом компрессор С1 характеризуется наибольшим потреблением электроэнергии, но при этом, нагрузка на этот компрессор изменяется незначительно с увеличением содержания водорода до 95%, однако электропотребление компрессора С2 и вакуумного насоса VP1 характеризуется экспоненциальной зависимостью от содержания водорода в отбираемом газовом потоке.

По итогу этого исследования авторы делают вывод о том, что экономически более выгодно увеличивать общее электропотребление (для осуществления разделения при более высоких значениях рабочего давления), чем увеличивать общую площадь мембраны. Однако, было отмечено, что для достижения высокого уровня содержания водорода (95 %) и сохранении степени выделения равной 90 % необходимо увеличение как электропотребления на компримирование и вакуумирование, так и общей площади мембран.

### 1.1.2. Разделение воздуха

Ещё одним примером успешного применения технологии мембранного газоразделения является производство азота из воздуха или, наоборот, обогащение воздуха кислородом [49–52]. Проектирование аппарата зависит от цели процесса разделения. Например, при производстве азота целью является удаление большего количества кислорода из подаваемого воздуха. Так как

любая мембрана характеризуется ограниченной селективностью, то наряду с  $O_2$ ,  $N_2$  так же проникает в подмембранное пространство. Следовательно, для достижения большей чистоты азота, необходимо создавать большой поток пермеата, то есть увеличивать долю отбора. Для обеспечения таких условий процесса требуется увеличение площади мембраны. Несмотря на то, что в таком случае состав потока пермеата не имеет значения, увеличение значения доли отбора приводит к росту концентрации азота в потоке пермеата, что приводит к потере целевого продукта и снижению степени выделения. Таким образом, для достижения высокой чистоты извлекаемого азота необходимо увеличивать площадь мембраны и проводить процесс при низкой степени выделения.

С другой стороны, для производства воздуха, обогащенного кислородом, важно содержание  $O_2$  в пермеате. Для этого, необходимо снижать долю питающего потока, проникающего в подмембранное пространство, то есть уменьшать долю отбора. Так как в этом случае пермеат является потоком, отбираемым в качестве продукта, то невысокое значение доли отбора приводит к низкой степени выделения кислорода, и потерю большей его части в ретентате. В любом из этих рассмотренных случаев необходима модернизация разделительного процесса для снижения потери целевых компонентов и увеличения степени выделения продукта.

### 1.1.3. Выделение кислорода из воздуха

Применение мембранных аппаратов для разделения воздуха было предложено ещё в конце 19 века, о чем свидетельствуют патенты. Использование обогащенного кислородом воздуха целесообразно для широкого спектра процессов горения, а также для медицинских целей. В процессах горения обогащенный кислородом воздух обеспечивает увеличение термического КПД печей, увеличение теплопроводности печей и снижение расхода топлива [53–56]. В работе [57] была проведена оценка различных конфигураций мембранных аппаратов для обогащения воздуха кислородом с целью определения оптимальных условий процесса и конфигурации аппаратов.

Авторы работы [57] рассмотрели 6 конфигураций мембранных аппаратов: два одностадийных аппарата, два двухмодульных аппарата с последовательным соединением и два двухстадийных аппарата с каскадной организацией потоков. Каждый аппарат в своей паре отличался выбранным потоком для рециркуляции (поток пермеата или ретентата). Схематичное изображение всех рассмотренных аппаратов приведено на рисунке 2.

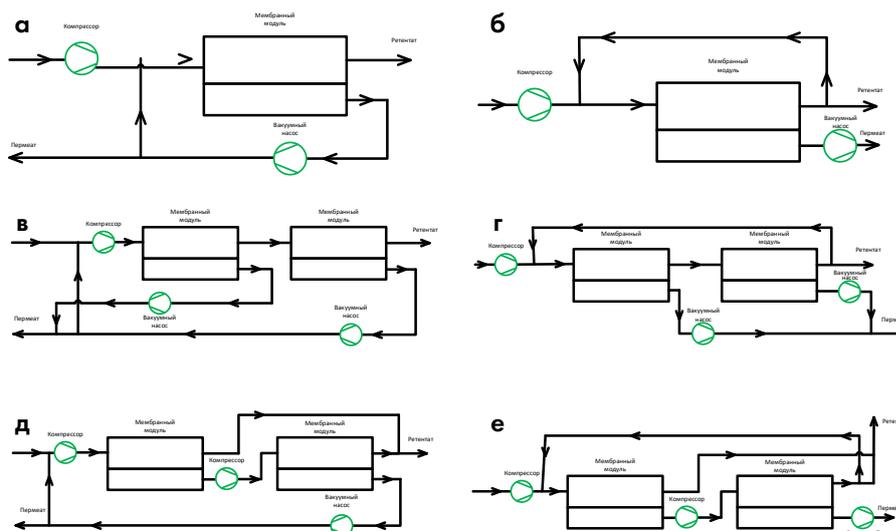


Рисунок 2. Принципиальные схемы мембранных аппаратов для обогащения воздуха кислородом: (а) одностадийный аппарат с рециклом потока пермеата; (б) одностадийный аппарат с рециклом потока ретентата; (в) двухмодульный аппарат с последовательным подключением с рециклом потока пермеата; (г) двухмодульный аппарат с последовательным подключением с рециклом потока ретентата; (д) двухстадийный аппарат с каскадной организацией потоков с рециклом пермеата; (е) двухстадийный аппарат с каскадной организацией потоков с рециклом ретентата.

В рамках исследования авторы провели моделирование процесса и выполнили экономическую оценку работы мембранных установок, осуществляющих концентрирование кислорода с 20.9 %, содержащегося в воздухе, до, по крайней мере, 30 %. Базовая производительность аппарата была принята равной 10 т/день эквивалентного чистого кислорода ( $EPO_2$ ). Величина  $EPO_2$  определялась как количество чистого  $O_2$ , необходимое для смешивания с воздухом, для получения обогащенного кислородом воздуха в количестве  $E$  моль с определенной концентрацией  $O_2$ , выраженной в виде мольной доли  $O_2$  ( $y$ ). Такой подход к оценке мембранных аппаратов обоснован возможностью сравнения с традиционно-применяемыми процессами для разделения воздуха. Величины  $EPO_2$ ,  $E$  и  $y$  связаны выражением (1):

$$EPO_2 / E = (y - 0.209) / 0.791 \quad (1)$$

В качестве мембраны были предложены мембраны на базе силиконового каучука, поли(фениленоксида) и триацетата целлюлозы с проницаемостями по кислороду 604, 16.8 и 1 Баррер и селективностями  $O_2/N_2$  2.15, 4.41, 5.88 соответственно [58,59]. Входные параметры проведения процесса, необходимые для моделирования, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры процесса.

Параметр	Величина
Поток пермеата	10 т/д $EPO_2$
Состав питающего потока	$N_2/O_2 = 79.1/20.9 \%$
Состав потока пермеата	от 30 % $O_2$
Толщина мембраны,	0.1 мкм
Давление питающего потока	1.07 атм
Отношение давлений через мембрану	4 – 10

В ходе исследования [57] авторы проводили оценку взаимного влияния параметров процесса. Было определено влияние доли отбора на эффективность концентрирования кислорода, необходимую площадь мембраны и энергозатраты на проведение процесса; влияние отношения давлений через мембрану на стоимость продукта. В результате моделирования процесса авторами был сделан вывод о том, что оптимальной конфигурацией аппарата для решения поставленной задачи является одностадийный мембранный аппарат с рециклом потока пермеата. Таким образом, на его примере было продемонстрировано характер обозначенных выше зависимостей. Оценивая влияние параметров процесса на содержание кислорода в потоке пермеата было обнаружено, что концентрация  $O_2$  увеличивается при уменьшении доли отбора и увеличении доли потока рецикла. При этом с ростом доли потока пермеата, отбираемой на рецикл происходит увеличение энергозатрат и требуемой площади мембраны. Кроме того, было обнаружено, что площадь мембраны и энергопотребление достигают минимальных значений при значениях доли отбора в диапазоне от 0.1 до 0.5.

Полученные авторами зависимости можно объяснить следующим образом. При низких значениях доли отбора содержание  $O_2$  в пермеате ( $y$ ) высока, но величина потока пермеата при этом мала, так как только малая доля питающего потока проникает через мембрану. При доле отбора близкой к 0  $y$  достигает максимального значения для полимера с ограниченной селективностью и для заданного отношения давлений через мембрану, при этом величина питающего потока стремится к бесконечности (теоретически). С другой стороны, при высоких значениях фазовой фракции достигается высокое значение потока пермеата, но, при этом, концентрация кислорода снижается до значения близкого к питающему потоку, т.е.  $y = 0.209$ . При таком значении  $y$  отношение  $EPO_2 / E$  обращается в 0.

Следовательно, для требуемого значения  $EPO_2$ , которое зависит как от обогащения кислородом ( $y$ ), так и от величины потока пермеата, требуемое значение питающего потока является максимальным (теоретически бесконечная величина) при предельных значениях доли отбора (0 и 1) и проходит через минимум при промежуточных значениях этой величины.

Соответственно, площадь мембраны и энергопотребление также проходят через минимум при увеличении доли отбора от 0 до 1. Себестоимость производства  $EP\text{O}_2$ , которая зависит как от площади мембраны, так и от энергопотребления, также проходит через минимум по мере увеличения доли отбора. Себестоимость увеличивается с ростом доли потока на рециркуляцию, а минимальное значение достигается при отсутствии потока рецикла.

Сравнение различных конфигураций аппаратов по себестоимости эквивалентного чистого кислорода показывает, что минимальная стоимость производства достигается при использовании конфигураций, а, б и г (одностадийные аппараты с рециклом пермеата и ретентата и двухмодульный аппарат с последовательным подключением с рециклом потока ретентата), максимальную же стоимость производства продемонстрировала конфигурация д - двухстадийный аппарат с каскадной организацией потоков с рециклом пермеата. При этом в работе [57] не проводится сравнение этих конфигураций по максимально достижимому концентрированию кислорода. Очевидно, что двухстадийные аппараты с каскадной организацией потоков превосходят прочие рассматриваемые конфигурации по этому параметру, так как на вторую ступень аппарата поступает поток газа, обогащенный кислородом. За счет этого на второй ступени аппарата обеспечивается увеличение движущей силы процесса разделения, так как разность парциальных давлений кислорода становится выше.

#### 1.1.4. Выделение азота из воздуха

В 1990 г для выделения азота из воздуха был предложен двухмодульный мембранный аппарат с последовательным соединением мембранных модулей через линии ретентата [60]. Принципиальная схема этого аппарата представлена на рисунке 3.

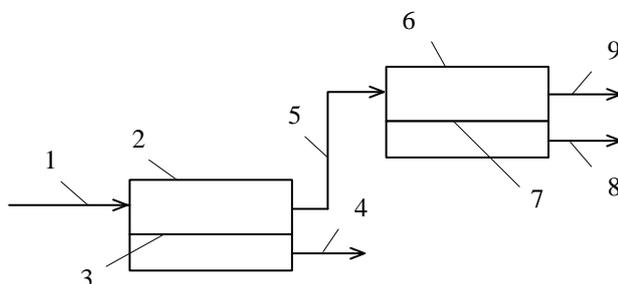


Рисунок 3. Принципиальная схема двухмодульного мембранного аппарата с последовательным соединением мембранных модулей для выделения азота из воздуха

Такая конфигурация мембранного аппарата была предложена для получения чистого азота из воздуха (содержание  $\text{O}_2 \leq 0.1\%$ ). Такое разделение воздуха достигается за счет

применения двух последовательно соединенных мембранных газоразделительных модулей. Для достижения заявленной чистоты азота предполагается использование полуволоконных мембранных модулей. В такой конфигурации аппарата предварительно сжатый воздух подается в качестве питающей смеси первого мембранного модуля. В ходе разделения в этом модуле поток воздуха обедняется легкопроникающими компонентами (кислород, диоксид углерода, водяной пар). Поток ретентата первого модуля, обогащенный труднопроникающим компонентом – азотом, направляется во второй мембранный модуль, где происходит удаление остатков легкопроникающих компонентов.

Исходя из описания изобретения приведенного в этом патенте [60], для достижения заявленной чистоты конечного продукта следует использовать мембрану с селективностями для пар  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/N_2$  и  $H_2O/N_2$  не менее 4, 20 и 50 соответственно. При использовании полуволоконных мембранных модулей с габаритными размерами 101.6x914.4 мм был достигнут поток величиной чистого азота (с содержанием  $O_2$  менее 0.02 %)  $\sim 0.28 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$  при давлении питающей смеси 0.83 МПа. В рамках исследования предельных возможностей предложенного аппарата авторы провели оценку эффективности очистки азота в диапазоне производительностей (по потоку азота) от  $\sim 0.28$  до  $\sim 1.42 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ , а также сравнили с другими конфигурациями, а именно с параллельно соединенными полуволоконными мембранными модулями, и двумя модулями работающими по отдельности. Было показано, что при использовании предложенной авторами конфигурации аппарата - двухмодульный мембранный аппарат с последовательным соединением мембранных модулей, достигается увеличение производительности во всем рассмотренном диапазоне при сохранении чистоты выделяемого азота. Таким образом при содержании примеси кислорода  $\leq 0.02 \%$  максимальная производительность аппарата составила  $0.4 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ , при этом аппарат с параллельным соединением мембранных модулей обеспечивает более низкую производительность.

В патенте [61] предложена многоступенчатая мембранная система, в которой поток пермеата второй ступени подается в подмембранное пространство первого модуля, организуя тем самым противоточный режим работы аппарата. Такая конфигурация является весьма выгодной для получения потока труднопроникающего компонента высокой чистоты, поскольку снижаются как капитальные, так и операционные затраты за счет отсутствия необходимости компрессии потоков газа между ступенями аппарата.

В 1995 г для выделения азота из воздуха был предложен двухмодульный мембранный аппарат с последовательным соединением мембранных модулей, работающий в режиме противотока [61]. Принципиальная схема этой конфигурации представлена на рисунке 4.

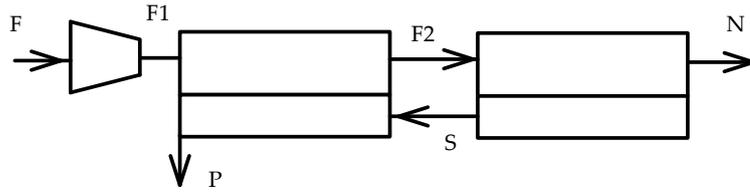


Рисунок 4. Принципиальная схема двухмодульного мембранного аппарата с последовательным соединением мембранных модулей для выделения азота из воздуха.

Как отмечают авторы, в общем случае такой аппарат может функционировать с использованием двух ступеней и процесс разделения реализуется при соблюдении трех ключевых условий: (1) поток ретентата предыдущей ( $N$ ) ступени является питающим потоком для последующей ( $N+1$ ), (2) поток пермеата с последующей ступени ( $N+1$ ) аппарата поступает в подмембранное пространство предыдущей ( $N$ ), (3) поток ретентата последней ступени аппарата представляет собой концентрат труднопроникающего компонента – азота, а пермеат первой ступени аппарата обогащен легкопроникающими компонентами воздуха ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ )

В соответствии с вариативностью различных инженерных решений для предложенного аппарата поток труднопроникающего компонента ступени  $N$  может быть использован в качестве питающего потока для ступени  $N+1$  и / или  $N+2$  и т.д., учитывая, что на практике всегда имеет место падение давление в волокне, в следствии чего возникает небольшая разница давлений между полостями высокого давления модуля ступени  $N$  и любой последующей ступени. Поток пермеата стадии  $N$ , который поступает в подмембранное пространство модуля ступени  $N-1$  может быть так же использован для продувки подмембранного пространства модулей ступени  $N-2$  и т.д.

Авторы патента [61] утверждают, что предложенная ими конфигурация мембранного аппарата превосходит по своей эффективности разделения воздуха как одностадийный аппарат (с эквивалентной площадью мембраны), так и аппараты с таким же количеством ступеней соединенных последовательно или параллельно без рецикла потоков и без организации продувки. За счет сбора и гомогенизации потока пермеата ступени  $N+1$  и использования его в качестве продувочного газа для ступени  $N$  любые дефекты, такие как неидеальная схема потока или микротечи, например, в пучке волокон ступени  $N-1$ , будут иметь гораздо меньшее влияние на весь процесс, чем в случае параллельного соединения мембранных модулей, или в случае последовательного соединения, но без организации потоков рецикла или продувки.

В рамках изучения режимов работы предложенного аппарата [61] была проведена экспериментальная оценка на примере разделения воздуха при фиксированной

производительности равной  $100 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$  азота чистотой 98 %. Этот аппарат сравнивался с одностадийной конфигурацией (несколько мембранных модулей, соединенных параллельно для обеспечения эквивалентной площади мембран) и с двухстадийной системой с рециклом и без него. Предложенная система продемонстрировала превосходство по сравнению с одностадийным аппаратом и другими многоступенчатыми системами как с точки зрения энергопотребления, так и с точки зрения требуемой площади мембраны. Таким образом, двухстадийный аппарат без рецикла продемонстрировал меньшее энергопотребление, чем одностадийный аппарат, но требуемая площадь мембран оказалась выше (+3.5 % площади, -2.4 % энергопотребление), двухстадийный аппарат с рециклом требует меньшую площадь мембран и характеризуется меньшим энергопотреблением по сравнению с конфигурацией без рецикла (-5.6 % площадь, -11.2 % энергопотребление). Предложенная конфигурация характеризуется наименьшей требуемой площадью мембран (-8.6 %) при невысоком энергопотреблении (-10.1 %) в сравнении с одностадийным аппаратом. Кроме того, в патенте [61] отмечается, что с помощью предложенной конфигурации возможно производство азота, чистота которого превышает 99.9 % при потере до 40 % производительности аппарата.

#### 1.1.5. Выделение диоксида углерода из дымовых газов

Одним из наиболее активно развивающихся направлений, где мембранная технология газоразделения может быть успешно применена является выделение диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) из дымовых газов теплоэлектростанций (ТЭЦ) [62]. На сегодняшний день, более 50% всей вырабатываемой электроэнергии производится на теплоэлектростанциях, использующих углеводородное сырье (уголь и природный газ) и производящих до 40% выбросов диоксида углерода. Из-за относительно низкой себестоимости и больших внутренних поставок угля производство электроэнергии из этого топлива, как ожидается, увеличится в течение следующих 20 лет [32,63]. Согласно Информационному агентству по энергетике, растущие потребности в электроэнергии приведут к 50-процентному росту отрасли ТЭЦ к 2030 году [64].

Одним из подходов к снижению выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу является стратегия снижения выбросов (CCS) «Carbon Capture and Storage» идеология которого заключается в захвате  $\text{CO}_2$  из источника выбросов, транспортировка и долгосрочное захоронение в геологических формациях. Такой метод предполагает улавливание диоксида углерода в местах его производства – непосредственно в технологической схеме ТЭЦ, и последующее длительное хранение. На сегодняшний день разработано три основных подхода к улавливанию  $\text{CO}_2$ , образующегося в результате деятельности ТЭЦ:

1. Улавливание CO<sub>2</sub> после сжигания из дымовых газов ТЭЦ;
2. Улавливание CO<sub>2</sub> перед сжиганием углеводородного сырья;
3. Сжигание в атмосфере кислорода, которое предполагает предварительное выделение кислорода из воздуха перед сжиганием углеводородного сырья, что обеспечивает высокое содержание диоксида углерода в дымовых газах и делает их практически готовыми к секвестрации.

Наиболее перспективной альтернативой традиционной технологии выделения диоксида углерода – химической сорбции с использованием аминоспиртов являются технологические решения на основе мембранного газоразделения, так как эти процессы характеризуются энергоэффективностью [65–67], простотой масштабирования, экологичностью и возможностью «настройки» процесса за счет подбора наиболее эффективных мембран и варьирования конфигураций мембранных аппаратов. Привлеченные экономическими и экологическими преимуществами мембранной технологии, многие исследователи [68–70] сосредоточили свое внимание на двух областях: поиск и создание новых материалов (мембран) [71–73] и разработка новых мембранных процессов и аппаратов [74–76].

В сфере разработки новых мембранных процессов и аппаратов были проведены исследования по оценке эффективности выделения диоксида углерода с использованием рулонных и половолоконных мембранных модулей [77]. Было показано, что в отличие от половолоконных мембранных модулей, характеризующихся невысокой стоимостью и большой площадью мембран, широко применяемых в сфере очистки природного газа [78–81], рулонные мембранные модули демонстрируют более высокую эффективность в задачах выделения диоксида углерода из дымовых газов из-за меньших потерь давления вдоль мембраны [82].

В работе [83] был теоретически рассмотрен процесс выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ с использованием одного мембранного модуля. Было показано, что использование одного мембранного модуля не обеспечивает процесс разделения достаточной эффективностью для осуществления концентрирования диоксида углерода до  $\geq 95$  об.%. Этой же группой авторов была проведена теоретическая оценка различных двухмодульных мембранных каскадов с использованием одного и двух компрессоров [84]. Было показано, что однокомпрессорный двухмодульный мембранный каскад обеспечивает экономическое преимущество в сравнении с химической абсорбцией с применением аминов в диапазоне концентраций диоксида углерода в целевом газовом потоке от 50 до 70 об.%. При концентрировании диоксида углерода свыше 90 об.% экономического преимущества не наблюдалось.

В работе [85] авторы выполнили сравнение трех подходов к выделению диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ: мембранное газоразделение, химическая абсорбция с использованием аминов и адсорбция при переменной температуре. Сравнение было выполнено путем математического моделирования каждого из процессов. Для построения модели процессов абсорбции и адсорбции был использован пакет Aspen<sup>TM</sup> Plus. Моделирование аппарата на основе мембранного газоразделения проводилось с использованием инструмента, разработанного группой мембранологов под руководством Эрика Фавра – MEMSIC [86] интегрированного в Aspen<sup>TM</sup> Plus. Три этих процесса сравнивались по энергопотреблению, чистоте выделяемого CO<sub>2</sub> и степени его выделения из дымовых газов. Входные характеристики процесса приведены в таблице 2. Авторами были установлены следующие граничные условия, в рамках которых производилось сравнение вышеобозначенных процессов: степень выделения  $\geq 75\%$ , чистота выделяемого CO<sub>2</sub>  $\geq 95\%$ , и производительность равная 1 т ч<sup>-1</sup>.

Таблица 2. Характеристики дымовых газов [85].

Характеристики дымовых газов <sup>a</sup>	
Давление, МПа	1
Температура, К	333.15
Поток, т ч <sup>-1</sup>	13
Состав газа, масс.%	
CO <sub>2</sub>	9
N <sub>2</sub>	79
O <sub>2</sub>	12

<sup>a</sup>на входе в блок выделения CO<sub>2</sub>

Очевидно, что из-за низкого содержания диоксида углерода в питающей смеси, одностадийный разделительный процесс не обеспечивает необходимого концентрирования CO<sub>2</sub> в потоке пермеата. В связи с этим авторы рассматривали многостадийные конфигурации аппаратов. Для моделирования мембранного газоразделительного аппарата были выбраны двух- и трехмодульные аппараты, принципиальные схемы которых приведены на рисунке 5. В качестве газоразделительных мембраны были выбраны полиэтиленоксид (ПЭО), обладающий высокой селективностью для пар газов CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (115.7 и 31.2) [87], но сравнительно невысокой проницаемостью (8.1 Баррер) и Pebax<sup>TM</sup> 1657, характеризующийся высокой производительностью по CO<sub>2</sub> (100 Баррер), но меньшей селективностью (по сравнению с ПЭО) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> равной 70 [88].

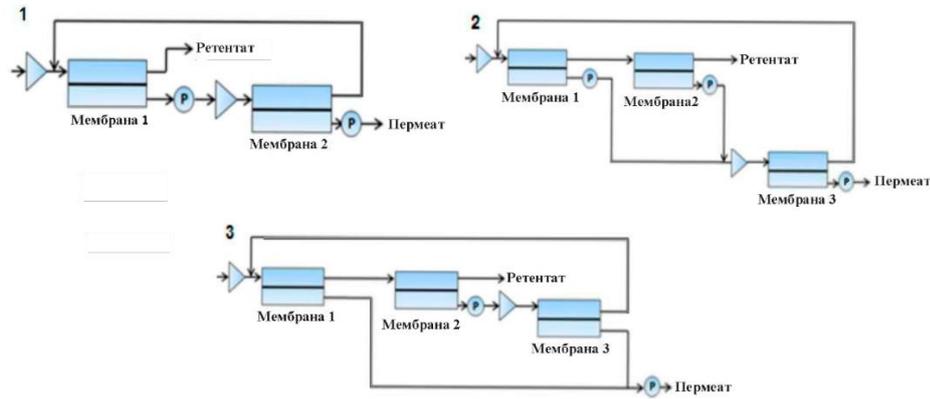


Рисунок 5. Различные схемы мембранных многостадийных аппаратов для выделения диоксида углерода из дымогарных газов ТЭЦ. 1 – двухмодульный мембранный аппарат с каскадной организацией потоков; 2 – трехмодульный мембранный аппарат с последовательным и каскадным соединением мембранных модулей с рециркуляцией ретентата; 3 - трехмодульный мембранный аппарат с последовательным и каскадным соединением мембранных модулей с рециркуляцией ретентата.

В ходе этого исследования была проведена оценка взаимного влияния энергопотребления на выделение тонны  $\text{CO}_2$  ( $\text{ГДж т}^{-1}$ ), общей площади мембран, степени выделения, и чистоты  $\text{CO}_2$ . Было обнаружено наличие четкой взаимосвязи между степенью выделения диоксида углерода, общим энергопотреблением и площадью мембран, а именно, увеличение площади мембран обеспечивает более высокую степень выделения продукта, снижая, при этом, общее энергопотребление системы, и наоборот. Авторы так же отмечают, что отношение давлений в полостях высокого и низкого давления не должно превышать 10, чтобы избежать повреждения мембран и чрезмерной нагрузки на компрессионные и вакуумные узлы системы, так как, в основном, именно эти компоненты установки вносят вклад в общее энергопотребление. В соответствии с этими рекомендациями давление на входе в аппарат (т.е. в полостях высокого давления мембранных модулей) было установлено на уровне 0.15 МПа, а в подмембранном пространстве уровень вакуума соответствовал 0.015 МПа. Для оценки общего энергопотребления системы был выполнен анализ 3 вариантов работы установки: с компримированием и вакуумированием, только с компримированием, только с вакуумированием. В итоге было отмечено, что для достижения минимальных значений, как для площади мембран, так и для энергопотребления необходимо использование обоих устройств. При этом, сравнивая энергопотребление в случае использования только одного из этих узлов, наблюдается существенная разница в значении этого параметра. Таким образом, использование только вакуумного насоса существенно снижает общую нагрузку. Важно отметить, что энергопотребление установки оценивалось в зависимости от степени выделения диоксида

углерода, и при низких значениях этого параметра (до 40 %) использование компрессора требует от 10 ГДж  $t^{-1}$ , что приблизительно в 5 и 33 раза превышает энергопотребление при компримировании и вакуумировании и только вакуумировании соответственно. При этом разница в энергопотреблении снижается с ростом степени выделения. От 75 % степени выделения энергопотребление при работе установки с компримированием и вакуумированием приближается к значению энергопотребления с использованием только вакуумного насоса ( $\sim 1.3$  и  $0.7$  ГДж  $t^{-1}$ ), в то время как вариант с использованием компрессора приводит к потреблению  $\sim 5.1$  ГДж  $t^{-1}$ .

Наиболее выгодной конфигурацией с точки зрения энергозатрат, площади мембраны и чистоты выделяемого  $CO_2$  является двухмодульная конфигурация (1) представленная на рисунке 5. Кроме того, так как для реализации процесса разделения в таком аппарате требуются только два мембранных модуля, что подразумевает минимизацию габаритов и снижение капитальных и эксплуатационных расходов. Несмотря на то, что такой аппарат обеспечивает меньшую степень выделения (75.2 против 79 и 84.6 %), его использование сокращает энергопотребление (2.88 против 3.48 и 3.99 ГДж  $t^{-1}$ ). Трехмодульная конфигурация (2) обеспечивает высокую степень выделения (84,6%), но для нее требуется один дополнительный вакуумный насос, что увеличивает стоимость процесса с точки зрения энерго- (3.48 ГДж  $t^{-1}$ ) и капитальных затрат. Трехступенчатая конфигурация (3) требует больше энергии (3.99 ГДж  $t^{-1}$ ), чем две другие конфигурации, но при этом общая площадь мембран меньше, чем у конфигурации (2), что приводит к снижению стоимости мембран и экономии места. Кроме того, эффективность процесса может быть повышена за счет увеличения содержания  $CO_2$  в отбираемом потоке. Однако было показано, что рост содержания диоксида углерода в пермеате второго модуля (конфигурация 1) достигается за счет существенного увеличения энергопотребления, например при чистоте  $CO_2$  96.7 % энергопотребление составляет 2.88 ГДж  $t^{-1}$ , в то время как при содержании  $CO_2 \geq 99$  %, энергопотребление равно  $\sim 10$  ГДж  $t^{-1}$ . В соответствии с этими зависимостями, содержание диоксида углерода 95 % является удовлетворительным компромиссом между чистотой продукта и энергопотреблением разделительного аппарата.809

В результате сравнения трех процессов (мембранное газоразделение, химическая абсорбция и адсорбция при переменной температуре) было обнаружено, что мембранный аппарат (конфигурация 1) характеризуется наименьшим энергопотреблением 2.88 ГДж  $t^{-1}$ , в то время как химическая абсорбция расходует 3.85 ГДж  $t^{-1}$ , а адсорбция при переменной температуре 3.25 ГДж  $t^{-1}$  при степени выделения  $\geq 75$  % и производительности  $\geq 1$   $t$   $ч^{-1}$ . При этом важно отметить, что метод мембранного газоразделения обеспечивает наименьшую степень

выделения (75.2 против 79 и 77% соответственно), а применяя метод химической абсорбции достигается чистота  $\text{CO}_2$  равная 99.1 %, в то время как для достижения такой же чистоты методом мембранного газоразделения требуется затратить  $\sim 10$  ГДж  $\text{т}^{-1}$ .

В работе [89] был рассмотрен ряд двухмодульных мембранных аппаратов для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ с точки зрения энергозатрат и стоимости выделения единицы продукта. Исследование включало в себя 2 основных этапа. Сначала, было проанализировано влияние газотранспортных характеристик мембран на их общую требуемую площадь для достижения цели по чистоте выделяемого диоксида углерода – 95 % и приемлемой степени выделения в сочетании с оценкой различных параметров процесса, компонентов системы и расположения мембран. На втором этапе анализировалось влияние изменения этих параметров на стоимость выделяемого  $\text{CO}_2$ . При этом особое внимание уделялось корреляции между газотранспортными характеристиками мембран (проницаемость и селективность) и параметрами процесса (потребление энергии и стоимость выделяемого диоксида углерода).

Исследование проводилось на примере разделения бинарной газовой системы, состоящей из азота и диоксида углерода, с содержанием  $\text{CO}_2$  14 %. В качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны величины проницаемости и селективности, продемонстрированные полимером Pebax™ [90]: селективность для системы  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  равна 43, проницаемость по  $\text{CO}_2$  равна 185.2 GPU. Моделирование процесса выделения диоксида углерода проводили на примере различных конфигураций двухмодульного мембранного аппарата, которые можно обобщить в две группы: конфигурации с каскадной организацией потоков, и конфигурации с последовательным соединением мембранных модулей.

На основе этих двух основных концепций, для создания движущей силы для каждой мембраны, был разработан матричный план возможных расположений компрессора и вакуумного насоса в соответствии с рисунком 6. Цель исследования состояла в определении изменения потребления энергии при изменении расположения компрессора и вакуумного насоса. Для сравнения различных вариантов были унифицированы некоторые параметры: (а) компрессоры и вакуумные насосы имеют давление 0.8 и 0.003 МПа соответственно; второй компрессор - 1.6 МПа. Поток питающей смеси составляет  $100 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ , а степень выделения  $\text{CO}_2$  равна 70%. Результаты моделирования представлены в таблице 3.

Из результатов моделирования, показанных в Таблице 3, видно, что конфигурации с каскадной организацией потоков способствуют более высокой чистоте выделяемого  $\text{CO}_2$  с сохранением степени выделения продукта. Вариант В4, по принципу организации модулей и потоков аналогичен одностадийному мембранному аппарату, который хоть и потребляет меньше

энергии по сравнению с другими вариантами конфигураций, но не обеспечивает достижения желаемой чистоты  $\text{CO}_2$ . В соответствии с задачами этого исследования, в дополнение к чистоте продукта и степени выделения, важным критерием является энергопотребление установки. Следует отметить, что из полученных результатов видно, что существует тенденция к достижению компромисса между энергопотреблением и площадью мембраны.

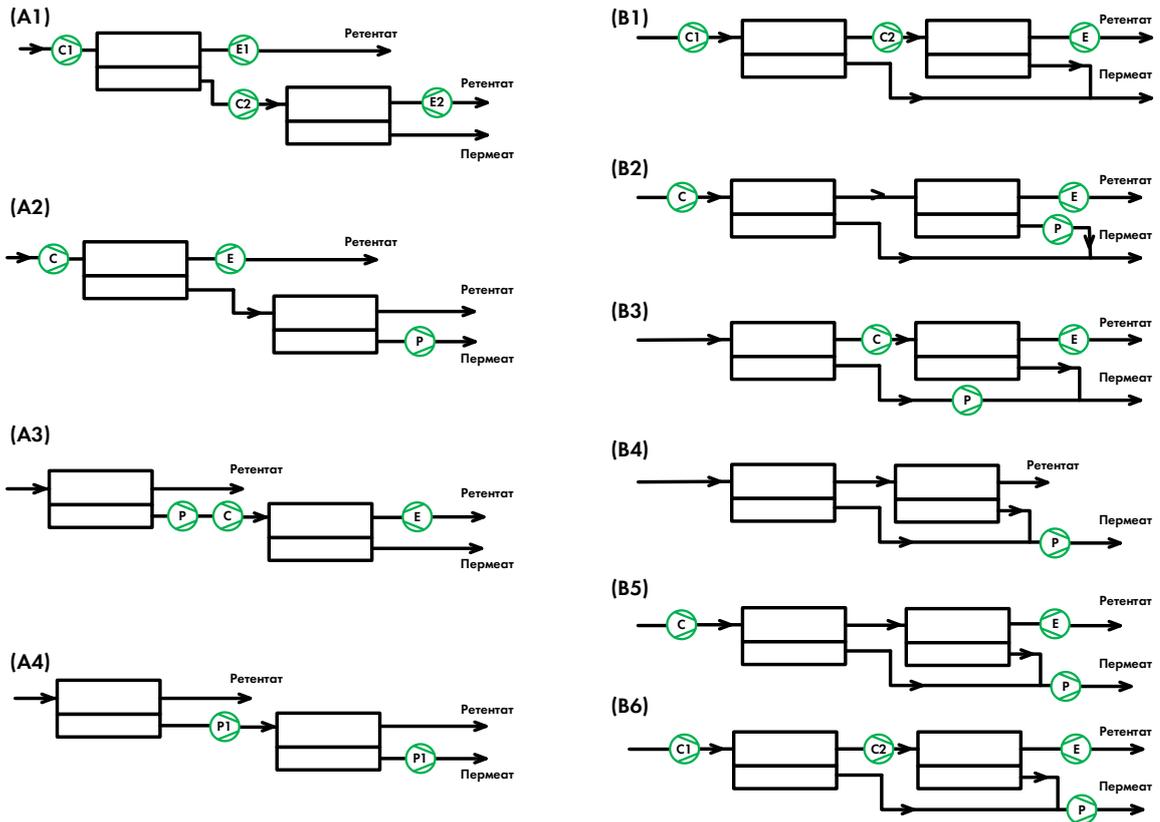


Рисунок 6. Принципиальные схемы двухмодульных конфигураций мембранного аппарата для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Группа А – двухмодульные мембранные аппараты с каскадной организацией потоков; Группа В – двухмодульные мембранные аппараты с последовательным соединением мембранных модулей.

Для дальнейшего исследования, в рамках техно-экономического анализа мембранных процессов для выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов ТЭЦ [89], была выбрана конфигурация с каскадной организацией потоков А3, так как такой аппарата обеспечивает высокую чистоту продукта (90 %) при сохранении необходимой степени выделения  $\text{CO}_2$  (не менее 70 %). Для первого мембранного модуля были выбраны два уровня вакуума, 0.003 и 0.01 МПа. Варьируя степень выделения  $\text{CO}_2$  в аппарате: 50 %, 70 % и 90 % было проведено исследование для изучения влияния уровня давления во втором мембранном модуле на энергопотребление, чистоту  $\text{CO}_2$  и площадь мембраны.

Таблица 3. Результаты моделирования процесса выделения диоксида углерода из дымогарных газов ТЭЦ на различных конфигурациях двухмембранного аппарата.

Конфигурация	Степень выделения, %	Чистота CO <sub>2</sub> , %	Площадь мембран, м <sup>2</sup>	Энергопотребление, ГДж т <sup>-1</sup>
A1		90	162 (146+16)	1.02
A2		90	229 (112+117)	1.07
A3		90	304 (288+16)	0.6
A4		90	404 (187+117)	0.75
B1	70	55	98 (95+3)	0.78
B2		67	60 (45+15)	0.84
B3		54	121 (18+103)	1
B4		76	287 (175+112)	0.41
B5		80	29 (12+17)	1.03
B6		80	19 (9+10)	1.12

Было показано, что увеличение давления во втором мембранном модуле способствует росту чистоты, выделяемого CO<sub>2</sub>, однако, при этом наблюдается увеличение потребляемой энергии. Так же было установлено, что площадь мембраны в первом модуле должна всегда превышать площадь второго модуля. Увеличение степени выделения продукта (до 90%) приводит к падению чистоты CO<sub>2</sub>, а также растет требуемая площадь мембраны, что в результате сводится к росту энергопотребления установки. Кроме того, было обнаружено, что энергопотребление, площадь мембраны, чистота CO<sub>2</sub> и степень выделения зависят, главным образом, от эффективности разделения первого модуля, в то время как второй мембранный модуль служит, в основном, для дальнейшего обогащения потока пермеата первой ступени диоксидом углерода. Также было показано, что зависимость площади мембраны от степени выделения CO<sub>2</sub> (в диапазоне от 50 до 90 %) носит экспоненциальный характер.

На основе полученных результатов, в рамках все той же работы [89] была предложена модификация конфигурации A3, заключающаяся в рециркуляции потока ретентата из второго модуля в точку ввода питающей смеси, принципиальная схема этой конфигурации (A3-I) приведена на рисунке 7. За счет такой организации потоков достигается обогащение питающей смеси диоксидом углерода, что способствует достижению 95 % содержания CO<sub>2</sub> в отбираемом потоке. Для оценки взаимного влияния параметров процесса выделения диоксида углерода было проведено исследование такой конфигурации при чистоте выделяемого продукта равной 95 %, и степенях выделения CO<sub>2</sub> 50, 70 и 90 %. Уровень вакуума в подмембранном пространстве первого модуля поддерживался на уровне 0.003 и 0.01 МПа. Так же, как и в предыдущем случае, изучалось влияние уровня давления во втором мембранном модуле на общее энергопотребление,

требуемую площадь мембраны, а также на рециркуляционный поток, оценивающийся, как отношение потока ретентата из второго мембранного модуля к потоку питающей смеси. В результате этого исследования было обнаружено, что для достижения высокой степени выделения продукта (до 90 %) при сохранении желаемой чистоты продукта равной 95 % необходимо повышение энергозатрат установки в соответствии с площадью мембраны и рециркуляционным потоком. При снижении нагрузки на вакуумный насос (т.е. при уровне вакуума 0.01 МПа) для сохранения степени выделения на уровне 90 % необходимо многократное увеличение площади мембраны, в сравнении с 50 и 70 % степенями выделения продукта. Таким образом, можно сделать вывод что рекомендуемая степень выделения продукта, при использовании аппарата такой конфигурации, составляет 70 %.

В итоге предложенная конфигурация мембранного аппарата была сравнена с традиционно-применяемой технологией выделения диоксида углерода – химической абсорбцией с использованием аминоспиртов. Сравнение производилось с точки зрения энергозатрат на тонну диоксида углерода. Для мембранного аппарата были выбраны следующие условия проведения процесса: вакуум в полости низкого давления первого модуля был равен 0.003 и 0.01 МПа, степень выделения составляла 50, 70, 90 % (за исключением случая 0.001 МПа вакуум и 90 % степень выделения), поток питающей смеси  $100 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ . В результате сравнения этих двух процессов было показано, что метод мембранного газоразделения обеспечивает выделение диоксида углерода чистотой 95 % при всех рассмотренных степенях выделения продукта с меньшими энергозатратами. В случае реализации процесса при 90 % степени выделения и вакууме 0.003 МПа показатели энергозатрат приближаются к значениям процесса химической абсорбции, но все еще не превышают их. Однако, важно отметить, что так же как и в ранее рассмотренной работе [85], выгода достигается при меньших значениях чистоты продукта (95 против 99 %).

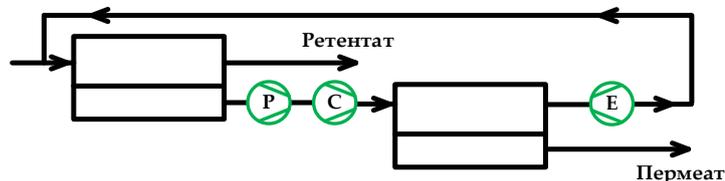


Рисунок 7. Принципиальная схема (А3-1) двухмодульной конфигурации аппарата с каскадной организацией потоков с рециркуляцией потока ретентата из второго модуля в точку ввода питания для выделения диоксида углерода из дымогарных газов ТЭЦ.

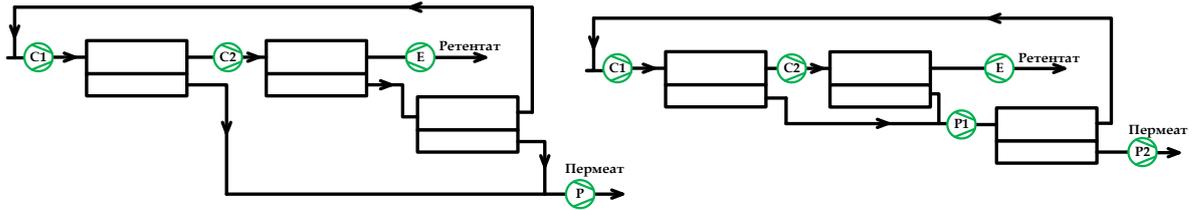


Рисунок 8. Принципиальные схемы трехмодульных мембранных аппаратов (С1 (слева) и С2 (справа)) с последовательным соединением двух первых модулей и каскадной организацией потоков в третий.

Этой же группой авторов [89] были предложены две конфигурации трехмодульных мембранных аппаратов [91], принципиальные схемы которых представлены на рисунке 8. Таким образом, обе конфигурации представляют собой три мембранных модуля, два из которых соединены последовательно, а пермеат одного или обоих модулей является питающим потоком для третьего (каскадная организация потоков). При этом обе эти конфигурации оснащены рециркулирующим потоком ретентат из третьего модуля в точку ввода питающей смеси.

Моделирование процесса выделения диоксида углерода из дымогарных газов ТЭЦ с использованием этих трехмодульных конфигураций мембранных аппаратов проводилось при тех же условиях и характеристиках материала мембраны [89] за исключением давлений в полостях высокого и низкого давления мембранных модулей. Для конфигурации С1 давление было равно 0.4 и 1.6 МПа в полостях высокого давления первого и второго модулей соответственно и 0.02 МПа в полостях низкого давления первого и третьего модуля. Для конфигурации С2 давление было равно 0.4 и 0.8 МПа в полостях высокого давления первого и второго модулей соответственно и 0.02 МПа в полости низкого давления третьего модуля.

В ходе исследования [91] оценивались энергозатраты на проведение процесса выделения диоксида углерода с фиксированными значениями по чистоте продукта равной 95 % и степени его выделения равной 90 %, а так же определялась требуемая площадь мембран для достижения таких показателей.

В результате моделирования процесса разделения было обнаружено, что конфигурация С2 демонстрирует лучшую энергоэффективность в сравнении с конфигурацией С1. Таким образом, для достижения тех же показателей по чистоте и степени выделения продукта конфигурация С2 потребляет 0.94 против 1.15 ГДж  $t^{-1}$  в случае использования конфигурации С1, однако требуемая площадь мембраны, напротив, для конфигурации С1 составляет 167.6  $m^2$ , в то время как конфигурация С2 требует большей площади мембран, равной 217.9  $m^2$ , что негативно сказывается на капитальных затратах для внедрения более энергоэффективной конфигурации.

По результатам анализа этих работ [89,91] можно составить общую сравнительную таблицу для всех рассмотренных конфигураций мембранных аппаратов. Таблица 4 является дополненным вариантом таблицы 3 и включает конфигурации А3-І, С1 и С2.

Таблица 4. Результаты моделирования процесса выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ на различных конфигурациях двухмодульного мембранного аппарата.

Конфигурация	Степень выделения, %	Чистота CO <sub>2</sub> , %	Площадь мембран, м <sup>2</sup>	Энергопотребление, ГДж т <sup>-1</sup>
A1		90	162 (146+16)	1.02
A2		90	229 (112+117)	1.07
A3		90	304 (288+16)	0.6
A4		90	404 (187+117)	0.75
B1	70	55	98 (95+3)	0.78
B2		67	60 (45+15)	0.84
B3		54	121 (18+103)	1
B4		76	287 (175+112)	0.41
B5		80	29 (12+17)	1.03
B6		80	19 (9+10)	1.12
A3-І <sup>1</sup>	50		350 (330+20)	0.48
	70		900 (875+25)	0.59
	90	95	2350 (2320+30)	0.89
A3-І <sup>2</sup>	50		78 (63+15)	0.52
	70		348 (330+18)	0.56
	90		765 (745+20)	0.71
C1	90	95	167.6	1.15
C2	90	95	217.9	0.94

<sup>1</sup>ПНД 0.01 МПа

<sup>2</sup>ПНД 0.003 МПа

Исходя из значений, представленных в таблице 4, собранных в результате анализа работ [89,91] можно сделать вывод о том, что с точки зрения энергоэффективности наиболее подходящей конфигурацией для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ, является конфигурация А3-І, работающая при рабочих давлениях компрессора и вакуумного насоса 0.4 и 0.003 МПа соответственно. При этом площадь мембран, требующаяся для реализации процесса в такой конфигурации аппарата, более чем в 3.5 раза превышает площадь мембраны в конфигурации С2. Принимая во внимание, что энергозатраты на выделения диоксида углерода методом химической абсорбции, рассчитанные в работе [89] составляют 1.15 ГДж т<sup>-1</sup> (с учетом энергозатрат на компримирование CO<sub>2</sub> до 11 МПа), а энергозатраты на компримирование газовой смеси CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> в соотношении 95/15 % до 11 МПа составляют 0.38 ГДж т<sup>-1</sup> [89], то конфигурация

А3-1 является единственным вариантом, обеспечивающим большую энергоэффективность, чем процесс химической абсорбции.

Под руководством Ричарда Бэйкера было выполнено всестороннее исследование мембранных аппаратов для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ [92]. В этой работе были предложены две конфигурации мембранных аппаратов, принципиальные схемы которых представлены на рисунках 9 и 10. Принцип организации мембранных модулей в обеих рассматриваемых конфигурациях идентичен. В соответствии с приведенными схемами, питающая многокомпонентная смесь ( $N_2/CO_2/H_2O/O_2 = 73/11.6/11/4.4 \%$ ) компримируется и подается на вход первого мембранного модуля. Поток ретентата первого модуля, обедненный парами воды и диоксидом углерода поступает на вход второго мембранного модуля, где происходит дальнейшее обеднение смеси по этим компонентам. Ретентат второго модуля, содержащий незначительное количество диоксида углерода сбрасывается в атмосферу, в то время как пермеат этого модуля рециркулируется и смешивается с питающей смесью (в случае схемы, представленной на рисунке 9) или, смешиваясь с воздухом, поступает в камеру сгорания. Пермеат первого модуля, обогащенный парами воды и диоксидом углерода компримируется до 2.5 МПа и охлаждается до комнатной температуры, что позволяет отделить большее количество воды. Далее этот поток поступает в конденсатор, где в качестве нижнего продукта отбирается сжиженный диоксид углерода, готовый к дальнейшему компримированию до 14 МПа. Нескондесированный газ, преимущественно азот, содержащий малое количество диоксида углерода, поступает на третий мембранный модуль, где реализуется дополнительное разделение с целью возврата нескондесированного диоксида углерода в колонну. Поток ретентата третьего модуля рециркулируется и подается на вход мембранного аппарата.

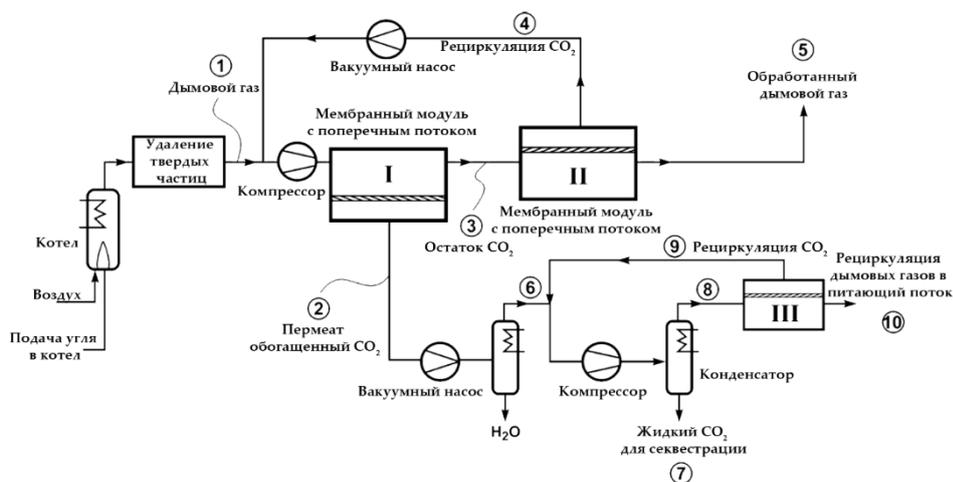


Рисунок 9. Принципиальная схема трехмодульного мембранного аппарата с последовательным соединением двух первых модулей и каскадной организацией потоков в третьем.

В качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны параметры мембраны MTR Polaris™ с высокой проницаемостью для диоксида углерода (более 1000 GPU) и селективностью CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> равной 50. Выбор мембраны обоснован рядом предварительных исследований, направленных на установление характеристики материала, вносящий основной вклад в определение эффективности процесса выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

В рамках предварительного исследования, посвященного исследованию влияния характеристик газоразделительных мембран на параметры и эффективность разделения, было выполнено моделирование процесса разделения на одностадийном мембранном аппарате. Авторами было показано, что при выборе мембраны для такого процесса основное внимание стоит уделять ее производительности (проницаемости по CO<sub>2</sub>), нежели селективности, так как процесс выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ ограничен возможностью создания высокого перепада парциальных давлений диоксида углерода через мембрану. Для сравнения и демонстрации влияния проницаемости и селективности мембраны, моделирование было проведено для мембраны MTR Polaris™ (характеристики приведены выше по тексту) и гипотетической мембраны А с проницаемостью 100 GPU и селективностью 200 для системы CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Селективность была выбрана из рекомендаций, приведенных в работах [93,94]. Для сравнительного анализа использовалась влажная газовая смесь, идентичная по составу дымовым газам ТЭЦ, содержащая 11.6 % CO<sub>2</sub>, 11 % H<sub>2</sub>O и 4.2 % O<sub>2</sub> в азоте. Давление питающей смеси было установлено на уровне 0.2 МПа, а давление пермеата варьировалось. Степень выделения CO<sub>2</sub> поддерживалась постоянной и была равна 90 %.

Моделирование показало, что при самом низком, достижимом на практике, давлении в полости низкого давления - 0.02 МПа, разница в достигаемой чистоте CO<sub>2</sub> относительно невелика для двух этих мембран (MTR Polaris 45 %, Мембрана А 53 %). При этом анализируя площадь мембраны, необходимую для разделения этой смеси с сохранением степени выделения на уровне 90 % видно, что для мембраны А требуется колоссальная площадь мембраны ( $59 \times 10^6$  м<sup>2</sup>), в то время как мембрана MTR Polaris™ позволяет реализовывать такой процесс при использовании  $2.1 \times 10^6$  м<sup>2</sup> мембраны. Таким образом, в то время как высокоселективная мембрана дает небольшой прирост в чистоте выделяемого CO<sub>2</sub>, огромная разница в площади мембраны (и капитальных затратах) явно благоприятствует мембранам с высокой проницаемостью и средней селективностью. Кроме того, мембрана MTR Polaris™ была сравнена с гипотетической мембраной В с проницаемостью по CO<sub>2</sub> 1000 GPU и селективностью 200 для системы CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. В рамках этого сравнения было обнаружено, что при соблюдении всех условий процесса, такая

мембрана позволяет достичь чистоты  $\text{CO}_2$  близкой к результатам мембраны А, сократив требуемую площадь более чем в 10 раз ( $5.7 \times 10^6 \text{ м}^2$ ). Среди этих трех мембран, мембрана MTR Polaris™ требует наименьшую площадь мембраны даже по сравнению с мембраной В, характеризующейся высокой проницаемостью и высокой селективностью. Этот контринтуитивный результат обусловлен тем, что в следствии ограниченного отношения парциальных давлений, значительную часть пермеата составляет азот. Высокая селективность мембраны В означает, что эта мембрана имеет более низкую проницаемость для  $\text{N}_2$ , чем мембрана MTR Polaris™. Следовательно, даже несмотря на то, что мембрана В имеет такую же проницаемость для  $\text{CO}_2$ , что и мембрана MTR Polaris™, а ее селективность больше в четыре раза, мембрана В требует большей площади мембраны для того же разделения.

Моделирование процесса выделения диоксида углерода было выполнено на примере внедрения мембранного аппарата в технологический маршрут ТЭЦ, производящей 600 МВт электроэнергии. Такая ТЭЦ генерирует  $1.8 \times 10^6 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$  дымовых газов, выходящих из камеры сгорания под давлением  $\leq 0.105 \text{ МПа}$ . Оценка целесообразности применения рассматриваемых конфигураций мембранных аппаратов проводилась через сравнение себестоимости выделения тонны диоксида углерода ( $\$ \text{ тон}^{-1}$ ) с традиционно-применяемой технологией – химическая абсорбция моноэтаноламином. Себестоимость выделения тонны диоксида углерода с помощью химической абсорбции составляет 40-100  $\$ \text{ т}^{-1}$ .

Трехмодульный мембранный аппарат, представленный на рисунке 9, позволяет достичь улавливания 90 %  $\text{CO}_2$  и производить сверхкритический  $\text{CO}_2$  (чистотой 95 %), готовый к секвестрации. В такой конфигурации два первых мембранных модуля используются для снижения содержания  $\text{CO}_2$  в питающей смеси с 11.6 до 1.8 %. Первый мембранный модуль обеспечивает поток пермеата обогащенный парами воды и диоксидом углерода, 29 и 50 % соответственно. Пермеат второго мембранного модуля содержит 24 %  $\text{CO}_2$ . Такой поток считается слишком разбавленным, чтобы смешиваться с пермеатом первого модуля, поэтому он компримируется и рециркулируется в точку ввода питающей смеси аппарата.

Пермеат первого модуля компримируется до 2.5 МПа и охлаждается до комнатной температуры, что обеспечивает удаление большей части воды. Сухой газ содержит 70 %  $\text{CO}_2$ . Удаление следовых количеств воды осуществляется с помощью силикагеля. Сухой газ охлаждается до 253.15 К и направляется в конденсаторную колонну, где в качестве нижнего продукта осуществляется отбор диоксида углерода, подготовленного к компримированию до 14 МПа и дальнейшей секвестрации. Верхний продукт конденсатора, содержащий, преимущественно азот и небольшое количество несконденсированного  $\text{CO}_2$  направляется в

третий мембранный модуль, где осуществляется дополнительное выделение диоксида углерода. Поток пермеата этого модуля рециркулируется в конденсатор. Ретентат этого модуля рециркулируется в точку ввода питающей смеси мембранного аппарата.

На достижение необходимой степени выделения диоксида углерода и его чистоты такой аппарат расходует около 24 % производимой ТЭЦ электроэнергии (131 МВт на компримирование и вакуумирование и 14 МВт на охлаждение). Требуемая площадь мембран на реализацию такого процесса составляет  $3 \times 10^6 \text{ м}^2$ . Итоговая себестоимость составляет 39 \$  $\text{т}^{-1} \text{ CO}_2$ .

В отличие от конфигурации аппарата, представленного на рисунке 9, где мембранные модули работают в режиме поперечного тока, аппарат, схема которого приведена на рисунке 10, содержит мембранный модуль, разделение в котором реализуется в противоточном режиме с продувкой потоком воздуха, используемого в камере сгорания топлива.

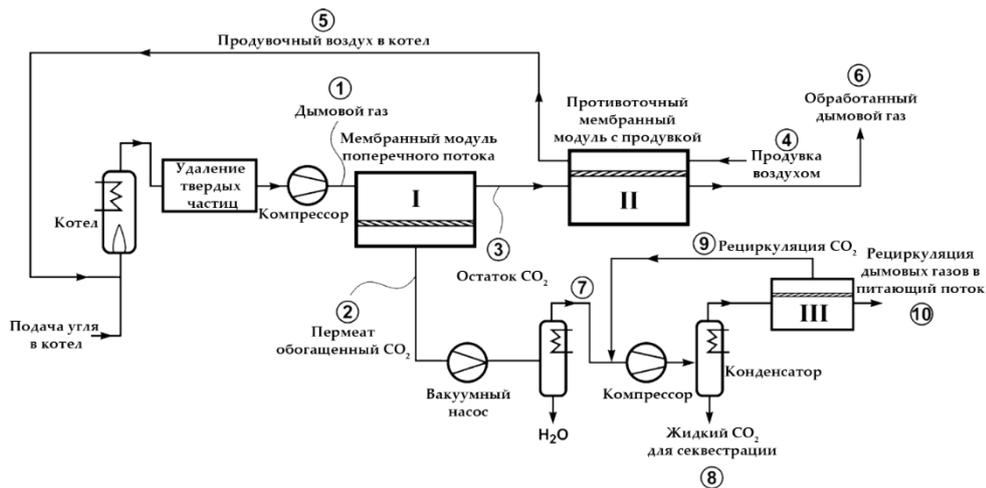


Рисунок 10. Принципиальная схема трехмодульного мембранного аппарата с последовательным соединением двух первых модулей и каскадной организацией потоков в третьем с продувкой полости низкого давления второго модуля воздухом.

Анализ различных режимов работы мембранных модулей показал, что при проведении процесса разделения в противоточном мембранном модуле с продувкой полости низкого давления достигается наибольшая эффективность в сравнении с режимами поперечного тока и противотока. Первоначально был проведен сравнительный анализ модулей, работающих в режиме противотока и поперечного тока, в результате чего было показано, что реализация разделения в режиме противотока достигается большая чистота  $\text{CO}_2$  (40.6 против 28.9 %), сокращается требуемая площадь мембраны на 38 % ( $6.8 \times 10^6$  против  $11 \times 10^6 \text{ м}^2$ ) и энергозатраты на 18 % (46 против 56 МВт). Эффективность разделения газовой смеси в противоточном

мембранном модуле, далее, была сравнена с таким же модулем с продувкой полости низкого давления частью ретентата. Ретентат противоточного модуля содержит 2.1 %  $\text{CO}_2$ , и часть этого потока (6 % от потока питающей смеси) используется в качестве продувки полости низкого давления (подача продувочного газа осуществляется со стороны отбора ретентата модуля). В результате такой организации потоков в мембранном модуле, происходит незначительное снижение концентрации  $\text{CO}_2$  в потоке пермеата (с 40.6 до 40.3 %), но существенно снижается требуемая площадь мембраны, практически до 40 % (с  $6.8 \times 10^6$  до  $4.3 \times 10^6$  м<sup>2</sup>). Этот парадоксальный результат связан с отношением давлений. В части модуля, где осуществляется отбор ретентата питающая смесь содержит только 2 – 3 %  $\text{CO}_2$ . Это означает, что максимальная концентрация  $\text{CO}_2$  в пермеате в той же части модуля составляет 10 – 15 %, а 85 – 90 % смеси азот. В этой части модуля медленное проникновение азота через мембрану ограничивает скорость удаления  $\text{CO}_2$  из питающей смеси. Когда в качестве продувочного газа в полость низкого давления поступает азот, содержащий даже 2.1 %  $\text{CO}_2$ , он «разбавляет» смесь и снижает концентрацию диоксида углерода, что приводит к увеличению отношения парциального давления  $\text{CO}_2$  и обеспечивает прирост в движущей силе, что позволяет увеличить поток диоксида углерода через мембрану. Это, в свою очередь, уменьшает площадь мембраны, необходимую для разделения. Важно отметить, что этот сравнительный анализ был проведен для бинарной газовой смеси, состоящей из  $\text{CO}_2$  (13 %) и  $\text{N}_2$  (87 %). В случае разделения газовой смеси, идентичной по составу дымовым газам ТЭЦ, когда смесь содержит значительное количество паров воды (при 323.15 К), наблюдается схожий эффект при реализации продувки полости низкого давления. В этом случае продувочный газ содержит 2.1 %  $\text{CO}_2$  и 0.9 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Водяной пар является даже более проницаемым чем  $\text{CO}_2$ , поэтому присутствие воды в питающей смеси оказывает благотворное влияние, обеспечивая разбавление пермеата. В результате, водяной пар в пермеате увеличивает движущую силу для проникновения  $\text{CO}_2$  через мембрану, в результате чего достигается повышенное содержание  $\text{CO}_2$  (42.8 %) и сокращается площадь мембраны ( $3.9 \times 10^6$  м<sup>2</sup>).

На основании вышеизложенного для разработки технологической схемы мембранного аппарата, который должен не только обеспечивать эффективное выделение диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ, но и характеризоваться меньшими капитальными затратами и энергопотреблением был использован мембранный модуль, процесс разделения в котором реализуется в противоточном режиме с продувкой полости низкого давления. Принципиальная схема такого аппарата представлена на рисунке 10.

Процесс выделения  $\text{CO}_2$  в таком аппарате происходит следующим образом. Питающая смесь подается на вход первого мембранного модуля, в котором происходит обеднение смеси по

диоксиду углерода и парам воды. Далее, эта смесь (содержание  $\text{CO}_2$  равно 7 %) поступает на вход второго мембранного модуля, где разделение реализуется в противоточном режиме. В результате разделения газовой смеси на этих двух модулях содержание  $\text{CO}_2$  снижается до 1.8 %. В качестве продувочного газа для полости низкого давления второго модуля используется воздух, подаваемый в камеру сгорания топлива. В следствии того, что содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе мало, использование воздуха в качестве продувочного газа для полости низкого давления обеспечивает «разбавление» газовой смеси в пермеате и, следовательно, повышает отношение парциальных давлений  $\text{CO}_2$  в этом модуле. Таким образом, поток пермеата этого модуля содержит некоторое количество диоксида углерода. Использование модуля, работающего в таком режиме, сокращает требуемую площадь мембраны и сокращает энергопотребление в сравнении с конфигурацией, представленной на рисунке 9, так как поток рецикла из модуля обеспечивается продувочным газом и не использует вакуумный насос. Кроме того, этот поток содержит 8.7 %  $\text{CO}_2$ , что обеспечивает небольшое обогащение этим компонентом питающей смеси, что в итоге увеличивает перепад парциальных давлений диоксида углерода в модуле 1.

После удаления воды пермеат первого модуля содержит 83 %  $\text{CO}_2$ . В остальном процесс разделения смеси идентичен описанию первой конфигурации. На выделение диоксида углерода в этом случае расходуется 16 % производимой ТЭЦ электроэнергии, что меньше на 8 % в сравнении с первой конфигурацией, а себестоимость улавливания тонны диоксида углерода составляет 23 \$  $\text{t}^{-1}$ .

Кроме того, авторами работы [92] был проведен ряд дополнительных исследований для определения возможности оптимизации разработанной конфигурации. Определяя влияние отношения давлений, был сделан вывод о том, что более высокое отношение давлений сокращает требуемую площадь мембран, но увеличивает энергопотребление. Таким образом, сохраняя уровень вакуума (0.02 МПа) и варьируя давление в полости высокого давления от 0.1 до 0.3 МПа (отношение давлений 5 – 15) было установлено, что небольшое компримирование или его отсутствие является лучшим вариантом с точки зрения энергопотребления, однако требуемая площадь мембраны максимальна при таких условиях. С другой стороны, при максимальном компримировании питающей смеси (0.3 МПа) разделение реализуется на наименьшей площади мембраны, но энергопотребление в таком случае максимально. Компромисс между этими параметрами достигается в диапазоне давлений питающей смеси от 0.15 до 0.2 МПа. Зависимость себестоимости выделения диоксида углерода проходит через минимум при уровне компримирования питающей смеси 0.2 МПа. При давлении выше этого значения себестоимость

возрастает из-за излишнего энергопотребления, при более низком значении, из-за излишней площади мембран, требуемой для проведения процесса.

### 1.1.6. Переработка природного газа

#### 1.1.6.1. Удаление кислых газов

Байд Б.Д. и Стерн С.А. еще в 1993 провели масштабное исследование процесса удаления диоксида углерода из природного газа [95] предложив ряд конфигураций мембранного аппарата. Оценка потенциала каждой из конфигураций производилась методом математического моделирования. Сравнение предложенных авторами конфигураций выполнялось с точки зрения экономической целесообразности применения той или иной конструкции аппарата для сокращения содержания диоксида углерода в природном газе до уровня  $\leq 2$  %. Моделирование процесса разделения проводилось для газовой смеси, состоящей из  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  (доля этана в смеси подразумевает содержание всех углеводородов выше метана),  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  с содержанием  $\text{CO}_2$  от 5 до 40 %,  $\text{N}_2$  1 %,  $\text{C}_2\text{H}_6$  1 %. Поток природного газа, входящий в разделительный аппарат, был принят равным  $41.2 \times 10^3 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$  под давлением 5.5 МПа. Давление в полости низкого давления мембранного модуля было принято равным  $\sim 0.138$  МПа, таким образом отношение давлений равно 40. В качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны проницаемость и селективность полуволоконной ассиметричной ацетатцеллюлозной мембраны толщиной 0.1 мкм. Коэффициент проницаемости такой мембраны по  $\text{CH}_4$  составляет 0.43 Баррер, а селективность для систем  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  равна 21.2, 0.42 и 1 соответственно. Моделирование процесса удаления диоксида углерода из природного газа было выполнено для семи различных конфигураций мембранного газоразделительного аппарата: две одностадийные конфигурации с вариацией рециркулирующего потока (ретентат или пермеат), две двухмодульные конфигурации с последовательным соединением мембранных модулей с вариацией рециркулирующего потока (ретентат или пермеат второго модуля), две двухмодульные конфигурации с каскадной организацией потока также с вариацией рециркулирующего потока (ретентат или пермеат второго модуля) и трехмодульная конфигурация с так называемым предварительным мембранным модулем и двумя последующими модулями в каскадной последовательности с рециркулирующим потоком ретентата второго модуля. Принципиальные схемы всех рассмотренных конфигураций приведены на рисунке 11.

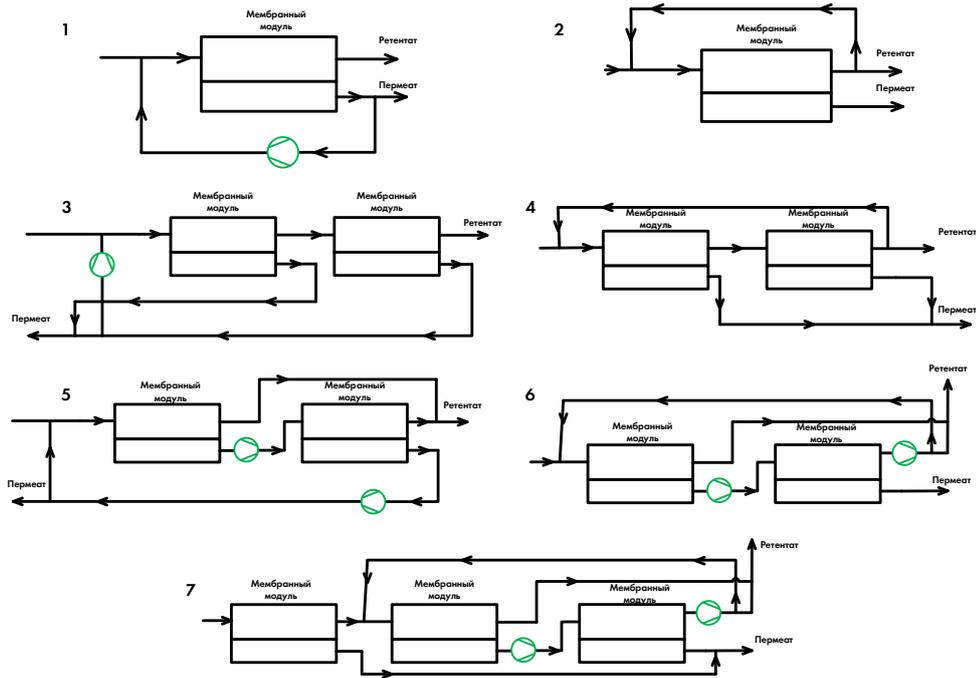


Рисунок 11. Принципиальные схемы семи различных конфигураций мембранного газоразделительного аппарата. Две одностадийные конфигурации с вариацией рециркулирующего потока (пермеат (1) или ретентат (2)). Две двухмодульные конфигурации с последовательным соединением мембранных модулей с вариацией рециркулирующего потока (пермеат (3) или ретентат (4) второго модуля), две двухмодульные конфигурации с каскадной организацией потока также с вариацией рециркулирующего потока (пермеат (5) или ретентат (6) второго модуля) и трехмодульная конфигурация с предварительным мембранным модулем и двумя последующими модулями в каскадной последовательности с рециркулирующим потоком ретентата второго модуля (7).

Эффективность той или иной конфигурации оценивалась с точки зрения экономической целесообразности ее применения для задачи удаления кислых газов из потока природного газа. Рассмотрение предложенных конфигураций было начато с оценки одностадийной конфигурации (2), которая не предусматривает дополнительного компримирования или вакуумирования, а соответственно процесс в такой конфигурации мембранного аппарата протекает без дополнительных энергозатрат.

При рассмотрении одностадийной конфигурации разделительного аппарата внимание уделялось ряду параметров, определяющих эффективность процесса разделения: доля отбора, доля рецикла (отношение потока рециркуляции к питающему потоку), концентрация диоксида углерода в питающей смеси. Таким образом при детальном рассмотрении влияния каждого из этих параметров были определены диапазоны их значений, в которых возможна оптимизация

предложенной конфигурации. Таким образом, в условиях отсутствия потока рецикла ретентата и при содержании  $\text{CO}_2$  в питающей смеси равном 5 %, увеличение доли отбора ведет к снижению содержания  $\text{CO}_2$  в потоке ретентата, увеличению требуемой площади мембраны и росту потерь углеводородов. В отсутствие энергозатрат на проведение процесса в этом случае, стоимость проведения процесса определяется потерями углеводородов, следовательно, увеличение доли отбора приводит к удорожанию процесса. Для одностадийного аппарата оптимальным значением доли отбора является тот минимум, при котором реализуется разделение, сокращающее концентрацию диоксида углерода в потоке ретентата до 2 %. В случае проведения процесса с рециклом части ретентата в точку ввода питающей смеси происходит закономерное увеличение потока питающей смеси, что в свою очередь приводит к росту содержания  $\text{CH}_4$  в питающей смеси. Так как ретентат обеднен по  $\text{CO}_2$ , то в случае смешивания этих потоков происходит «разбавление» питающей смеси. Следовательно, с увеличением доли рецикла растут требуемая площадь мембраны и потеря углеводородов, поэтому в случае проведения процесса в одну стадию оптимальным решением является отказ от рециркуляции потока ретентата. При исследовании влияния содержания  $\text{CO}_2$  в питающем потоке на процесс разделения были обнаружены следующие зависимости: с одной стороны, с ростом содержания диоксида углерода в питающем потоке процесс необходимо проводить при большем потоке пермеата (рост доли отбора) для достижения цели по снижению содержания  $\text{CO}_2$  в потоке ретентата до 2 %, что требует большей площади мембраны, и, соответственно увеличивает потери углеводородов; с другой стороны, труднопроникающий компонент смеси – метан, замещается легкопроникающим – диоксидом углерода, что позволяет проводить процесс на меньшей площади мембраны, что сокращает потери углеводородов. С ростом концентрации  $\text{CO}_2$  в разделяемой смеси от 5 до 25 % преобладающим фактором является растущий поток пермеата и увеличение площади, что естественно приводит к росту стоимости проведения процесса. По мере увеличения концентрации  $\text{CO}_2$  с 25 до 40 % происходит незначительное снижение необходимой величины доли отбора и площади, что снижает стоимость процесса, но тем не менее затраты близки к своему максимуму при таких концентрациях  $\text{CO}_2$ .

Исходя из определенных выше зависимостей можно заключить, что при проведении процесса удаления диоксида углерода из природного газа методом мембранного газоразделения в одну стадию, параметром, определяющим стоимость проведения процесса, является потеря углеводородов. Для решения этой проблемы можно использовать двухмодульную конфигурацию аппарата (б) с каскадной организацией потоков и рециркуляцией потока ретентата второго модуля. В случае использования такого аппарата, его эффективность будет определяться следующими параметрами: эквивалентная доля отбора (отношение потока пермеата второго

модуля к питающему потоку), отношение давлений в первом модуле, доля рецикла, отношение давлений на компрессоре и доля ретентата первого модуля в общем отбираемом потоке природного газа (далее будет использоваться формулировка «доля ретентата»). Отношение давлений во втором модуле определяется отношениями давлений в первом модуле и компрессоре.

В отношении эквивалентной доли отбора даны те же рекомендации, что и для одностадийного аппарата. Оптимальным значением этого параметра является тот минимум, при котором удастся достичь сокращения содержания  $\text{CO}_2$  в отбираемом потоке природного газа до 2 %, так как рост этого параметра приводит к сокращению концентрации  $\text{CO}_2$  в отбираемом потоке за счет увеличения энергопотребления и площади мембраны, что ведет к увеличению потерь углеводородов. В ходе определения влияния отношения давлений в первом модуле на стоимость проведения процесса было установлено, что кривая стоимости проходит через минимум по мере роста отношения давлений. В этом случае оптимальное отношение давлений соответствует значению 15. По мере дальнейшего роста, стоимость проведения процесса увеличивается экспоненциально и достигает своего максимума при отношении давлений равном 30. Такое поведение системы связано с тем, что по мере роста перепада давления через мембрану (до определенного значения), уменьшается ее требуемая площадь для достижения поставленной задачи (2 %  $\text{CO}_2$  в отбираемом природном газе), однако при дальнейшем увеличении перепада, происходит увеличение движущей силы процесса и, соответственно, увеличение потока газа через мембрану, что ведет к росту, как площади мембраны, так и энергозатрат на компримирование питающей смеси. Так как авторы исследования [95] определяют расходы на мембраны основной частью капитальных затрат, то ключевым фактором оптимизации является сокращение площади мембраны. Поэтому несмотря на то, что при увеличении значения отношения давлений до 15 происходит увеличение энергозатрат, фактор сокращения площади мембраны превалирует, и за счет этого достигается оптимум стоимости проведения процесса.

Оптимальное значение доли рецикла определялось при ранее установленных оптимальных значениях эквивалентной доли отбора и отношении давлений в первом модуле. Было определено, что зависимость стоимости проведения процесса от доли рецикла носит схожий характер с зависимостью от отношения давлений в первом мембранном модуле. По мере увеличения доли рецикла стоимость проведения проходит свой минимум, и с дальнейшим увеличением рассматриваемого параметра наблюдается удорожание процесса. Такое поведение объясняется следующими эффектами. По мере роста доли рецикла (от 7.5 до 12.5 %) наблюдается снижение значения эквивалентной доли отбора, необходимой для достижения поставленной

задачи (так как питающая смесь обогащена метаном), а следовательно, и к снижению необходимой площади мембраны, однако дальнейшее увеличение доли рецикла (с 12.5 до 17.5 %) уже не обеспечивает значительного снижения значения эквивалентной доли отбора и площади мембраны, но значительно увеличивает нагрузку на компрессор. Таким образом, оптимальная доля рецикла, с учетом ранее оптимизированных параметров, составляет 12.5 %.

В ходе определения влияния отношения давлений на компрессоре на стоимость удаления  $\text{CO}_2$  было установлено, что значение доли рецикла, при котором стоимость проведения процесса минимальна, уменьшается с увеличением отношения давлений на компрессоре. Кроме того, при постоянстве значения доли рецикла и увеличением перепада давления на компрессоре стоимость так же снижается. В общем случае, были установлены следующие зависимости. С увеличением значения отношения давлений на компрессоре наблюдается увеличение оптимальных значений перепада давлений в первом и втором модулях, снижается значение доли рецикла, что ведет к уменьшению питающего потока, а значит, и к снижению площади мембраны. Также, авторы обращают внимание на интересное наблюдение – несмотря на увеличение значения отношения давлений на компрессоре происходит снижение общего энергопотребления. Это связано с тем, что общие энергозатраты складываются из компримирования пермеата первого модуля для подачи в качестве питающей смеси во второй и компримирования потока рецикла до давления питающей смеси. Увеличение отношения давлений на компрессоре приводит к увеличению давления ретентата второго модуля, и соответственно, снижает энергозатраты на компримирование потока рецикла, так как разница между давлениями ретентата второго модуля и питающей смеси сокращается. При этом с увеличением перепада давления на компрессоре энергозатраты этого компрессора возрастают в меньшей степени, чем происходящее снижение энергозатрат компрессора на линии рецикла. Эти два параметра в совокупности приводят к снижению общих энергозатрат аппарата. А поскольку, увеличение перепада давления на компрессоре сокращает еще и общую площадь мембран, то общие капитальные затраты так же сокращаются.

Еще одним важным параметром, позволяющим оптимизировать энергозатраты проведения процесса в двухмодульной конфигурации аппарата (6) является доля ретентата, определяющая вклад ретентата первой ступени в общий отбираемый поток природного газа. Таким образом, при значении этого параметра 100 % весь отбираемый из установки поток представляет собой ретентат из первого модуля. Уменьшение этого параметра означает, что поток ретентата второго модуля вносит вклад в отбираемый поток, и сокращается его доля в потоке рецикла. Было определено, что при снижении доли ретентата возрастает вклад потока

ретентата второго модуля в отбираемый поток, возрастает поток пермеата первого модуля, и, следовательно питающий поток для второго модуля, увеличивается требуемая площадь мембраны для обеих ступеней, возрастает энергопотребление компрессора между двумя модулями. В итоге совокупность этих факторов приводит к удорожанию проведения процесса. Таким образом, оптимальным вариантом для рассматриваемой конфигурации (6), с точки зрения минимизации стоимости проведения процесса, является реализация отбора очищенного природного газа в виде ретентата первого модуля, в то время как ретентат второго модуля полностью рециркулируется в точку ввода питания.

В ходе определения влияния содержания  $\text{CO}_2$  в питающей смеси на стоимость проведения процесса разделения было обнаружено, что во всем диапазоне рассмотренных концентраций диоксида углерода (5 – 40 %) наблюдается удорожание процесса. Такая зависимость объясняется тем, что с ростом концентрации  $\text{CO}_2$  в питающем потоке необходимо увеличивать эквивалентную долю отбора, а следовательно, и площадь мембраны, что приводит к росту потока пермеата первого модуля и большей нагрузки на компрессор между модулями. Таким образом, с ростом содержания диоксида углерода во входящем потоке растут все параметры процесса, приводящие к увеличению стоимости его проведения.

Авторы этого исследования [95] отмечают, что комбинация одностадийного аппарата без рецикла (упрощенная конфигурация 1 или 2) и двухмодульного каскадного аппарата (6) позволяет сочетать преимущества обоих аппаратов: малую требуемую площадь мембраны, малые капитальные затраты, отсутствие энергопотребления (конфигурация 1 или 2) и низкий уровень потерь углеводородов (конфигурация 6). Конфигурация такого комбинированного аппарата схематично представлена на рисунке 11 (7). Оптимизация ранее рассмотренных параметров выполнялась по аналогии с одностадийной и двухмодульной конфигурациями. В случае трехмодульного варианта аппарата (7) был введен ещё один параметр, требующий рассмотрения его влияния на стоимость процесса – доля пермеата предварительного мембранного модуля в общем потоке пермеата, удаляемом из установки.

Таким образом, в рамках оптимизации доли пермеата предварительного модуля было установлено, что при содержании  $\text{CO}_2$  в питающей смеси равном 10 % минимальная стоимость процесса соответствует нулевому значению этого параметра. В этом случае пермеат предварительно модуля не вносит свой вклад в отбираемой из установки поток пермеата. С увеличением содержания диоксида углерода в питающей смеси (до 25 %) наблюдается изменение зависимости стоимости проведения процесса от доли пермеата предварительного модуля. В этом случае минимум стоимости процесса соответствует значению доли пермеата равной 57 %.

В случае определения влияния содержания  $\text{CO}_2$  на стоимость проведения процесса в трехмодульной конфигурации (7) было установлено, что удорожание процесса продолжается по мере роста концентрации диоксида углерода от 5 до 30 %, при котором наблюдается максимум стоимости удаления  $\text{CO}_2$ . При дальнейшем росте содержания  $\text{CO}_2$  в разделяемой газовой смеси (до 40 %) не наблюдается удорожание процесса.

В результате оптимизации всех предложенных конфигураций (1-7) было проведено их сравнение с точки зрения стоимости процесса удаления диоксида углерода. Авторы отмечают, что при проведении процесса при оптимальных значениях параметров конфигурации 1,3,4 и 5 редуцируют до конфигурации 2. Это происходит в следствии того, что при оптимальных условиях процесс в таких конфигурациях проводится без рецикла ретентата второго модуля, а доля ретентата равна 100 %. Несмотря на то, что одностадийная конфигурация самая простая из рассмотренных и ее энергопотребление равно нулю, потеря углеводов столь велика, что делает такой вид аппарата неприменимым на практике. В случае проведения процесса с использованием конфигурации 6 потери углеводов существенно снижаются, однако эксплуатационные и капитальные затраты высоки. Конфигурация 7 сочетает преимущества этих аппаратов (2 и 6) и обеспечивает проведение процесса при минимальных затратах при условии содержания  $\text{CO}_2$  в разделяемой смеси более 14 %. В диапазоне концентраций  $\text{CO}_2$  в питающей смеси от 5 до 14 % стоимость удаления диоксида углерода одинакова для конфигураций 6 и 7.

В рамках работы [96] было проведено исследование мембранного процесса в ходе удаления диоксида углерода из природного газа. Основной задачей было выполнение многопараметрической оценки с использованием разработанной математической модели процесса газоразделения в мембранном аппарате. В работе проведено сравнение трех режимов работы мембранного модуля: прямоточный, противоточный режимы и режим поперечного тока. Для проведения аналитической оценки процесса была предложена двухстадийная конфигурация мембранного аппарата, принципиальная схема которого представлена на рисунке 12. Авторы работы [96] обосновывают выбор такой конфигурации неэффективностью одностадийного разделения заключающейся в недостаточной очистке природного газа, больших потерях целевого компонента, что приводит к низкой степени выделения продукта.

Процесс разделения газовой смеси в предложенной схеме происходит следующим образом. Питающая смесь под давлением 0.5 МПа поступает на вход первого модуля, где реализуется удаление диоксида углерода, в результате чего поток ретентата обедняется легкопроникающим компонентом ( $\text{CO}_2$ ) и отбирается в качестве продукта. Обогащенный диоксидом углерода пермеат (0.12 МПа) компримируется и подается на вход второго

мембранного модуля, где происходит концентрирование диоксида углерода в потоке пермеата, в то время как поток ретентата этого модуля рециркулируется в точку ввода питающей смеси всей установки. В рамках этого исследования авторы предполагают, что рециркулируемый поток ретентата второго модуля близок по своему составу питающей смеси, что предотвращает смешение потоков различного состава и обеспечивает наилучшую эффективность двухстадийного аппарата [97]. В том случае, когда рециркулируемый поток содержит количество  $\text{CO}_2$  превышающее его концентрацию в питающем потоке первый мембранный модуль не обеспечивает эффективного удаления диоксида углерода. Это приводит к увеличению концентрации  $\text{CO}_2$  в ретентате, иными словами, к загрязнению продукта. Низкое же содержание  $\text{CO}_2$  в ретентате второго модуля свидетельствует о потерях  $\text{CH}_4$  из-за высокого значения доли отбора в этом элементе.

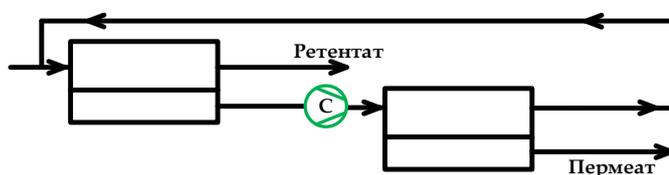


Рисунок 12. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для удаления диоксида углерода из природного газа.

Моделирование процесса проводилось для потока разделяемого газа  $41\,600\text{ м}^3\text{ ч}^{-1}$ , содержащего 10 об.%  $\text{CO}_2$ . Содержание  $\text{CO}_2$  в потоке ретентата являлось фиксированной величиной и составляло 2 об.%. Для расчета было принято, что разделение выполнялось на полуволоконных мембранах с проницаемостью 90 GPU (9 Barrer) по  $\text{CO}_2$  и селективностью для системы  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  20.

В рамках предварительного исследования было проведено сравнение трех режимов работы мембранного модуля. Процесс разделения был рассмотрен как без учета падения давления в подмембранном пространстве, так и с учетом этого эффекта. Сравнение представлено в виде функции содержания  $\text{CO}_2$  в потоке ретентата от величины доли отбора. В результате этого сравнения было показано, что даже с учетом падения давления в полости низкого давления величина доли отбора для снижения содержания  $\text{CO}_2$  с 10 до 2 об.% изменяется незначительно для рассмотренных режимов работы мембранного модуля. Таким образом, в случае прямоточного режима доля отбора оказалась равна  $\sim 0.21$ , в случае реализации поперечного тока  $\sim 0.19$ , а в случае противтока  $\sim 0.17$ . Как видно из полученных результатов, режим поперечного тока обеспечивает промежуточную эффективность разделения. При этом, как отмечалось в работе [98] в случае использования ассиметричных мембран, пористый слой образует барьер

между потоком газа, покидающим селективный слой мембраны, и общим потоком пермеата модуля. Такой эффект приближает ситуацию к режиму поперечного тока. В работе [99] Нарински предложил критерий для оценки влияния толщины пористого слоя мембраны на организацию потоков газа в подмембранном пространстве.

Также, в рамках предварительного исследования был выполнен анализ влияния различных факторов на эффективность разделения газовой смеси в одностадийном аппарате в режиме поперечного тока. В рамках этого анализа оценивалось влияние проницаемостей компонентов смеси и перепада давления на требуемую площадь мембраны и влияние селективности мембраны на степень выделения  $\text{CH}_4$ . Было показано, что зависимость площади от проницаемости характеризуется нелинейной функцией, и высокие значения проницаемостей обоих компонентов приводит к уменьшению требуемой площади. Этот эффект объясняется тем, что в случае высокой проницаемости легкопроникающего компонента, требуемая площадь мембраны сокращается из-за эффективного переноса этого компонента через мембрану, при этом, когда абсолютный поток труднопроникающего компонента также высок, происходит разбавление легкопроникающего компонента, что увеличивает перепад парциальных давлений и приводит к росту движущей силы, что также, в итоге, сокращает требуемую площадь мембраны. В результате анализа влияния перепада давления через мембрану (проницаемость  $\text{CO}_2$  9 Баррер, селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  20) было установлено, что его увеличение закономерно приводит к уменьшению необходимой площади мембраны для снижения концентрации  $\text{CO}_2$  с 10 до 2 об.%. В случае невысокого давления питающей смеси (до 0.25 МПа) определяющим является давления в полости низкого давления модуля. По мере увеличения давления в полости высокого давления, давление в подмембранном пространстве не является определяющим фактором. Анализируя влияние селективности на степень выделения  $\text{CH}_4$  было установлено, что зависимость носит экспоненциальный характер. В диапазоне селективности от 1 до 25 наблюдается быстрый рост степени выделения до 90 %, по мере увеличения селективности до 50 степень выделения достигает значения 95 %, дальнейший прирост в селективности практически не увеличивает степень выделения.

Исследование двухстадийного мембранного аппарата в процессе удаления диоксида углерода из природного газа проводилось с точки зрения взаимного влияния газотранспортных характеристик мембраны и параметров процесса, а именно, влияние проницаемостей компонентов и перепада давления на требуемую площадь мембраны, влияние селективности на величину рециркулируемого потока, долю отбора, степень выделения  $\text{CH}_4$  и энергозатраты на

компримирование потока пермеата первого модуля и зависимость между перепадом давления и степенью выделения  $\text{CH}_4$ .

В результате рассмотрения влияния проницаемостей компонентов через мембрану на ее площадь было установлено, что в случае двухстадийного аппарата эта зависимость носит немонотонный характер. По мере увеличения проницаемостей обоих компонентов смеси сначала наблюдается сокращение площади мембраны первой ступени (наблюдается схожий эффект с разделением на одностадийном аппарате), а затем резкое увеличение требуемой площади. Этот рост связан с увеличением потока рецикла, который вызван увеличением проницаемостей обоих компонентов. Анализ зависимости площади второй ступени показал, что с ростом проницаемостей компонентов наблюдается монотонное снижение площади в этом разделительном элементе. Зависимость общей площади мембраны разделительного аппарата характеризуется зависимостью, наблюдаемой для первого мембранного модуля, так как площадь первого элемента значительно превосходит площадь второго и вносит основной вклад в общую площадь аппарата.

В ходе анализа влияния перепада давления через мембрану на ее площадь было установлено, что эта зависимость монотонна, и увеличение перепада давления ведет к сокращению требуемой площади. Это поведение системы объясняется увеличением движущей силы процесса за счет возросшего перепада парциальных давлений компонентов через мембрану. При этом наибольшее сокращение площади наблюдается для первой ступени аппарата, в то время как площадь второго мембранного модуля сокращается очень незначительно. Так же, как и в предыдущем случае, общая площадь мембраны аппарата зависит в основном от первого мембранного модуля.

По результатам рассмотрения влияния селективности мембраны на долю рециркулируемого потока было установлено, что зависимость характеризуется экспоненциальной функцией. Таким образом, по мере увеличения селективности наблюдается снижение доли рециркулируемого потока, а именно при увеличении селективности до 25 доля рециркулируемого потока снижается от 2.4 до 0.1. По мере дальнейшего увеличения селективности снижение доли рецикла незначительно, например, при значении селективности 90, доля рецикла составляет  $\sim 0.05$ . Такая зависимость объясняется тем, что по мере роста селективности, пермеат первого мембранного модуля обогащается легкопроницающим компонентом – диоксидом углерода, в то время как содержание метана в этом потоке сокращается, что в конечном итоге приводит к уменьшению абсолютного значения потока ретентата второго модуля, и, соответственно к уменьшению рециркулируемого потока.

Анализируя зависимость величины доли отбора от селективности мембраны, было установлено, что зависимость носит экспоненциальный характер. По мере увеличения проницаемости до 50 наблюдается резкое снижение величины доли отбора с 0.85 до 0.12. При дальнейшем увеличении селективности величина доли отбора снижается незначительно, например при значении селективности 90, доля отбора составляет 0.1. Такая зависимость объясняется тем, что с ростом селективности, поток пермеата формируется в основном легкпроницающим компонентом – диоксидом углерода. Поскольку его содержание в питающей смеси мало (10 об.%), то и абсолютная величина потока пермеата становится меньше, что приводит к снижению величины доли отбора.

В результате анализа влияния селективности мембраны на степень выделения  $\text{CH}_4$  из природного газа с использованием двухстадийного аппарата было установлено, что зависимость характеризуется экспоненциальной зависимостью. По мере увеличения селективности мембраны наблюдается резкий рост степени выделения, таким образом, при значении селективности выше 10, степень выделения составляет 95 %. Это объясняется тем, что с ростом селективности, поток пермеата обедняется метаном, и, соответственно, большая его часть отбирается в качестве продукта из потока ретентата первого модуля.

По итогу определения влияния селективности на энергозатраты компрессора было установлено, что зависимость также определяется экспоненциальной функцией. Таким образом, при значении селективности 10, энергозатраты на компримирование составляют 1.75 МВт, при увеличении селективности до 30, энергозатраты составляют 1 МВт, при дальнейшем увеличении селективности снижение энергозатрат незначительно и составляют 0.75 МВт при селективности мембраны равной 90. Такое поведение системы вызвано тем, что с ростом селективности мембраны уменьшается величина потока пермеата, который необходимо компримировать перед подачей во второй модуль. Следовательно, с уменьшением значения потока уменьшается нагрузка на компрессорный узел.

Далее, авторы выполнили сравнение трех вариантов мембранного аппарата: одностадийный аппарат (селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  20), одностадийный аппарат (селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  50) и двухстадийный аппарат (селективность  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  20). Сравнение было выполнено на основе полученных зависимостей степени выделения  $\text{CH}_4$  от чистоты  $\text{CH}_4$  в отбираемом потоке. В результате сравнения было установлено, что одностадийный аппарат ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 20$ ) обеспечивает чистоту метана в ретентате равную 98 об.% при степени выделения 89 %, одностадийный аппарат ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 50$ ) способен производить очистку природного газа такого же уровня при степени выделения 98 %. В случае использования двухстадийного

мембранного аппарата ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 20$ ) при степени выделения  $\text{CH}_4$  98 достигаемая чистота метана составляет 99.5 об.%, а при чистоте метана 98 об.% степень выделения  $\text{CH}_4$  составляет ~99 %.

Заключительным этапом исследования [96] было сравнение энергозатрат на проведение процесса удаления диоксида углерода из природного газа двумя методами: мембранное газоразделение и химическая абсорбция с использованием аминов. Двухстадийный мембранный аппарат расходует  $107.5 \text{ кДж м}^{-3}$  электроэнергии, а абсорбционная установка тратит 600-900  $\text{кДж м}^{-3}$  тепловой энергии. Даже с учетом коэффициента перевода тепловой энергии в электрическую (3 – 4), процесс мембранного газоразделения оказывается менее энергоемким.

#### 1.1.6.2. Удаление углеводородов $\text{C}_{3+}$

Добываемый природный газ обычно содержит пропан, бутан и другие высшие углеводороды. Существует ряд причин для контроля концентрации этих компонентов в потоке газа. Так, на уделенных участках добычи природного газа, для работы полевых компрессорных установок и энергетических турбин доступен только неочищенный природный газ. Высокий уровень концентрации тяжелых углеводородов негативно сказывается на эксплуатации оборудования из-за детонации и коксования в двигателях. Поэтому предварительная очистка газа необходима в таких условиях. Также, большое количество природного газа добывается в виде побочного продукта добычи нефти. Как правило такой газ компримируется и закачивается в пласт, где залегают нефть. Несмотря на то, что объемное содержание тяжелых углеводородов невелико, их масса составляет треть массы этой газовой смеси. Отделение тяжелых углеводородов от газа с последующим смешением тяжелых веществ с жидкой нефтью увеличивает количество образующихся транспортируемых углеводородных жидкостей. Наконец, чтобы избежать проблем, вызванных конденсацией жидкостей, точка росы природного газа США часто снижается до  $-20^\circ \text{C}$  перед подачей в трубопровод. Это означает удаление части газа пропана, бутана и высших углеводородов.

Традиционно применяемой технологией отделения тяжелых углеводородов от природного газа является охлаждение с последующей конденсацией. Конденсированные тяжелые углеводороды, отделенные от газового потока, затем подвергаются фракционной перегонке для извлечения отдельных компонентов. Поскольку охлаждение является дорогостоящим процессом и использует большое количество энергии, возникает потребность в альтернативных подходах, таких как мембранное газоразделение.

Компанией MTR (Membrane Research & Technologies) было предложено решение для снижения точки росы природного газа на основе двухстадийного мембранного аппарата [100]. Принципиальная схема и фотография этой установки представлены на рисунках 13 и 14. Неочищенный природный газ под высоким давлением подается в точку ввода питающей смеси системы. Разделение осуществляется в мембранных модулях, содержащих мембрану, характеризующуюся высокой селективностью для системы  $\text{CH}_4/\text{углеводороды } \text{C}_{3+}$ . В первом модуле осуществляется обеднение разделяемой газовой среды высшими углеводородами, которые удаляются из модуля в виде пермеата. Поток пермеата далее компримируется и подается в узел конденсации, где осуществляется отделение высших углеводородов. Выходящий из конденсатора поток все еще содержит большое количество несконденсированных высших углеводородов поэтому он подается на второй мембранный модуль в виде питающей смеси. На втором модуле реализуется дальнейшее концентрирование  $\text{C}_{3+}$  углеводородов. Поток пермеата второго модуля, обогащенный высшими углеводородами, рециркулируется и вводится в точку системы до компрессора с целью выделения большего количества высших углеводородов. Высшие углеводороды непрерывно концентрируются до тех пор, пока не будет достигнута точка их конденсации, и они будут удалены в виде углеводородных жидкостей. Ретентат второго модуля также рециркулируется и подается в точку ввода питания системы. Такая система позволяет снизить точку росы природного газа на  $25^\circ\text{C}$ . Однако, авторы этого изобретения отмечают, что стоимость эксплуатации компрессорного узла больше (а иногда существенно больше), чем стоимость мембранного блока. Применение более селективных мембранных материалов позволит снизить нагрузку на компрессор, но в настоящее время не существует мембран с более высокой селективностью, чем у материалов на основе кремнийорганических полимеров.

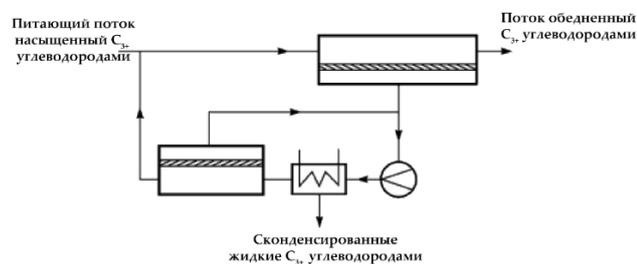


Рисунок 13. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для выделения  $\text{C}_{3+}$  углеводородов из потока природного газа.



Рисунок 14. Фотография двухстадийного мембранного аппарата для выделения  $C_{3+}$  углеводородов из потока природного газа.

Рассмотренное выше изобретение защищено патентом [101], в котором, кроме аппарата, приведенного на рисунке 13, предложены две его вариации. Принципиальные схемы аппаратов изображены на рисунках 15-17. В конфигурации, представленной на рисунке 15 движущая сила в виде перепада давления через мембрану создается вакуумным насосом в полости низкого давления первого модуля, в конфигурации, изображенной на рисунке 16 используется вакуумный насос в полости низкого давления первого модуля для создания движущей силы выход которого подключен к компрессору, конфигурация, чья принципиальная схема приведена на рисунке 17, снабжена двумя компрессорами: на линии подачи разделяемого газа, и в полости низкого давления первого мембранного модуля.

В тексте патента [101] приводятся результаты математического моделирования предложенного изобретения, однако рассмотрение выполнено только для одного варианта аппарата (рисунок 15). В качестве параметров процесса были определены: поток питающей смеси  $170 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ , давление питающей смеси 0.11 МПа, давление в полости низкого давления первого мембранного модуля 2.6, 6.6 и 13.3 кПа, селективность мембраны  $\text{CH}_4/\text{C}_{3+}$  40, содержание  $\text{C}_{3+}$  углеводородов в питающей смеси 2, 4, 5 %, содержание  $\text{C}_{3+}$  углеводородов в очищенном природном газе 0.5, 1 и 0.5 % соответственно. В рамках этого исследования были рассмотрены три вариации аппарата, рассмотренного выше (рисунки 13 и 14), ключевыми отличиями которых является расположение вакуумного и компрессорного узлов. Результаты, полученные для двухстадийного аппарата с вакуумным насосом в полости низкого давления сравнены с одностадийным аппаратом (Таблица 6)

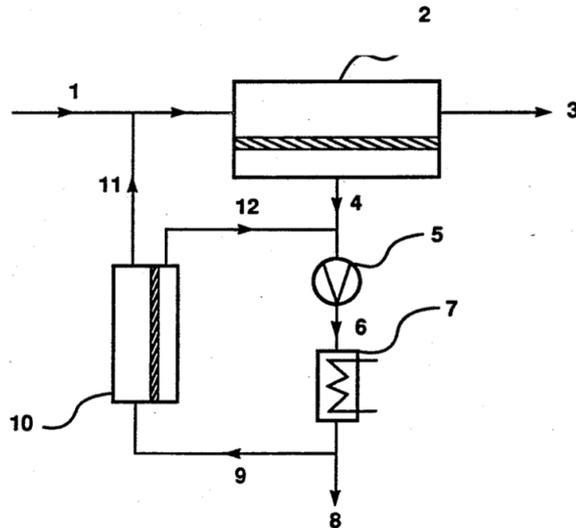


Рисунок 15. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для удаления  $C_{3+}$  углеводородов из природного газа, использующего вакуумный насос для создания движущей силы.

В результате рассмотрения первой конфигурации (рисунок 15) при содержании  $C_{3+}$  углеводородов 2 % было установлено что по мере уменьшения давления в полости низкого давления (роста перепада давления через мембрану) снижается требуемая площадь мембраны. В соответствии с величинами давления, указанными в параметрах модели, площадь мембраны составляет 55, 113 и 271 м<sup>2</sup>. При разделении смеси, содержащей 4 %  $C_{3+}$  углеводородов требуемая площадь равна 49, 97, 228 м<sup>2</sup>. Рассмотрение случая, когда содержание  $C_{3+}$  углеводородов составляет 5 %, было выполнено для дополнительного значения уровня вакуума в полости низкого давления первого модуля равного 1.3 кПа. Площадь мембраны в соответствии с ростом давления в подмембранном пространстве составила 65, 87, 179 и 441 м<sup>2</sup>.

Как видно из таблицы 5, двухстадийный мембранный аппарат характеризуется меньшей площадью мембраны и пониженной нагрузкой на вакуумный насос для всех рассмотренных концентраций  $C_{3+}$  углеводородов и давлений в полости низкого давления мембранного модуля.

Таблица 5. Сравнение одностадийного и двухстадийного мембранных аппаратов для удаления  $C_{3+}$  углеводородов из природного газа.

Давление в ПНД, МПа	Одностадийный аппарат		Двухстадийный аппарат	
	Площадь мембраны, м <sup>2</sup>	Производительность насоса, м <sup>3</sup> мин <sup>-1</sup>	Площадь мембраны, м <sup>2</sup>	Производительность насоса, м <sup>3</sup> мин <sup>-1</sup>
$C_{3+}$ 2 %				
0.2	72	14.3	55	11.35
0.5	163	11.67	113	8.33
1.0	430	13.99	271	8.92
$C_{3+}$ 4 %				
0.2	54	12.8	46	11.72
0.5	114	9.01	88	7.87
1.0	291	9.91	192	7.87
$C_{3+}$ 5 %				
0.1	65	32.71	62	31.46
0.2	87	20.13	82	19.06
0.5	179	14.05	163	12.86
1.0	441	14.92	390	13.31

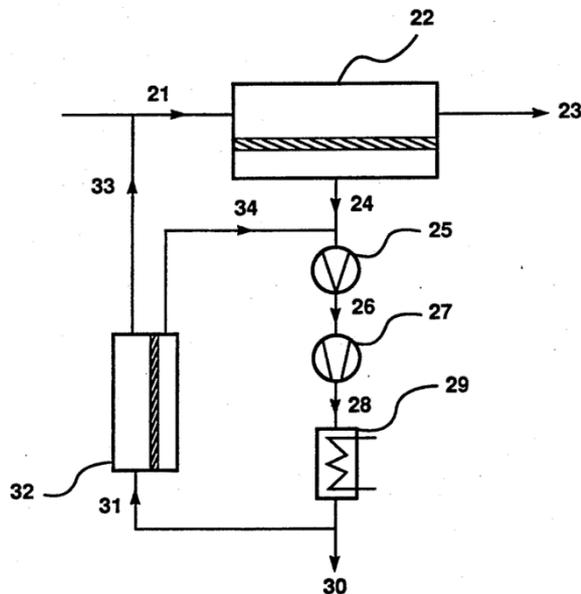


Рисунок 16. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для удаления  $C_{3+}$  углеводородов из природного газа, использующего вакуумный насос и компрессор для создания движущей силы.

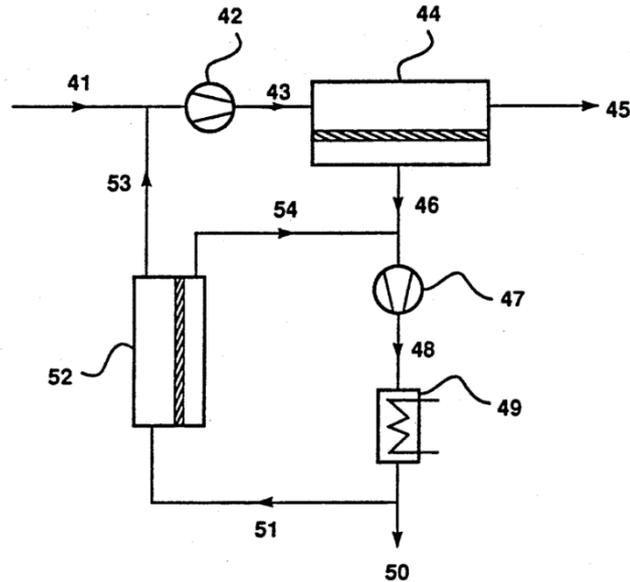


Рисунок 17. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для удаления  $C_{3+}$  углеводородов из природного газа, использующего вакуумный насос в полости низкого давления модуля и компрессор на линии ввода разделяемой газовой смеси для создания движущей силы.

### 1.1.6.3. Осушение газа

Осушение природного газа — это повсеместно применяемый этап технологического маршрута подготовки газа перед подачей в трубопровод. Такая процедура необходима для предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводе и коррозии оборудования. Как правило, удаление воды из природного газа выполняется непосредственно в месте его добычи и традиционно для этого применяются абсорбенты, такие как диэтилен- или триэтиленгликоль.

Как правило, природный газ содержит около  $\sim 1000$  ppm воды, осушка абсорбцией с применением гликолей позволяет сократить содержание воды до 100 ppm, что удовлетворяет технические требования и позволяет избежать выпадения конденсата, формирования гидратов и коррозии. Абсорбционные аппараты, применяемые для удаления влаги, дешевы и малы в сравнении с аминовыми абсорбционными колоннами для удаления кислых газов, так как количество воды, подлежащее удалению мало. Например, типичная система, предназначенная для осушки  $2.85 \cdot 10^5$  м<sup>3</sup> природного газа стоит порядка 100 000 \$ США. Такая система полностью автоматизирована и использует пневмоприводы для регулировки органов управления, клапанов и насосов. Эксплуатационные расходы такого аппарата составляют несколько центов на 28 м<sup>3</sup> очищенного газа.

Низкая стоимость и широкое применение в промышленности систем дегидратации на основе гликоля являются существенной преградой для мембранной технологии. Разработка конкурентоспособных мембранных систем осушения для обработки природного газа не является проблемой мембранных материалов поскольку существует ряд материалов с очень высокой селективностью для систем  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  [88,102–105]. Как правило, проницаемость паров воды в несколько раз выше проницаемости диоксида углерода [88]. Например, для осушения природного газа могут быть использованы те же мембраны, что и для дегидратации воздуха. Такие мембраны демонстрируют селективность для  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 \geq 500$ . Основная проблема применения мембранной технологии для удаления влаги заключается в неизбежных потерях метана в пермеате. В отличие от процессов осушения воздуха, где потери не так критичны, потеря даже 1 % метана делает процесс мембранного газоразделения неконкурентоспособным. Например, при удалении влаги с использованием одностадийного мембранного аппарата, поток пермеата составляет 4-5 % от питающего потока. С учетом того, что разделяемая смесь содержит около 1000 ppm воды, подлежащей удалению, существенная часть метана проникает через мембрану вместе с парами воды. При этом увеличение селективности используемой мембраны не сможет решить эту проблему, так как в случае разделения на одном мембранном модуле эффективность процесса ограничена перепадом парциальных давлений через мембрану [77]. В работе [100] был проведен анализ потерь метана и требуемой площади мембраны от отношения давлений через мембрану при следующих условиях: селективность  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  500, содержание воды в питающем потоке 1000 ppm, в ретентате 100 ppm, давление питающей смеси 6.9 МПа, давление в полости низкого давления варьировалось. Было показано, что для сокращения потерь метана до 1 % процесс необходимо проводить при отношении давлений  $\geq 800$ , т.е. при 8.6 кПа в полости низкого давления. При этом требуемая площадь мембраны составляет 1.5. В случае проведения процесса при атмосферном давлении в подмембранном пространстве потери метана составляют ~5 %.

В 1995 г была предложена конфигурация мембранного аппарата для удаления паров воды из природного газа [106]. Изобретение представляет собой двухстадийный мембранный аппарат, принципиальная схема которого приведена на рисунке 18. Такой аппарат предназначен для осушения газа с остаточным содержанием влаги в отводимом потоке  $\leq 150$  ppm. Разделяемая газовая смесь (12) подается в первый мембранный модуль (14) под давлением не менее 1.72 МПа. В мембранном модуле смесь разделяется на два потока: сухой поток ретентата, и поток пермеата обогащенный парами воды (давление до 0.4 МПа). Затем пермеат поступает в компрессор (18), где его давление повышается не менее чем на 0.35 МПа. Сжатый поток пермеата (20) подается в

конденсатор (22). Сжатый охлажденный поток газа (24) далее поступает в сепаратор (26) где сконденсированная влага отделяется в виде воды (28). Осушенный газ (30) является питающей смесью для второго мембранного модуля (32). Пермеат этого модуля (40) преимущественно состоит из влаги и небольшого количества осушаемого газа. Ретентат второго модуля (34), содержащий только сухой газ, поступает на делитель потоков (36). Разделенный на два потока ретентат используется в качестве продувки обоих модулей. Таким образом поток (42) подается в подмембранное пространство первого модуля, а поток (38) в подмембранное пространство второго. Таким образом, в полостях низкого давления обоих модулей реализуется разбавление легкопроникающего компонента – паров воды, что обеспечивает повышенную движущую силу. При этом, это позволяет проводить процесс разделения в противоточном режиме. Как правило, количество газа, отводимого из второго модуля (32) в виде потока пермеата (40) составляет менее 2 %, а зачастую менее 1 % от величины питающего потока всего аппарата. Таким образом, потери разделяемого сырьевого потока не превышают 2 %.

На рисунке 19 представлен еще один вариант аппарата для удаления влаги из потока газа предложенный в том же патенте [106]. Поток влажного газа под давлением вводится в первый мембранный модуль, где происходит разделение на два потока: ретентат (92), содержащий менее 150 ppm воды, и пермеат (56), обогащенный водяными парами (давление от 0 до 0.4 МПа). Этот поток (56) поступает в смесительный элемент (58), где он смешивается с потоком пермеата (60) второго мембранного модуля (82). Образовавшийся в результате смешения поток (62) поступает в компрессорный узел (64). В результате сжатия давление возрастает не менее чем на 0.35 МПа. Поток сжатого газа (66) направляется в охлаждающий элемент (68). Охлажденный газ под давлением (70) поступает в конденсатор (72), где реализуется отделение жидкой фазы воды (73). Сухой поток газа (74) поступает в устройство деления потоков (76), с помощью которого которого происходит удаление избытков газа из системы (78). Поток газа (80) далее попадает во второй мембранный модуль (82), где разделяется на пермеат (смешивающийся с пермеатом первого мембранного элемента) и ретентат, который по аналогии с первой конфигурацией (Рисунок 18) разделяется на два потока (88 и 90), которые используются в качестве продувки полостей низкого давления обоих мембранных модулей.

Авторы изобретения отмечают, что использование таких аппаратов позволяет эффективно осушать природный газ, содержащий от 500 до 2000 ppm H<sub>2</sub>O, до 150 ppm H<sub>2</sub>O со степенью выделения продукта  $\geq 98$  %. Для реализации такого процесса рекомендуется использовать разные мембраны для первой и второй стадии: высокоселективную мембрану ( $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{газ}) > 100$ ) в первом модуле, и менее селективную ( $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{газ}) > 25$ ), но более проницаемую во втором. Это связано с

тем, что на первой стадии необходимо удалить большую часть воды минимизируя количество газа, проникшего через мембрану. Вторая мембрана должна быть более проницаема для паров воды, чтобы обеспечивать ее эффективное удаление. Общая рекомендация по проницаемости для паров воды представляет собой диапазон значений от 50 до 5000 GPU.

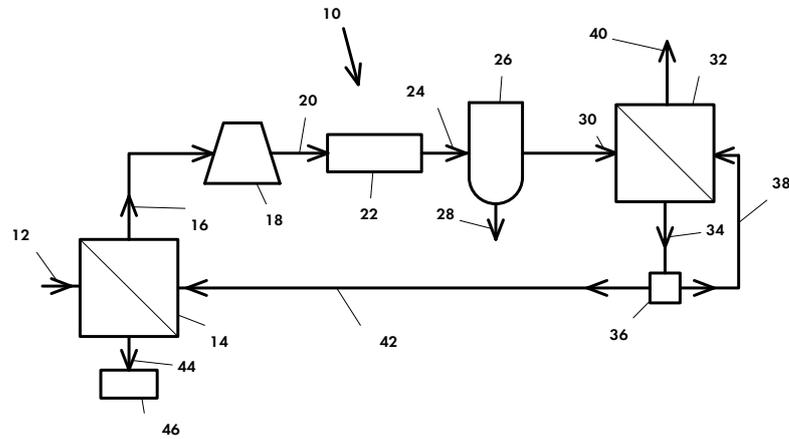


Рисунок 18. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для осушения газа с рециркуляцией потока ретентата для продувки полостей низкого давления мембранных модулей.

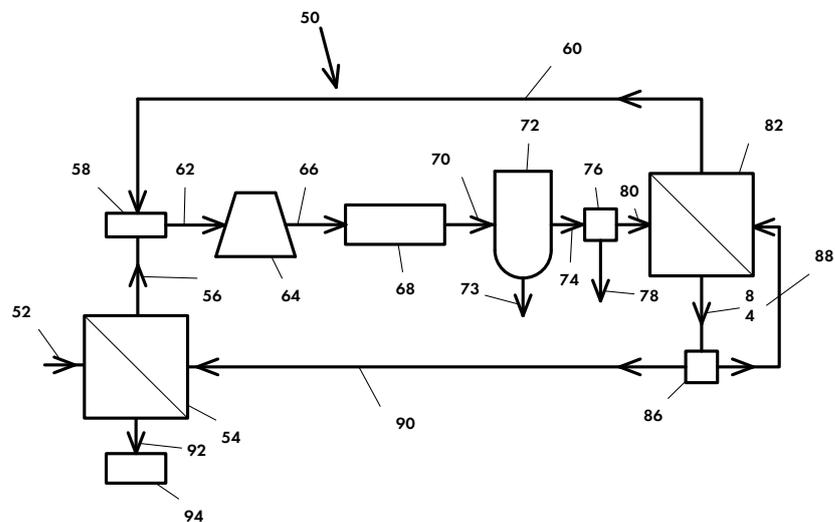


Рисунок 19. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата для осушения газа с рециркуляцией потока ретентата для продувки полостей низкого давления мембранных модулей и рециркуляцией потока пермеата для снижения потерь осушаемого газа.

Для подтверждения эффективности предложенных аппаратов была проведена экспериментальная оценка на примере осушения метана, содержащего 1000 ppm воды. Газ, температурой 38°C подавался под давлением 6.9 МПа. Проницаемость полволоконной

мембраны для паров воды была равна 1000 GPU и селективностью  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  500. Сухой газ, удаляемый из системы, содержал 42 ppm воды.

#### 1.1.6.4. Выделение гелия из природного газа

Природный газ является основным источником гелия. По российским стандартам, газ считается гелийсодержащим, если концентрация гелия составляет более 0.05 %. При сжигании природного газа, гелий рассеивается в атмосфере, и не удерживаясь земным притяжением, уходит в космос, что приводит к утрате невозполнимого природного ресурса. В связи с этим, целесообразно извлекать гелий на местах эксплуатации месторождений природного газа, для дальнейшей переработки или хранения, если в настоящий момент объемы добываемого гелия не востребованы. Современный технологический маршрут подготовки природного газа состоит из нескольких ключевых этапов: очистка от механических примесей, осушение газа, удаление конденсируемых углеводородов, компримирование перед подачей в газотранспортную систему. Стадию извлечения гелия целесообразно интегрировать в конце технологической цепочки, до или после стадии компримирования.

Традиционно для выделения гелия из природного газа используется низкотемпературная конденсация, однако в случаях выделения гелия непосредственно в месте добычи природного газа мембранная технология представляет интерес из-за простоты эксплуатации установок и низких эксплуатационных расходов. Кроме того, в настоящее время существуют коммерчески-доступные газоразделительные мембраны с селективностью 50 для пары  $\text{He}/\text{CH}_4$  (Air Liquide и Ube).

В работе [107] был рассмотрен ряд конфигураций мембранных аппаратов для задач выделения гелия из природного газа. Для оценки эффективности различных мембранных аппаратов был использован метод математического моделирования процесса газоразделения. Сравнение конфигураций аппаратов проводилось с точки зрения приведенных энергозатрат, включающих в себя энергопотребление компрессоров и потери метана в энергетических единицах. Под этими потерями подразумевается энергия, которую можно было получить в газовой турбине при сжигании содержащегося в обогащенном гелием потоке природного газа. Для построения модели процесса были определены следующие условия: производительность по очищенному от гелия природному газу равна  $1000 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$ , содержание гелия в питающем потоке 0.5 об.%, а в очищенном потоке природного газа 0.05 об.%, давление на входах в мембранные модули 8 МПа, давление в полостях низкого давления модулей 0.1 МПа, селективность

мембраны для системы He/CH<sub>4</sub> 50. Кроме того, поток, обогащенный гелием, необходимо сжать до давления 15 МПа, что так же учтено в модели. Кроме того, состав природного газа сведен к бинарной газовой системе из метана и гелия. Авторы работы обосновывают это схожими величинами проницаемостей CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> углеводородов, а также схожими величинами проницаемостей He и H<sub>2</sub>. В работе были рассмотрены 5 конфигураций мембранного аппарата. Принципиальные схемы аппаратов представлены на рисунках 20-22.

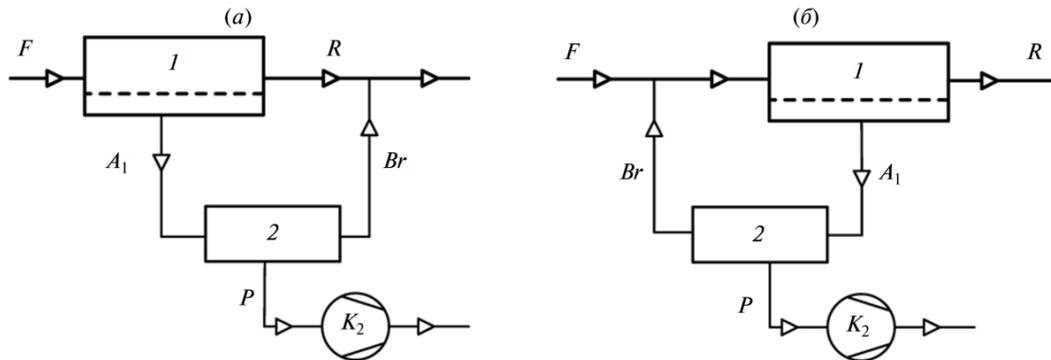


Рисунок 20. Принципиальная схема двухстадийного мембранного аппарата с каскадной организацией потоков для выделения гелия из природного газа: (а) с объединением потоков ретентата из первого и второго модулей; (б) с рециркуляцией потока ретентата второго модуля в точку ввода питающей смеси.

В конфигурациях, представленных на рисунке 20, природный газ под давлением 8 МПа поступает в первый мембранный модуль, где происходит разделение на два потока: поток ретентата, обедненный гелием, т.е. очищенный природный газ, готовый к подаче в газотранспортную систему и поток пермеата, обогащенный гелием. Поток пермеата под давлением 0.1 МПа далее попадает в компрессорный узел, где сжимается до 8 МПа перед подачей во второй мембранный модуль. Обогащенный гелием поток под давлением поступает во второй модуль. В результате разделения потока газа в этом модуле образуется поток пермеата обогащенный гелием готовый к финальному компримированию до 15 МПа и поток ретентата, который в зависимости от конфигурации либо объединяется с потоком ретентата первого модуля (рисунок 20 (а)), либо рециркулируется в точку вводу питающей смеси (рисунок 20 (б)).

Эти конфигурации двухстадийного мембранного аппарата были сравнены между собой и с одностадийным мембранным аппаратам с точки зрения приведенных энергозатрат в зависимости от селективности мембраны. Приведенные энергозатраты сокращаются по мере роста селективности мембраны. Такое поведение обусловлено ростом эффективности разделения смеси в каждом мембранном модуле. Таким образом, с ростом селективности поток пермеата первого модуля становится более обогащенным гелием, а количество метана, проникающего под

мембрану, сокращается, что сказывается на уменьшении потока пермеата. Это в свою очередь приводит к уменьшению нагрузки на компрессорный узел установки. В результате сравнения трех конфигураций (при фиксированном значении селективности для системы He/CH<sub>4</sub> равной 50) было установлено, что наибольшая величина энергозатрат соответствует одностадийному мембранному аппарату ( $\sim 0.29$  кВт ч м<sup>-3</sup>). В случае использования двухстадийных аппаратов величины, приведенных энергозатрат составили  $\sim 0.03$  и  $\sim 0.045$  кВт ч м<sup>-3</sup> для конфигураций, представленных на рисунках 20 (б) и 20 (а) соответственно. Несмотря на то, что одностадийный аппарат не использует компрессор, величина приведенных энергозатрат превышает ту же величину двухстадийных аппаратов на порядок. Это обусловлено тем, что потери метана при выделении гелия в одну стадию столь велики, что количество энергии, которое можно было получить в газовой турбине при сжигании содержащегося в обогащенном гелием потоке природного газа превышает энергозатраты обоих компрессорных узлов двухстадийного аппарата. Авторы отмечают, что эффективность двухстадийной схемы можно увеличить применением в качестве второй ступени вместо одного мембранного модуля более сложных схем, например, двухмодульной одноконтурной рециркуляционной схемы. Принципиальные схемы двух вариантов такого аппараты приведены на рисунке 21.

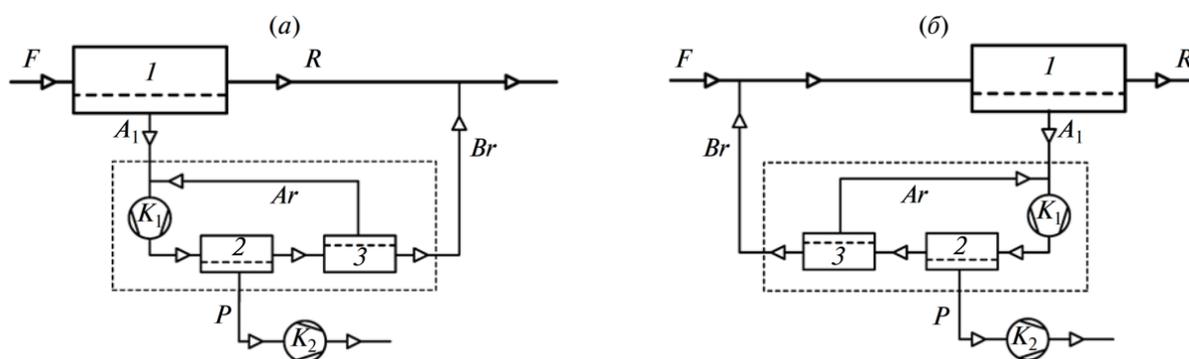


Рисунок 21. Принципиальная схема трехмодульного мембранного аппарата для выделения гелия из природного газа с каскадной организацией потоков между первым и вторым модулями и последовательным соединением с третьим с рециркуляцией потока пермеата третьего модуля:

- (а) с объединением потоков ретентата из первого и третьего модулей; (б) с рециркуляцией потока ретентата третьего модуля в точку ввода питающей смеси.

Принцип работы таких аппаратов во многом аналогичен ранее рассмотренным аппаратам (Рисунок 20). Пермеат первого модуля сжатый до 8 МПа на компрессорном узле поступает в последовательно соединенные мембранные модули, где происходит выделение потока газа, обогащенного гелием (пермеат) из второго модуля, в то время как ретентат из этого модуля является питающей смесью для третьего модуля. На третьем модуле реализуется дальнейшее

концентрирование гелия. Поток пермеата третьего модуля рециркулируется и вводится в точку до компрессора. Ретентат третьего модуля, в зависимости от схемы, объединяется с ретентатом первого модуля (Рисунок 21 (а)) или рециркулируется в току ввода питающей смеси всей установки (Рисунок 21 (б)). Оптимизация процесса за счет использования рециркуляционного контура обусловлена тем, что такое решение позволяет увеличить концентрацию гелия в потоке пермеата из второго модуля, что снижает объемную величину потока и снижает нагрузку на компрессор. Кроме того, за счет более эффективного концентрирования гелия снижается величина потерь метана, что положительно сказывается на приведенных энергозатратах процесса.

Далее, авторы работы произвели оценку энергозатрат, используя в качестве аргумента степень выделения метана на второй стадии технологической схемы, определяемая отношением потока метана из третьего модуля к потоку метана в питающей смеси. Кроме оценки приведенных энергозатрат процесса была проведена оценка вклада каждого из компонентов: энергозатраты первого и второго компрессоров и потери метана в энергетических единицах.

В результате анализа энергозатрат в зависимости от степени извлечения метана было установлено, что энергозатраты первого компрессора увеличиваются по мере роста степени выделения. При этом в диапазоне 98 – 100 % степени извлечения метана функция приобретает экспоненциальный характер, в то время как в диапазоне степени извлечения метана от 86 до 98 % зависимость была линейной. В случае же потерь метана в энергетических единицах наблюдается закономерное снижение по мере роста степени извлечения метана. Таким образом энергозатраты первого компрессора и потери метана в энергетических единицах являются конкурирующими факторами. Сравнивая приведенные энергозатраты рассмотренных конфигураций (Рисунки 20 и 21) видно, что двухстадийная конфигурация с объединением потоков ретентата из первого и второго модулей (Рисунок 20 (а)) характеризуется наибольшими приведенными энергозатратами ( $\sim 0.043$  кВт ч м<sup>-3</sup>), при этом наименьшая величина энергозатрат ( $\sim 0.022$  кВт ч м<sup>-3</sup>) соответствует трехмодульному аппарату с рециркуляцией потока ретентата третьего модуля в точку ввода питающей смеси (Рисунок 21 (б)). Авторы работы [107] отмечают, что в классе двухстадийных однокомпрессорных схем (второй компрессор не участвует в процессе разделения) возможна организация третьего контура рециркуляции, когда часть потока пермеата последнего модуля возвращается на вход компрессора первого компрессора. Однако, проведенные расчеты показали, что введение третьего контура при заданных в этой работе условиях не приводит к уменьшению энергозатрат.

Также, для задач выделения гелия из природного газа возможно использование другой конфигурации мембранного аппарата (Рисунок 22). В такой схеме, питающая смесь подается в первый мембранный модуль под давлением 8 МПа и разделяется на два потока. Поток пермеата, обогащенный гелием отбирается в качестве продукта. Поток ретентата первого модуля используется как питающая смесь для второго модуля. Пермеат второго модуля компримируется до давления 8 МПа и рециркулируется в точку ввода питания установки. Поток ретентата второго модуля является очищенным от гелия природным газом, готовым к подаче в газотранспортную систему.

В результате оценки приведенных затрат в зависимости от степени извлечения метана для этой конфигурации аппарата было установлено, что даже минимум величины приведенных энергозатрат более чем в два раза превышает ту же величину для конфигурации, представленной на рисунке 21 (б) и составляет  $\sim 0.049$  кВт ч м<sup>-3</sup>. В заключении исследования [107] авторы отмечают, что рассчитанная степень выделения обусловлена снижением концентрации гелия в перерабатываемом потоке природного газа с 0.5 до 0.05 об.% в соответствии с ГОСТ Р 53521-2009 [108]. При этом рассмотренные рециркуляционные схемы способны обеспечить остаточную концентрацию гелия в природном газе на уровне 0.01 об.% и ниже.

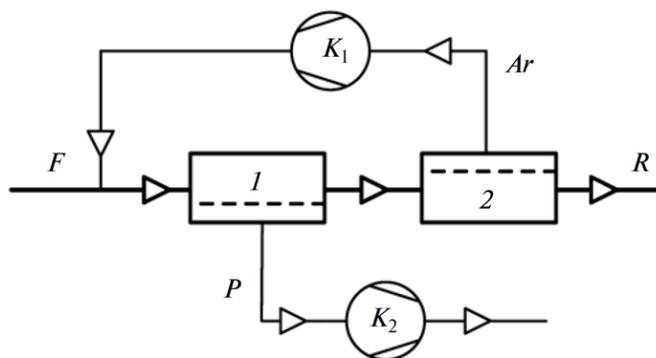


Рисунок 22. Двухмодульный мембранный аппарат для выделения гелия из природного газа с последовательным соединением и рециркуляцией потока пермеата второго модуля.

В исследовании тех же авторов [109] было проанализировано влияние селективности мембраны на эффективность выделения гелия из природного газа с использованием ранее определенной оптимальной конфигурации мембранного аппарата (рисунок 21 (б)). Исследование так же, как и в предыдущем случае проводилось методом численного моделирования. Для построения модели процесса были определены следующие значения параметров проведения процесса: поток очищенного газа готового к подаче в газотранспортную систему равен 1000 м<sup>3</sup> ч<sup>-1</sup> и содержит 0.01 об.% He. Содержание He в питающем потоке составляет 0.5 об.%, давление в подмембранном пространстве всех модулей равно 0.1 МПа, а давление в полостях высокого

давления варьируется от 2 до 10 МПа, селективность используемой мембраны также варьируется в диапазоне 30 – 120 для системы He/CH<sub>4</sub>.

Анализ влияния селективности мембраны на концентрацию He в потоке пермеата первого мембранного модуля был выполнен для различных фиксированных значений отношений давления (от 20 до 100). В ходе этого анализа было установлено, что количество He в потоке пермеата закономерно увеличивается с ростом селективности, при этом при малых значениях селективности (до 50) отношение давлений слабо влияет на концентрацию He. По мере роста селективности мембраны, отношение давлений оказывает большее влияние на концентрацию He в пермеате. Таким образом, при селективности мембраны He/CH<sub>4</sub> равной 30 концентрация He в пермеате составляет ~2.8 и ~2.9 об.% при отношении давлений 80 и 100 соответственно, однако при  $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4) = 120$  концентрация гелия в пермеате равна ~5.8 и ~6.5 об.% (максимальная концентрация He в пермеате) для тех же отношений давлений. Далее был выполнен анализ влияния отношения давлений на содержание He в потоке пермеата первого модуля при фиксированных значениях селективности мембраны. Поведение зависимостей схожи с ранее рассмотренными. При увеличении перепада давления на мембране концентрация гелия в потоке пермеата растет, а влияние селективности увеличивается.

Также, в рамках работы [109] было проведено исследование влияния селективности мембраны и отношения давлений на коэффициент деления потока в первом мембранном модуле аппарата. Было показано, что величина коэффициента деления потока уменьшается как с увеличением перепада давления, так и с увеличением селективности мембраны. Если отношение давлений принимает высокие значения, то его изменение не приводит к значительному изменению величины коэффициента деления потока. При любом значении отношения давлений коэффициент деления потока возрастает с увеличением селективности мембраны.

В качестве критерия оптимизации аппарата авторы определили приведенные энергозатраты. Анализируя зависимость приведенных энергозатрат от степени извлечения метана и селективности мембраны при фиксированном значении отношения давлений равном 50 было установлено, что зависимость энергозатрат от степени извлечения имеет минимум при всех значениях селективности и монотонно убывает с увеличением селективности при всех степенях выделения. Авторы отмечают, что повышение селективности выше 50 не оказывает значительного влияния на энергозатраты. Таким образом минимум энергозатрат (~0.022 кВт ч м<sup>-3</sup>) соответствует степени извлечения 99.7 % и селективности 120, при этом при  $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4) = 60$  и той же степени извлечения приведенные энергозатраты составляют около 0.031 кВт ч м<sup>-3</sup>. В результате анализа влияния селективности и отношения давлений на приведенные энергозатраты

было установлено, что приведенные суммарные энергозатраты монотонно уменьшаются с увеличением как селективности, так отношения давлений через мембрану, причем абсолютные значения энергозатрат уменьшаются, как при увеличении селективности, так и при увеличении перепада давления. Уменьшение энергозатрат при повышении отношения давлений может показаться нелогичным, однако, такой результат объясняется двумя факторами: повышение перепада давления приводит к уменьшению коэффициента деления потока первой ступени; повышение перепада давления приводит к повышению концентрации гелия в потоке пермеата первого модуля. Первый фактор приводит к снижению потока пермеата первого модуля, что обуславливает снижение нагрузки на компрессор, второй приводит к снижению величины рециркуляционного потока.

В заключении исследования [109] авторы отмечают, что увеличение давления в полости низкого давления приводит к существенному росту необходимой площади мембраны и энергозатрат. Таким образом, при изменении давления в подмембранном пространстве с 0.1 до 0.3 МПа происходит увеличение площади в 1.7 раз, а энергозатраты увеличиваются на 20 %.

#### 1.1.6.5. Удаление азота

Значительные объемы добываемого природного газа считаются низкосортными из-за высокой концентрации азота, как правило, превышающей нормы, заявленные спецификациями для транспортировки (<4 об.%). Удаление этого азота может обеспечить прирост в добыче природного газа на приблизительно 300 триллионов кубических метров только в США [77]. До настоящего времени разделение  $N_2$  достигалось путем криогенной дистилляции. Помимо удаления азота, применение этой технологии позволяет удалять большинство тяжелых углеводородов. Однако криогенные установки для удаления азота из природного газа являются капиталоемкими и должны обеспечивать крупномасштабное производство, чтобы бы их использование было экономически оправдано. Соответственно, этот подход уместен для крупных месторождений, на которых реализуется добыча от 1.5 до 15 млн  $m^3$  в день [110]. Удаление азота методом мембранного газоразделения имеет потенциальный рынок для производств средних масштабов, где криогенная перегонка экономически невыгодна. Локхандвала и др. [110] отмечают, что к 2010 году было установлено двенадцать мембранных систем удаления азота. Для такого подхода могут быть использованы мембраны, характеризующиеся как более высокой проницаемостью по  $N_2$ , так и по  $CH_4$ . Как правило, стеклообразные полимерные мембраны характеризуются более высокой проницаемостью по  $CH_4$ , в то время как каучуковые более проницаемы для  $N_2$ . В работе [100] было показано, что для

удаления азота (при его содержании в смеси равной 10 об.%) из природного газа в одностадийном мембранном аппарате необходима селективность  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  равная 6, а в случае более высокой проницаемости  $\text{N}_2$  необходима селективность 17 для системы  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ . Однако, на текущий момент не существует мембранных материалов, обеспечивающих селективность такой величины. В следствии чего необходимо применение многостадийных аппаратов для реализации эффективного удаления азота из природного газа.

В работе [23] проведен технико-экономический анализ различных конфигураций двухмодульных мембранных аппаратов на основе использования мембран с большей проницаемостью по метану и с большей проницаемостью по азоту. Исследование аппаратов проводилось методом математического моделирования, для которого были определены следующие условия: величина потока природного газа, подлежащего очистке, составляет  $11\,780\text{ м}^3\text{ ч}^{-1}$  и содержит от 10 до 15 об.%  $\text{N}_2$ , этот поток поступает в мембранный разделительный аппарата под давлением 3.5 МПа, давление в подмембранном пространстве модулей равно 0.7 МПа, чистота метана на выходе из аппарата  $\geq 96$  об.%, а степень его выделения  $\geq 50$  %, селективность мембран была принята равной 3 для  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  и 2.5 в случае  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ .

В качестве предварительного исследования была проведена технико-экономическая оценка двух конфигураций аппарата на основе мембран с большей проницаемостью по метану или азоту представленных ранее в работе [110]. В соответствии с различиями используемых мембран (селективность по метану или по азоту) принципы работы рассмотренных конфигураций кардинально отличаются друг от друга. Таким образом, в аппарате на основе мембраны с большей проницаемостью по  $\text{CH}_4$  (принципиальная схема представлена на рисунке 23) питающая смесь, поступающая в первый мембранный модуль разделяется на два потока: поток пермеата, состоящий из очищенного метана компримируется до 3.5 МПа и поступает в газотранспортную магистраль; поток ретентата, обогащенный азотом используется как питающий поток для второго мембранного модуля. В результате разделения во втором модуле поток пермеата, идентичный по составу очищаемому природному газу, компримируется до 3.5 МПа и рециркулируется в точку ввода питающей смеси. Ретентат второго модуля является побочным продуктом, и может быть использован, например, в качестве топлива для компрессора. В случае реализации процесса удаления азота с использованием аппарата на основе мембраны с большей проницаемостью по азоту (принципиальная схема приведена на рисунке 24) природный газ поступает в первый мембранный модуль. В результате разделения образуются поток пермеата, обогащенный азотом и поток ретентата, все еще содержащий значительное количество азота. Далее, поток ретентата поступает на второй мембранный модуль, где осуществляется

финальное удаление азота, и поток ретентата этого модуля без дополнительного компримирования поступает в газотранспортную систему. Пермеат второго модуля, содержащий концентрат азота сжимается до 3.5 МПа и рециркулируется в точку ввода питающей смеси установки.

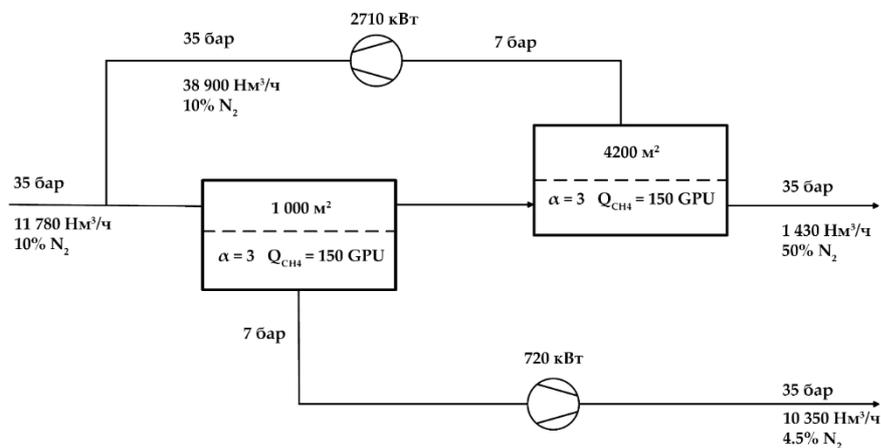


Рисунок 23. Принципиальная схема двухмодульного мембранного аппарата для удаления азота из природного газа с последовательным соединением модулей и рециркуляцией потока пермеата на основе метан-селективной мембраны.

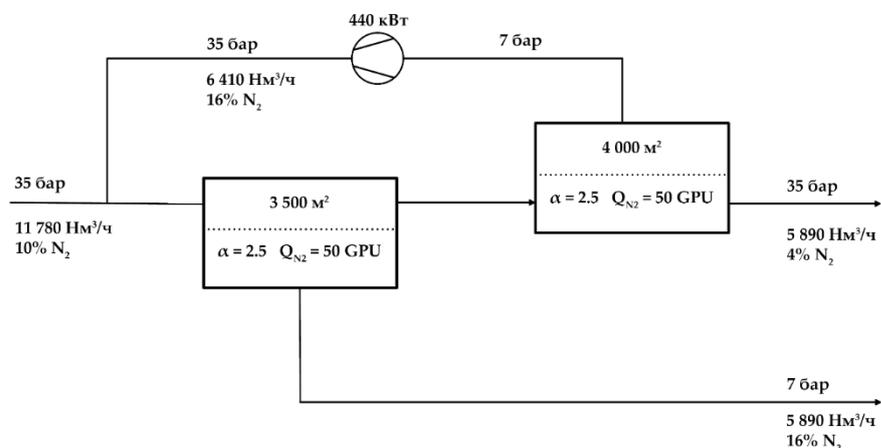


Рисунок 24. Принципиальная схема двухмодульного мембранного аппарата для удаления азота из природного газа с последовательным соединением модулей и рециркуляцией потока пермеата на основе азот-селективной мембраны.

Авторами было установлено, что энергопотребление для процесса на основе мембраны более проницаемой по метану значительно выше (3430 кВт против 440 кВт). Однако общая стоимость проведения процесса на основе мембраны более проницаемой по азоту выше приблизительно на 26%, поскольку требуется значительно большая площадь мембраны (5200 м<sup>2</sup> против 7500 м<sup>2</sup>) и достигается гораздо более низкая степень выделения метана (93 против 53 %), что делает процесс экономически невыгодным.

На основе полученных результатов авторы представляли пять вариантов двухмодульного мембранного аппарата для удаления  $N_2$  из природного газа и провели их оптимизацию с учетом газотранспортных характеристик коммерчески-доступных мембран. Принципиальные схемы этих разделительных установок приведены на рисунке 25. Кроме того, те же конфигурации были оптимизированы для удаления  $N_2$  из природного газа при его изначальном содержании 15 об.%. Результаты анализа этих конфигураций приведены в таблице 6.

Таблица 6. Сводная таблица результатов оптимизации двухмодульных мембранных аппаратов при использовании газотранспортных характеристик коммерчески-доступных мембран при разделении природного газа содержащего 10 и 15 об.%  $N_2$ .

Мембрана		Площадь, м <sup>2</sup>	Энергопотребление, кВт	Степень выделения, %	Удельные расходы, ¢ м <sup>3</sup>
1й модуль	2й модуль				
10 об.% $N_2$					
150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	900, 2400 (3300)	2380	88	6.9
50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	1200, 10700 (11900)	1960	83	8.0
150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	6600, 2400 (9000)	2740	84	8.7
50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	8400, 1500 (9900)	2770	92	6.5
15 об.% $N_2$					
150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	2600, 700 (3300)	3080	78	10.9
50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	1700, 13200 (14900)	2770	74	11.4
150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	2100, 9100 (11200)	3730	85	10.1
50 GPU $N_2/CH_4 = 2.5$	150 GPU $CH_4/N_2 = 3$	8500, 1400 (9900)	4010	88	9.3

Из результатов анализа оптимизированных конфигураций, представленных в таблице 7 видно, что при удалении азота из природного газа, содержащего 10 об.%  $N_2$  наиболее целесообразно применять конфигурацию, представленную на рисунке 25 (d). Несмотря на то, что такая конфигурация характеризуется наибольшим энергопотреблением и сравнительно высоким значением требуемой площади мембраны, такой вариант аппарата обеспечивает самую высокую степень выделения  $CH_4$  (92 %), что в конечном итоге перекрывает сравнительно более высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

В случае разделения природного газа, содержащего 15 об.% было установлено, что при использовании тех же конфигураций их энергозатраты возрастают. В основном это обусловлено большими потоками пермеата, которые необходимо компримировать, и, следовательно ростом нагрузки на все используемые компрессоры. При этом максимально достижимая степень выделения составила 88 %, обеспечиваемая той же конфигурацией мембранного аппарата (Рисунок 25 (d)).

Далее, в рамках этого исследования [23] авторами был проведен анализ оптимальных газотранспортных характеристик мембран, используемых в процессе удаления  $N_2$  из природного газа для обоих случаев (10 и 15 об.%  $N_2$  в природном газе). Определение оптимальных селективностей и проницаемостей было основано на линии Робсона, учитывающей компромисс между селективностью и проницаемостью газоразделительных мембран [111]. В результате этого исследования было определено, что оптимальное значение селективности для метан-селективных мембран находится в диапазоне от 6.7 до 7.5, а для азот-селективных мембран в диапазоне 3.3 до 4.5. Более высокая селективность приводит к более низким потокам рециркуляции и, следовательно, к снижению нагрузки на компрессоры. Кроме того, было установлено, что использование материалов с разными газотранспортными характеристиками изменяет оптимальную конфигурацию аппаратов. Конфигурации двухмодульных аппаратов, использующих определенные оптимальные газотранспортные характеристики представлены на рисунке 26. Как и предыдущем случае эти конфигурации были исследованы для задач удаления азота из природного газа для двух концентраций  $N_2$  в разделяемой смеси (10 и 15 об.%). Результаты анализа этих конфигураций приведены в таблице 7.

Из результатов моделирования процесса удаления азота из природного газа с использованием мембран с оптимальными газотранспортными характеристиками видно, что в случае разделения смеси, содержащей 10 об.% природного газа целесообразно использовать конфигурацию, представленную на рисунке 26 (a), которая обеспечивает степень выделения  $CH_4$  на уровне 99 % и требует, при этом, наименьшую площадь мембраны. При этом такая конфигурация аппарата характеризуется сравнительно низким энергопотреблением равным 1000 кВт. Это объясняется тем, что в этой конфигурации используются мембраны с наибольшей проницаемостью, что существенно сокращает требуемую площадь мембран, при этом потоки, входящие в компрессорные узлы существенно ниже, чем при использовании конфигурации, показанной на рисунке 26 (d)

В случае удаления азота из потока газа содержащего 15 об.% так же наибольшая эффективность при минимальных расходах достигается в конфигурации аппарата,

представленной на рисунке 26 (а). Степень выделения  $\text{CH}_4$  в таком аппарате составляет 98 % при энергозатратах 1510 кВт. Объяснение полученных авторами результатов аналогично ранее рассмотренному случаю (содержание азота в природном газе 10 об.%).

Таблица 7. Сводная таблица результатов оптимизации двухмодульных мембранных аппаратов при использовании мембран с оптимальными газотранспортными характеристиками при разделении природного газа содержащего 10 и 15 об.%  $\text{N}_2$ .

Мембрана		Площадь, $\text{м}^2$	Энергопотребление, кВт	Степень выделения, %	Удельные расходы, $\text{€ м}^{-3}$
1й модуль	2й модуль				
10 об.% $\text{N}_2$					
28.2 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 6.7$	20.5 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 7$	7100, 5200 (12300)	1000	99	2.1
2.7 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 4.5$	6.1 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 3.8$	39100, 16000 (55100)	1050	93	4.6
12.3 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 7.5$	3.3 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 4.4$	8600, 13800 (22400)	820	96	2.8
9.1 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 3.5$	15.4 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 7.3$	27100, 800 (27900)	1500	94	3.8
15 об.% $\text{N}_2$					
15 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 7.3$	23.1 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 6.8$	11200, 8800 (20000)	1510	98	4.0
6.3 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 3.7$	3.1 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 4.4$	20500, 55900 (76400)	1600	93	7.0
7.7 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 8$	3.2 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 4.5$	18300, 19400 (37700)	970	91	5.1
9.1 GPU $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 3.5$	18.2 GPU $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 7.1$	38700, 10900 (49600)	2230	97	5.2

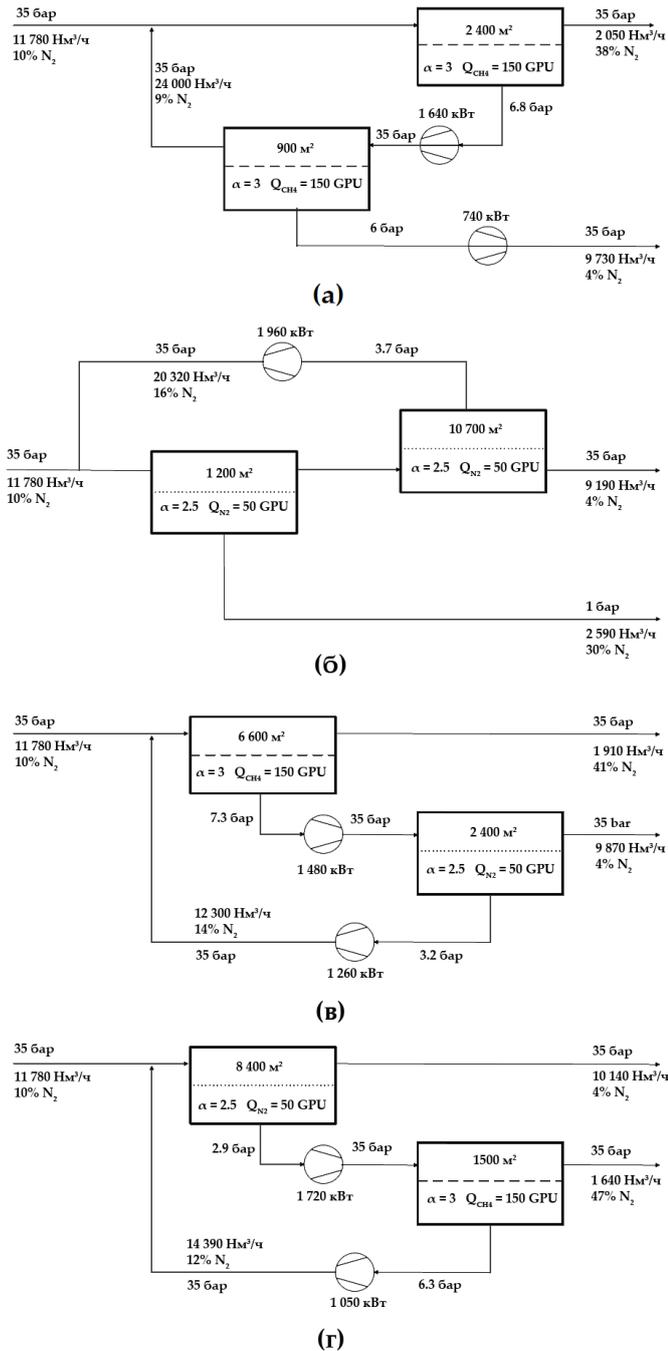


Рисунок 25. Конфигурации двухмодульных мембранных аппаратов для удаления азота из природного газа при использовании коммерчески-доступных мембран: (а) с каскадной организацией потоков на основе метан-селективных мембран; (б) с последовательным соединением и рециркуляцией потока пермеата на основе азот-селективных мембран; (в) с каскадной организацией потоков и рециклом потока пермеата на основе комбинации метан- и азот-селективных мембран; (г) с каскадной организацией потоков и рециклом пермеата на основе азот- и метан-селективных мембран.

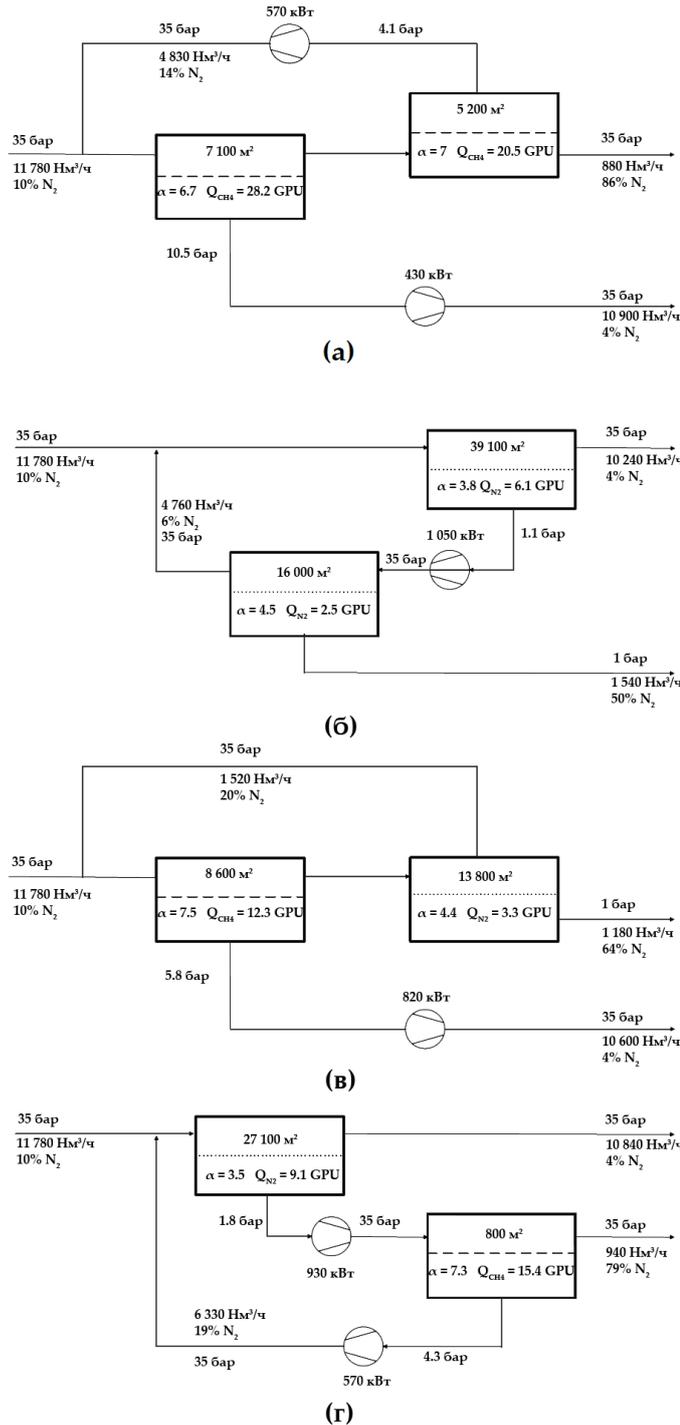


Рисунок 26. Конфигурации двухмодульных мембранных аппаратов для удаления азота из природного газа при использовании мембран с оптимальными газотранспортными характеристиками: (а) с последовательным соединением и рециркуляцией потока ретентата на основе метан-селективных мембран; (б) с каскадной организацией потоков на основе азот-селективных мембран; (в) с последовательным соединением на основе комбинации метан- и азот-селективных мембран; (г) с каскадной организацией потоков и рециклом пермеата на основе азот- и метан-селективных мембран.

Таким образом, в рамках работы [23] был выявлен ряд перспективных конфигураций для задач удаления азота из природного газа. Проведенная оптимизация конфигураций мембранных аппаратов для коммерчески-доступных материалов позволяет оценить перспективность и целесообразность применения мембранной технологии в промышленности. В то время как исследование, направленное на определение оптимальных газотранспортных характеристик, формирует направление развития науки о материалах для создания мембран, удовлетворяющих требования конкретного процесса.

## 1.2. Модифицированные многостадийные мембранные аппараты

### 1.2.1. Непрерывная мембранная колонна

В 1980 г С.Т. Хванг в соавторстве с Д.М. Торманом представили уникальную конфигурацию мембранного газоразделительного аппарата – непрерывную мембранную колонну [44]. Принципиальная схема этого аппарата представлена на рисунке 27. Устройство этого аппарата в своих принципах разделения концептуально повторяет дистилляционные колонны. Бинарная газовая смесь вводится в систему между двумя секциями аппарата. По мере движения разделяемой газовой смеси в системе образуются два противоточных контура, один из которых обогащен труднопроникающим компонентом (в полостях высокого давления модулей), а другой легкопроникающим компонентом (в полостях низкого давления). Массообмен в таком аппарате реализуется через газоразделительные мембраны, и за счет постоянной рециркуляции двух этих потоков транспорт газа через мембрану происходит в непрерывном режиме (по аналогии с дистилляционными аппаратами). Гипотетически, в условиях безотборного режима работы, такая конфигурация позволяет нацело разделить бинарную газовую систему.

В рамках этой работы [44] авторы разработали математическую модель, позволяющую производить расчет характеристик аппарата: число мембранных единиц и высоту мембранных единиц по аналогии с дистилляционными процессами.

Авторы отмечают, что достижение предельной эффективности разделения в непрерывной мембранной колонне возможно при реализации безотборного режима, т.е. когда не производится отбора продукта ни из секции извлечения, ни из секции обогащения. Хотя такой режим не интересен с точки зрения практического применения, он служит примером особой ситуации в понимании поведения колонны. В безотборном режиме работы потоки, входящие и выходящие из секции извлечения или обогащения, должны иметь одинаковые величины потока и составы.

Если применить этот материальный баланс на любую промежуточную секцию в колонне, можно заметить, что потоки в полости высокого и низкого давления имеют идентичные величины потока и составы. Весь газ внутри колонны должен проникать через мембрану и проходить через компрессор. Однако из-за селективности мембраны легкопроницающий компонент будет концентрироваться вблизи компрессора, а труднопроницающий компонент будет собираться на противоположном конце колонны. Степень разделения внутри колонны достигает максимума, когда колонка работает в безотборном режиме. При этом можно организовать безотборный режим в одной конкретной секции, извлечения или обогащения.

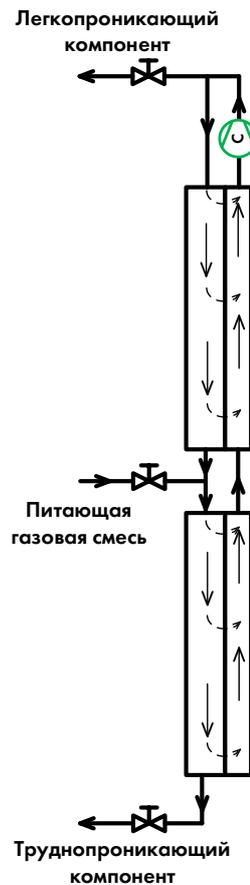


Рисунок 27. Принципиальная схема мембранного газоразделительного аппарата «непрерывная мембранная колонна».

Кроме того, в рамках этой работы была проведена экспериментальная оценка эффективности разделения бинарных газовых систем на примере разделения трех газовых смесей: воздух,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  с начальным содержанием  $\text{CO}_2$  52.6 и 57.2 % соответственно. В качестве газоразделительных мембран были использованы силиконовые полые волокна. Питающая смесь подавалась под давление 0.2 МПа, давление в подмембранном пространстве было равно 0.1 МПа. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

В ходе экспериментального изучения непрерывной мембранной колонны была проведена оценка разделения смеси при поочередной работе каждой из секций аппарата в безотборном режиме. В случае реализации безотборного режима в секции извлечения (где происходит очистка труднопроникающего компонента) было установлено, что в случае разделения смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  концентрация  $\text{CO}_2$  резко снижается и уже к середине модуля стремится к нулю. В случае разделения воздуха, минимальная достигнутая концентрация  $\text{O}_2$  в этой секции составила  $\sim 3.6\%$ . Разница в достигнутых концентрациях легкопроникающего компонента в этом случае объясняется исключительно селективностью мембраны для каждой из пар газов. Далее, схожий эксперимент был выполнен для секции обогащения. При реализации разделения в безотборном режиме работы секции обогащения в случае разделения воздуха максимальная достигнутая концентрация кислорода составила  $73.5\%$  при длине мембранного модуля  $7.23\text{ м}$  (длина модуля в секции извлечения была равна  $2\text{ м}$ ). По итогу этого эксперимента авторы заключили, что труднопроникающий компонент легко очищается в секции извлечения, в то время как сложнее сконцентрировать легкопроникающий компонент в секции обогащения даже в безотборном режиме. Согласно модели, поток газа в секции извлечения должен стремиться к бесконечности, чтобы достичь полного разделения. Это значит, что площадь мембраны и нагрузка на компрессор так же должны стремиться к бесконечности. Однако, достигнутая концентрация  $\text{O}_2$  в секции обогащения равная  $73.5\%$  дважды превышает максимальную теоретическую концентрацию  $\text{O}_2$  в пермеата одностадийного мембранного аппарата, равную  $36\%$ , при этом экспериментально достигнутый предел при тех же условиях равен  $28\%$ .

Заключительным этапом этого исследования была экспериментальная оценка эффективности разделения бинарных смесей в стационарном режиме работы аппарата при осуществлении отбора из обеих секций. Было показано, что использование непрерывной мембранной колонны обеспечивает выделение  $94.6\%$   $\text{CO}_2$  в секции обогащения при отборе  $2.37\text{ мкмоль с}^{-1}$  и  $91.8\%$   $\text{N}_2$  в секции извлечения при величине потока  $2.59\text{ мкмоль с}^{-1}$ . При разделении воздуха, поток, отбираемый из секции обогащения ( $0.933\text{ мкмоль с}^{-1}$ ) содержал  $41.7\%$   $\text{O}_2$ , а концентрация  $\text{N}_2$  в потоке, отводимом из секции извлечения ( $12.92\text{ мкмоль с}^{-1}$ ) была равна  $80.4\%$ . В случае разделения смеси  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  секция обогащения обеспечила концентрирование  $\text{CO}_2$  до  $87.3\%$  при отборе  $7.9\text{ мкмоль с}^{-1}$ , а поток, отбираемый из секции извлечения ( $6.75\text{ мкмоль с}^{-1}$ ) содержал  $79.5\%$   $\text{O}_2$ . Кроме того, каждое экспериментальное исследование сопровождалось результатами, полученными из моделирования процесса. Расчетные и экспериментальные кривые продемонстрировали хорошую сходимость, что позволяет заключить о возможности использования численного метода при расчетах непрерывной мембранной колонны.

В 1982 г С.Т. Хванг в соавторстве с Ш. Гальчи провели экспериментальную оценку эффективности непрерывной мембранной колонны в задачах разделения метан-содержащих бинарных и тройных газовых смесей [112]. В этой работе были использованы мембранные модули длиной 2.76 и 2.74 м в секции обогащения и извлечения соответственно. Каждый модуль состоял из 34 полых волокон с внутренним и внешним диаметром 126 и 309.6 мкм в секции обогащения и 120.1 и 309.6 мкм в секции извлечения. Половолоконная мембрана была изготовлена из силикона. Проницаемость по  $\text{CO}_2$  составляла 2846.5 Баррер, по  $\text{CH}_4$  788.5 Баррер, а селективности для систем  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  составляли 3.6 и 3.3 соответственно. Разделяемая смесь вводилась в систему под давлением 0.23 МПа, давление в подмембранном пространстве было равно 0.1 МПа. Бинарная газовая смесь  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  содержала 50.7 %  $\text{CO}_2$ , смесь  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  содержала 48.9 %  $\text{CH}_4$ . Для этих условий процесса также было проведено математическое моделирование процесса.

В случае разделения бинарной смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  было достигнуто содержание  $\text{CO}_2$  в секции обогащения равное 87.3 и 77 % при потоках равных 1.71 и 10.6 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . В секции извлечения было достигнуто содержание метана равное 76 % при потоке 10.7 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . В случае разделения смеси  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  в секции обогащения  $\text{CH}_4$  был сконцентрирован до 75.1 и 74 % при потоках 2.39 и 1.33 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ , а содержание  $\text{N}_2$  в потоке, отводимом из секции извлечения, было равно 85 и 92.5 % при потоках 1.85 и 0.804 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ .

Далее было проведено разделение тройной смеси. В рамках этого исследования эффективности обеих секций сначала были оценены поочередно и независимо друг от друга, а затем, разделение тройной смеси было выполнено с использованием всего аппарата. Таким образом, в секцию извлечения вводилась тройная смесь  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  в соотношении 32.3/35.4/32.4 %, величина питающего потока составляла 24.2 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . В результате работы этой секции концентрация  $\text{CO}_2$  была снижена до 2 %, а содержание  $\text{CH}_4$  и  $\text{N}_2$  было равно 24.6 и 73.4 % при потоке 3.67 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . Также, эффективность секции обогащения была определена в ходе разделений тройной смеси, в этом случае соотношение компонентов было 34.4/33.9/31.7 % в том же порядке. Поток питающей смеси был равен 16.4 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . В результате концентрирования легкопроникающих компонентов смеси был получен поток состава 70.7/18.2/11.1 величиной 3.05 мкмоль  $\text{с}^{-1}$ . Авторы заключили, что, используя только одну секцию аппарата невозможно достичь эффективного разделения.

В случае использования всего аппарата тройная смесь состава 33.2/34.8/32 % вводилась в непрерывную мембранную колонну между секциями извлечения и обогащения. Поток питающей смеси был равен 10.1 мкмоль/с. В результате разделение этой смеси, поток, состав отбираемого

потока из секции обогащения величиной  $3.1 \text{ мкмоль с}^{-1}$  был равен  $80.8/15.4/3.8$ . Поток из секции извлечения был равен  $7 \text{ мкмоль с}^{-1}$ , а его состав был равен  $12.1/43/44.9$ . Поскольку питающая смесь представляет собой практически эквимолярную смесь трех компонентов, то на основе полученных экспериментальных и расчетных данных сложно сделать вывод о потенциале практического применения рассмотренного аппарата. С другой стороны, очевидно, что целью такого исследования является демонстрация разделительных возможностей предложенного аппарата.

Далее, авторы предложили использование двухстадийного аппарата, представляющего собой две последовательно соединенные непрерывные мембранные колонны, где питающим поток второй колонны является поток, отбираемый из секции извлечения первой. Принципиальная схема этого аппарата показана на рисунке 28. Вторая колонна была практически идентична первой.

Здесь, авторами была выбрана тройная смесь, состав которой был близок к добываемому природному газу, а именно  $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$   $4.8/60.5/34.7 \%$ . Поток питающей смеси был равен  $12.9 \text{ мкмоль с}^{-1}$ . В результате разделения этой смеси, поток, отбираемый из секции обогащения, содержал  $9 \%$   $\text{CO}_2$ ,  $76.4 \%$   $\text{CH}_4$  и  $14.6 \%$   $\text{N}_2$ , величина потока была равна  $6.44 \text{ мкмоль с}^{-1}$ . Состав потока из секции извлечения был равен  $0.9/45.3/53.8 \%$ , а его величина составляла  $6.47 \text{ мкмоль с}^{-1}$ . Этот поток поступал вторую колонну, где в результате были получены: поток из секции обогащения величиной  $1.06 \text{ мкмоль с}^{-1}$ , состав которого равен  $6.4/76.6/17$ ; поток из секции извлечения величиной  $5.41 \text{ мкмоль с}^{-1}$  содержащий  $0.1 \%$   $\text{CO}_2$ ,  $39.3 \%$   $\text{CH}_4$  и  $60.6 \%$   $\text{N}_2$ .

Авторы не комментируют результаты с точки зрения достижения поставленной задачи и эффективности разделения. Очевидно, что в результате не было получено ни одного компонента, содержание которого, в отбираемом потоке было бы достаточным для его дальнейшей реализации. Кроме того, авторы не обсуждают возможность оптимизации предложенного аппарата несмотря на то, что его потенциал очевиден, особенно в задачах разделения бинарных газовых систем. Также, логичным представляется исследование влияния площади мембран в каждой из секций аппарата на их эффективность.

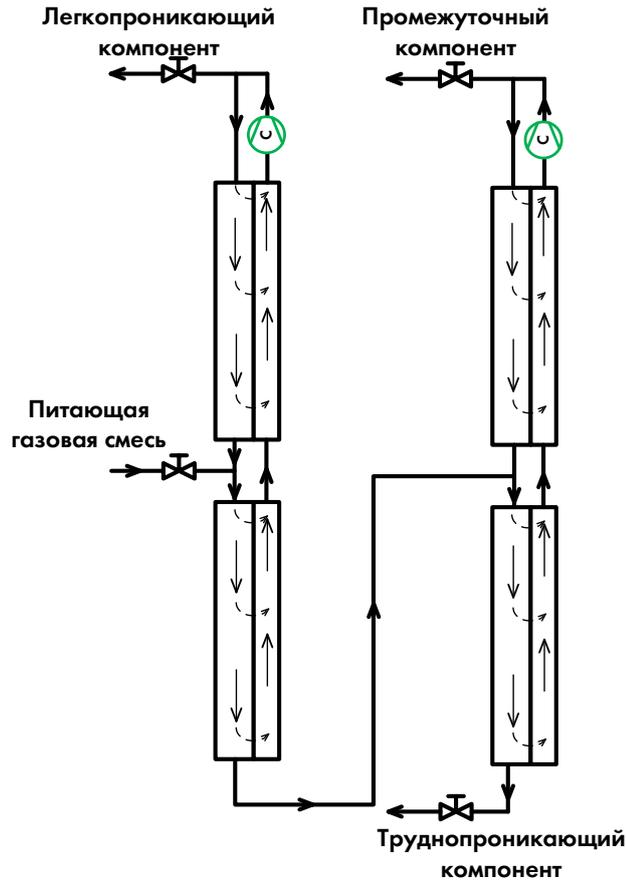


Рисунок 28. Принципиальная схема двухстадийного аппарата на основе непрерывной мембранной колонны.

### 1.2.2. Мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна»

В 2001 г В.М. Воротынцев и П.Н. Дроздов опубликовали работу [38], посвященную мембранному каскаду типа «Непрерывная мембранная колонна» ранее представленному в серии работ [41–43]. Такие каскады позволяют выполнять глубокую очистку труднопроникающих компонентов ( $\geq 99.99$  об.%) бинарных газовых смесей при малом содержании легкопроникающего примесного компонента (от 0.1 до 1 об.%). Модифицированные конфигурации получили название «мембранный каскад типа непрерывная мембранная колонна». Принципиальные схемы этих аппаратов показаны на рисунке 29. Мембранные каскады типа «непрерывная мембранная колонна» состоят из одного модуля в секции извлечения и одного (Рисунок 29 (а) и (с)) или двух (Рисунок 29 (b)) модулей в секции обогащения.

При этом, важно отметить тот факт, что в качестве мембранных модулей этих аппаратов используется специально разработанный высокоэффективный противоточный радиальный

мембранный модуль (принципиальная схема модуля представлена на рисунке 30). Разделяемая газовая смесь вводится в модуль и перемещается от центра модуля к его периферии за счет наличия распределительного диска в полости высокого давления. Таким образом контакт с мембраной, и соответственно, поток вдоль нее осуществляется с краев к центру. В полости низкого давления этого модуля также установлен распределительный диск, обеспечивающий поток газа в полости низкого давления от центра мембраны к ее периферии. Таким образом, каждый мембранный модуль в рассмотренных конфигураций работает в противоточном режиме, обеспечивающим максимальную эффективность разделения.

Конфигурации аппаратов, представленные в работе [38] имеют ряд ключевых особенностей, так, в отличии от непрерывной мембранной колонны [44] в конфигурациях ДМК и ТМК полости низкого давления мембранный модулей 1 и 2 параллельно соединены с вакуум-компрессором, а в конфигурации ТМК используется дополнительный модуль 3 для концентрирования легкопроникающего компонента. В конфигурации МК поток пермеата модуля 1 компримируется и используется в качестве потока питающей смеси для модуля 2, а его пермеат компримируется и рециркулируется в точку ввода питающей смеси всего аппарата.

В рамках исследования [38] авторами была разработана математическая модель, описывающая процесс разделения в этих аппаратах и была проведена экспериментальная оценка эффективности глубокой очистки труднопроникающего компонента в процессе удаления легкопроникающих примесей.

Экспериментальная оценка проводилась с использованием противоточных радиальных мембранных модулей с площадью мембраны  $530.7 \text{ см}^2$ . В качестве разделяемой системы была определена бинарная смесь  $\text{Ar}/\text{C}_3\text{H}_8$  с содержанием  $\text{C}_3\text{H}_8$  0.02 – 0.1 об.%. Разделение проводилось с использованием мембраны Лестосил, селективность которой для этой системы была равна 6.8. Смесь подавалась в систему под давлением 0.11 МПа. Давление в полостях низкого давления мембранных модулей 1 и 2 было равно 10 кПа, а в модуле 3 1 кПа. Эффективность разделения оценивалась с использованием величины фактора разделения, определяемого отношением концентрации легкопроникающей примеси в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации этого же компонента в потоке из секции извлечения.

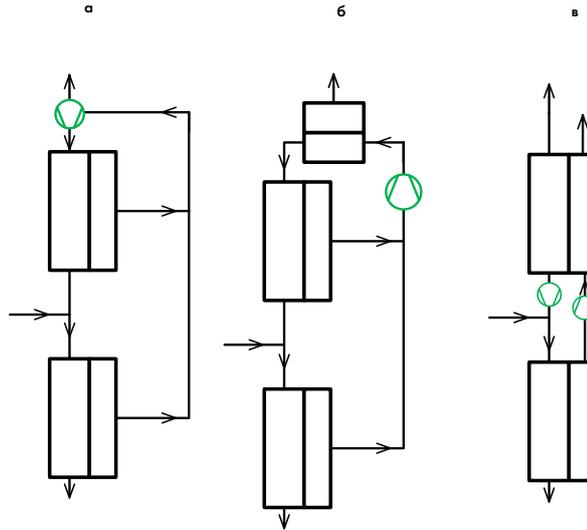


Рисунок 29. Принципиальные схемы мембранных каскадов типа «непрерывная мембранная колонна»: (а) двухмодульный мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна» (ДМК); (б) трехмодульный мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна»; (в) мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна» (МК).

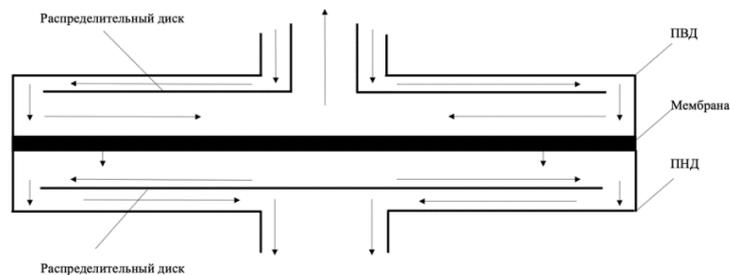


Рисунок 30. Принципиальная схема противоточного радиального мембранного модуля.

В результате разделения бинарной системы Ar/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> с использованием двух конфигураций (ДМК, ТМК) были определены зависимости факторов разделения от отношения потока пермеата первого модуля к питающему потоку. При наивысшем значении этого отношения (~ 50) фактор разделения составил  $8.5 \cdot 10^4$  для конфигурации ТМК и  $1.8 \cdot 10^4$  для конфигурации ДМК со степенями выделения продукта 98 и 87 % соответственно. Разница в эффективности разделения этих аппаратов объясняется наличием третьего мембранного модуля в конфигурации ТМК, обеспечивающим эффективное концентрирование легкопроникающего компонента в секции извлечения. Однако очевидно, что оперируя только величиной фактора разделения трудно оценить эффективность решения главной задачи процесса – глубокой очистки труднопроникающего компонента. С целью оценить степень снижения концентрации легкопроникающей примеси в потоке газа секции извлечения был использован параметр фактор разделения секции извлечения, определяемый отношением концентрации примеси в исходной

газовой смеси к ее концентрации в отбираемом потоке. Экспериментально достигнутая величина этого показателя составила  $\sim 1.5 \cdot 10^3$  для конфигурации ТМК и  $\sim 1.8 \cdot 10^3$  для конфигурации ДМК. Таким образом, было экспериментально установлено, что с использованием аппаратов такой конфигурации концентрация примесного компонента может быть снижена более чем в 1500 раз при разделении разбавленных газовых смесей, что в случае разделения смеси Ar/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> говорит о достижении чистоты Ar равной  $\geq 99.9999$  об.%.

Далее, в рамках этого исследования [38] было проведено сравнение рассматриваемых конфигурация аппарата с идеальным многостадийным каскадом с точки зрения необходимой площади мембраны. Полученные результаты показывают, что общая площадь мембраны и, следовательно, затраты энергии на сжатие проходящего через нее газа выше в каскадах типа «непрерывная мембранная колонна», чем в идеальном многостадийном каскаде. Также было установлено, что секция обогащения менее эффективна, чем секция извлечения, об этом свидетельствует большее отношение площадей этой секции, рассмотренных конфигурация к площади идеального каскада, чем в случае сравнений секций извлечения. Такой результат хорошо согласуется с результатами исследования непрерывной мембранной колонны [44]. При этом требуемая площадь является функцией селективности мембраны (при постоянном перепаде давления). Таким образом при увеличении селективности мембраны разница в общей площади мембранных каскадов типа «непрерывная мембранная колонна» и идеального каскада существенно сокращается.

В работе [39] было продолжено изучение мембранных каскадов типа «непрерывная мембранная колонна». В рамках этой работы была предложена математическая модель процесса удаления конденсируемых примесей с использованием этих аппаратов. Для достижения поставленной цели была предложена модификация конфигураций мембранных аппаратов путем добавления секции конденсации. Принципиальные схемы мембранных каскадов типа «непрерывная мембранная колонна» и одностадийного аппарата с секцией конденсации представлены на рисунке 31. Как видно из схем аппаратов, секция конденсации находится в рециркуляционном контуре секции обогащения, где реализуется концентрирование легкопроникающих компонентов разделяемой среды аналогично схемам, предложенным для удаления высших углеводородов в [101]. В случае одностадийного процесса конденсация компонентов производится из потока пермеата. Таким образом, каскадные варианты разделительных аппаратов позволяют получать 3 различных разделенных потока: поток из секции извлечения, содержащий газообразный очищенный труднопроникающий компонент;

поток из секции обогащения, содержащий концентрат легкопроникающей примеси в газообразном виде; поток сконденсированных примесей из секции конденсации.

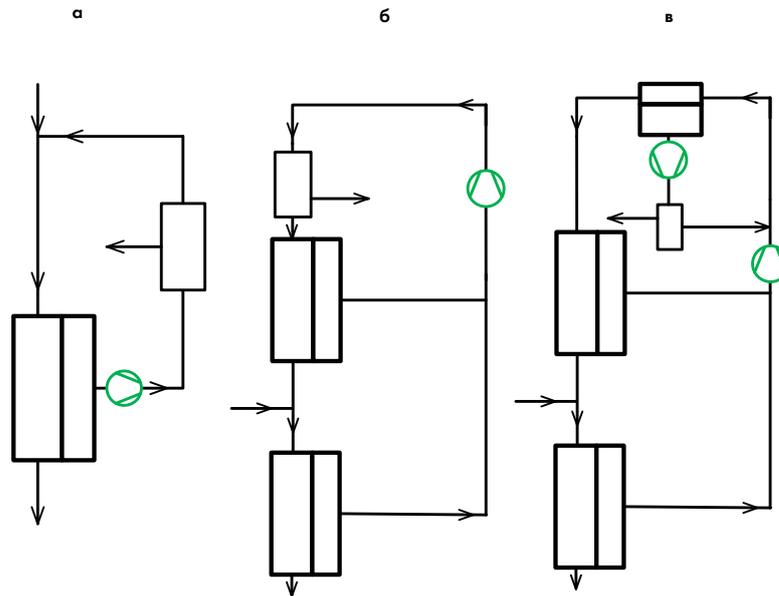


Рисунок 31. Принципиальные схемы мембранных аппаратов с секцией конденсации для удаления конденсируемых примесей: (а) одностадийный аппарат с рециркуляцией потока пермеата; (б) двухмодульный мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна»; (в) трехмодульный мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна».

В результате моделирования процесса удаления легкопроникающих конденсируемых примесей были определены факторы разделения для секций извлечений и обогащения. Таким образом наивысшая эффективность была обнаружена у трехмодульного варианта конфигурации аппарата, близкая по значению фактора разделения эффективность была обнаружена у одностадийного аппарата. Как и в предыдущем случае фактор разделения ступеней является функцией отношения потока пермеата первого модуля к питающему потоку. Таким образом было установлено, что по мере роста отношения этих потоков наблюдается увеличение фактора разделения секции извлечения, в то время как фактор разделения секции обогащения постоянно снижается. Такое поведение системы объясняется тем, что фактически, с ростом потока пермеата в модуле 1 происходит снижение потока ретентата, т.е. потока из секции извлечения. Это повышает эффективность разделения в этой секции. При этом питающий поток секции обогащения растет, что приводит к увеличению содержания примесного компонента. Это увеличивает нагрузку на секцию обогащения и снижает ее эффективность. Максимально достигнутый фактор разделения секции извлечения в трехмодульной конфигурации аппарата составил  $\sim 8.1 \cdot 10^3$ .

### 1.3. Многомодульные мембранные аппараты для газоразделения

#### 1.3.1. Разделение воздуха

В работе [27] авторами выполнено обширное исследование мембранных каскадов с точки зрения оптимальных значений технологических параметров обеспечивающих минимально возможное энергопотребление. Это исследование было выполнено методом математического моделирования. При этом для построения моделей процессов были определены три стратегии: первая рассчитывала процесс с учетом того, что на каждой стадии аппарата сохраняется постоянный фактор разделения и отсутствует смешение потоков разного состава; вторая производила расчет при условии, что фактор разделения для каждой ступени индивидуален, и так же не происходит смешение потоков разного состава; третья так же производила расчет для переменного фактора разделения для каждой ступени, но учитывала смешение потоков разного состава. Целью работы было определение наиболее оптимальных условий работы аппарата посредством перебора и сравнения всех возможных каскадных конфигураций. С учетом того, что рассматриваемые конфигурации аппарата состоят из  $n$  стадий (мембранных модулей), включенных в секции извлечения и обогащения, обсуждаемые далее схемы будут представлены в виде аббревиатур в виде  $n.e_i.s_j$ , где  $n$  – общее число стадий аппарата,  $j$  – число стадий в секции обогащения,  $i$  – число стадий в секции извлечения. Например, аппарат, состоящий из 4 стадий, 1 из которых в секции обогащения, а 3 в секции извлечения будет обозначаться как  $4.e_1.s_3$ . Общий вид рассматриваемых в этой работе аппаратов представлен на рисунке 32.

Расчет производился на примере разделения воздуха, сведенного к бинарной смеси, состоящей из 20.95 %  $O_2$  и 79.05 %  $N_2$ . Целью разделение было получение потока 100 кмоль  $ч^{-1}$  азота чистотой  $\geq 99.9$  % под давлением 1 МПа со степенью выделения 58.5 %. Чистота  $O_2$  в отбираемом потоке из секции обогащения  $\geq 38.94$  %. Разделяемая смесь подается в аппарат под давлением 1 МПа. Проницаемость мембраны по  $O_2$  составляет  $3.2 \cdot 10^{-5}$  Баррер, а селективность для системы  $O_2/N_2$  равна 6.

В первую очередь было выполнено исследование зависимости общего числа ступеней и числа ступеней в каждой из секций аппарата и общего рециркулируемого потока от величины фактора разделения стадии аппарата. Из приведенных результатов этого исследования можно сделать общее заключение о том, что для достижения обозначенной цели разделения с указанной чистотой и извлечением продукта для каждого значения фактора разделения стадии существует определенное минимальное количество стадий каждой из секций аппарата для построения

аппарата с постоянным фактором разделения без смешения потоков разного состава. Минимальное число стадий для аппарата с постоянным фактором разделения равно 5, а конфигурация такого аппарата будет обозначаться как  $5.e_1.s_4$ . Такой аппарат состоит из одной стадии в секции обогащения и четырех стадий в секции извлечения. Это говорит о том, что несмотря на то, что число стадий в аппарате может быть уменьшено за счет увеличения перепада давления, всегда существует предел в количестве стадий, минимально обеспечивающий выполнение задач разделения. В этом случае таким минимальным пределом является конфигурация  $5.e_1.s_4$ . Здесь важно отметить, что большинство экономически оправданных процессов на основе мембран с невысокой селективностью редко используют более одного или двух компрессоров, поэтому конфигурация  $5.e_1.s_4$  может быть слишком энергоемкой для применения на практике.

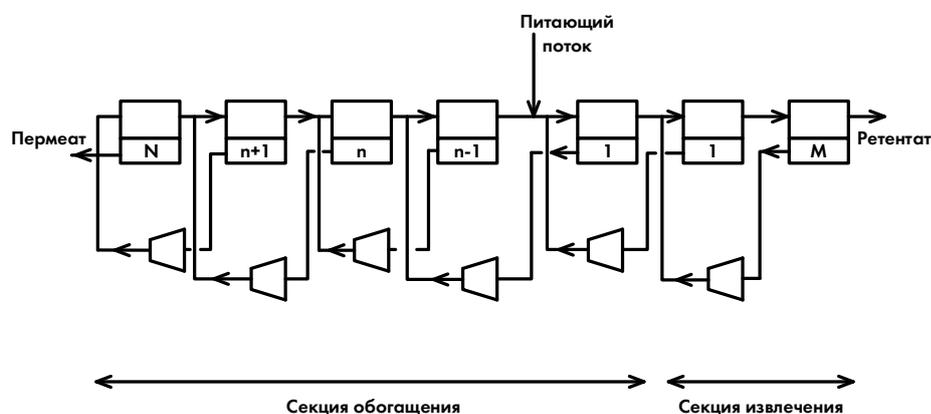


Рисунок 32. Общий вид мембранного каскада.

Далее авторы оценили влияние фактора разделения стадии аппарата на общее число стадий аппарата и удельное энергопотребление на 1 кмоль  $N_2$ . Было наглядно показано, что при низких значениях фактора разделения возникает большой рециркуляционный поток, способствующий повышению энергопотребления. При гораздо более высоких значениях фактора разделения требуется меньшее число стадий, и суммарный поток рециркуляции становится меньше, но тем не менее сохраняется высокий уровень энергопотребления. Это связано с тем, что повышенный фактор разделения достигается за счет увеличения отношения давлений на мембране. Следовательно, при очень высоких значениях фактора разделения, особенно тех, которые близки к его верхнему пределу (рассмотренный диапазон значений заключен между 2 и 12), существенное увеличение отношения давлений способствует росту энергопотребления. В связи с конкурирующим влиянием общего рециркуляционного потока и отношения давлений на каждой стадии в рассмотренном диапазоне значений фактора разделения удельная потребность в энергии описывается U-образной зависимостью. Кроме того, авторы

отмечают, что определенная ими зависимость носит ступенчатый характер, например, для достижения заданной чистоты азота при достижении значения фактора разделения 6.422 происходит переход от 7 стадий аппарата к 6, что соответствует переходу от конфигурации 7.e1.s6. к 6.e1.s5. По мере дальнейшего роста фактора разделения до 9.315 происходит трансформация аппарата в конфигурацию 5.e1.s4., которая является оптимальной (среди конфигураций с постоянным фактором разделения) для определенных в этой работе задач. Полученные результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты анализа четырех конфигураций мембранного каскада с постоянным фактором разделения

Фактор разделения	Число стадий в секции обогащения	Число стадий в секции извлечения	O <sub>2</sub> , %	N <sub>2</sub> , %	Энергозатраты
6.422	1	5	40.18	99.91	10.74
9.314	1	5	44.72	99.97	12.02
9.315	1	4	44.72	99.91	10.49
12.0	1	4	47.86	99.95	15.07

На основе двух других подходов к построению модели были рассмотрены конфигурации мембранного каскада с переменным фактором разделения для каждой стадии со смешением потоков разного состава и без. Изначально было выполнено моделирование двухстадийных конфигураций: 2.e1.s1. и 2.e2.s0., использующих один компрессор для создания потока рециркуляции. Принципиальные схемы рассмотренных конфигураций аппаратов приведены на рисунках 33 и 34. Было установлено, что конфигурация 2.e1.s1. потребляет существенно меньше энергии, чем конфигурация 2.e2.s0. Этот результат является вполне закономерным, поскольку поток пермеата из модуля в секции извлечения меньше, т.к. питающий поток этого модуля содержит меньшее число O<sub>2</sub> вследствие его первичного удаления в секции обогащения. Таким образом, наличие стадии извлечения является более выгодным. Оценка энергопотребления таких аппаратов показала, что обе эти конфигурации более энергоемки чем конфигурация 5.e1.s4. В случае отсутствия смешения потоков с разными составами энергозатраты двухстадийных аппаратов составили 15.06 и 14.09, а в случае смешения потоков разного состава 14.29 и 12.59 для конфигураций 2.e2.s0. и 2.e1.s1. соответственно. При этом авторы не приводят обсуждение столь высоких энергозатрат при использовании лишь одного компрессора, вероятно, это связано с высокими значениями потока рециркуляции, и, как следствие с высокой нагрузкой на компрессор.

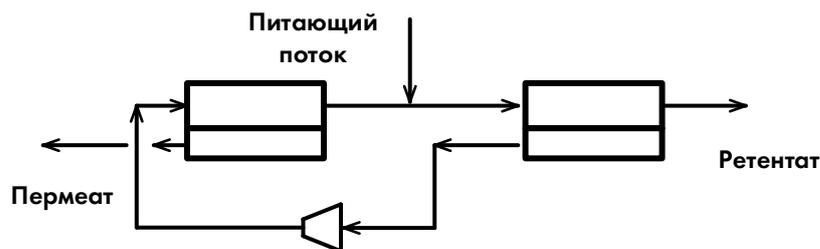


Рисунок 33. Принципиальная схема однокомпрессорного двухстадийного мембранного аппарата для разделения воздуха 2.e2.s0 с 2 стадиями в секции обогащения.

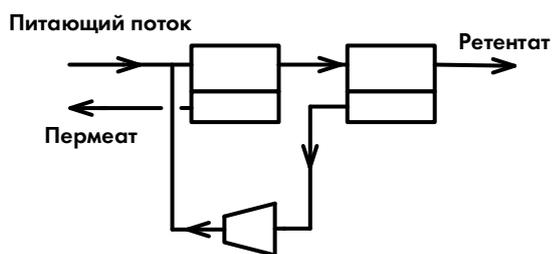


Рисунок 34. Принципиальная схема однокомпрессорного двухстадийного мембранного аппарата для разделения воздуха 2.e1.s1 с 1 стадией в секции обогащения и 1 стадией в секции извлечения.

С целью оптимизации энергопотребления ранее рассмотренных двухстадийных аппаратов был проведен анализ влияния добавления стадий разделения в секции аппарата. В случае увеличения числа стадий в секции обогащения не было достигнуто желаемого результата. Например, в случае добавления одной стадии в секцию обогащения схемы 2.e2.s0, т.е. трансформировав ее в 3.e3.s0. было обнаружено, что фактор разделения добавленного модуля близок к 1, что означает, что пермеат и питающая смесь практически идентичны по составу и в нем не происходит разделения, но это увеличивает энергозатраты, т.к. добавляется дополнительный компрессор. Таким образом энергопотребление такого аппарата увеличилось (15.09) без прироста в эффективности разделения. Конфигурация 4.e4.s0. так же не дала прироста в эффективности разделения, а лишь увеличила энергопотребление до 16.62. Те же рассуждения справедливы для конфигураций 3.e2.s1. и 4.e3.s1. По итогу этого исследования авторы заключили, что оптимальное число стадий в секции обогащения 1.

В случае же добавления дополнительных стадий в секцию извлечения наблюдается снижение энергопотребления всех рассмотренных конфигураций вплоть до увеличения числа стадий до 5. Рассмотренные конфигурации расположены по порядку снижения энергопотребления: 3.e1.s2., 4.e1.s3., 6.e1.s5., 5.e1.s4., что соответствует 11.18, 10.44, 10.29, 10.20 для случая отсутствия смешения потоков разного состава и 10.90, 10.37, 10.20 и 10.19 при смешении потоков различного состава. В случае шестистадийной конфигурации рассуждения аналогичны

предыдущему анализу. Фактор разделения последнего модуля в секции извлечения близок к 1, что означает, что он практически не вносит вклад в разделение смеси, но генерируемый им поток пермеата нагружает компрессор. В рамках этого исследования авторы так же не приводят обсуждения эффекта снижения энергопотребления с ростом числа компрессоров в системе. Можно предположить, что использование дополнительных стадий в секции извлечения позволяет осуществить равномерное распределение нагрузки на каждый из используемых компрессоров, что благоприятно сказывается на общем энергопотреблении. По итогу было определено, что конфигурация 5.e1.s4. является оптимальной для поставленной задачи. Принципиальная схема такой конфигурации приведена на рисунке 35. Кроме того, было показано, что наименьшая величина энергозатрат достигается при переменном факторе разделения каждой ступени конфигурации 5.e1.s4. со смешением потоков разного состава. Таким образом, в рамках работы [27] авторы продемонстрировали возможность использования пятистадийного мембранного каскада для выделения азота чистотой  $\geq 99.9\%$  из воздуха. Однако работа не дает ответа на вопрос о экономической обоснованности применения четырехкомпрессорного каскада для решения такой задачи.

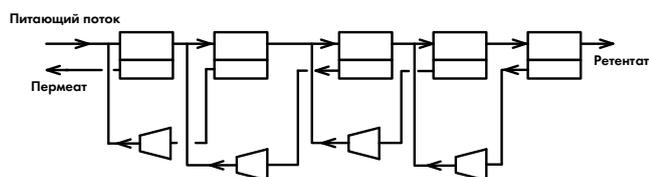


Рисунок 35. Принципиальная схема пятистадийного мембранного аппарата для разделения воздуха 5.e1.s4. с 1 стадией в секции обогащения и 4 стадиями в секции извлечения.

### 1.3.2. Разделение олефинов и парафинов

Легкие олефины и парафины являются ценным сырьем для широкого спектра нефтехимических применений [113,114]. Низкомолекулярные олефины ( $C_2-C_5$ ) широко используются для производства пластмасс и химикатов в нефтехимической промышленности, или октановых бустеров и алкилированных углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах; соответствующие изоалканы также являются важным сырьем в процессах алкилирования для получения высокооктановых разветвленных парафинов. Основным источником легких алканов и алкенов является СПГ (сжиженный нефтяной газ), получаемый методом каталитического крекинга при переработке нефти [113]. Разделение олефинов и парафинов является задачей первостепенной важности в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Однако, эта задача разделения очень сложна, потому что точки кипения и молекулярные массы олефинов и их насыщенных аналогов очень близки. Это разделение в настоящее время

достигается низкотемпературной дистилляцией в колоннах, работающих при высоких соотношениях флегмы, с большим количеством (до 210) теоретических тарелок и высотой колонн до 90 м [115]. Следовательно, разделение олефинов и парафинов дистилляцией является капиталоемким и энергоемким процессом с мировым потреблением энергии около  $1014 \text{ кДж}$  ( $2.5 \times 10^6 \text{ т}$  условного топлива) в год [116].

Мембранная технология представляется перспективной для разделения олефинов и парафинов, потому что мембранные блоки характеризуются малыми габаритными размерами, а процесс потребляет мало энергии. За последние 10–15 лет были исследованы мембраны различных типов для разделения газообразных алканов и алкенов. В большинстве исследований разделения алкен/алкан системы используется одностадийный аппарат, и эффективность разделения в основном характеризуется газотранспортными характеристиками используемой мембраны. В двух исследованиях [117–119] были оценены чистота и степень выделения продукта. Так, для почти эквимольной пропилен-пропановой смеси в одностадийном режиме, работающем при величине фазовой фракции 0.1, чистота пропилена составляла около 77 % на этилцеллюлозной мембране [118] и 80 % на BPDA мембране [119].

Альтернативный способ достижения высокой чистоты продукта и высокой степени выделения желаемых компонентов заключается в разработке подходящего мембранного каскада. В этом случае можно использовать мембрану с невысокой селективностью, но с высокой проницаемостью. Считается, что рециркулирующие и/или многоступенчатые мембранные конфигурации и принципы организации потоков в них, подобные дистилляционной колонне, отвечают промышленным требованиям для продуктов высокой чистоты.

В исследовании [26] была проведена оценка различных конфигураций мембранного аппарата для задач разделения олефинов и парафинов. В рамках этой работы было выполнено моделирование процесса разделения с использованием ряда конфигураций мембранного аппарата: одностадийный мембранный аппарат; четыре конфигурации мембранного каскада, предусматривающих наличие или отсутствие смешения потоков различного состава; модифицированная непрерывная мембранная колонна.

В качестве параметров процесса были определены следующие величины: состав разделяемой смеси был сведен к бинарной системе олефины/парафины в соотношении 69.19/30.81 %, в качестве характеристик газоразделительной мембраны были выбраны значения проницаемости и селективности коммерчески-доступного материала Polyimide Matrimid®, давление питающей смеси не превышает 0.3 МПа (более высокое давление может вызвать конденсацию углеводородов), а давление в полостях низкого давления составляет 0.1 МПа,

температура проведения процесса составляет  $70^{\circ}\text{C}$ , все мембранные модули работают в режиме противотока.

Принципиальные схемы рассмотренных аппаратов, за исключением одностадийного аппарата, приведены на рисунках 36 и 37. С целью определения эффективности разделения, с которой будет производиться сравнение результатов многостадийных мембранных аппаратов был смоделирован процесс разделения смеси олефинов и парафинов в одностадийном мембранном аппарате без рециркуляции и с рециркуляцией потока пермеата. В результате этой оценки были достигнуты следующие показатели: содержание олефинов в потоке пермеата составило 84.7 % при степени их выделения 73.14 %, содержание парафинов в потоке ретентата 53.8 % при их степени выделения 70.5 %. Такие результаты были достигнуты при разделении в одну стадию без рециркуляции потока пермеата с величиной фазовой фракции 0.6 на мембране площадью  $0.24 \text{ м}^2$ . В случае рециркуляции части потока пермеата в точку ввода питающей смеси были получены следующие результаты: содержание олефинов в потоке пермеата составило 84.4 % при степени их выделения 75.23 %, содержание парафинов в потоке ретентата 55.6 % при их степени выделения 68.94 %. Площадь мембраны и величина фазовой фракции идентичны первому случаю. Из результатов видно, что в случае рециркуляции потока пермеата снижается чистота выделяемых олефинов, однако степень их выделения увеличивается. При этом чистота выделяемых парафинов растет, а степень их выделения сокращается.

Далее было выполнено процесса разделения этой смеси на четырех различных конфигурация мембранного каскада, в котором отсутствует смешение потоков различного состава. Рассмотренные конфигурации отличаются числом стадий. Для их обозначения будут использованы аббревиатуры из предыдущего раздела работы. Таким образом, были рассмотрены следующие конфигурации:  $2.e_1.s_1.$ ,  $3.e_1.s_2.$ ,  $4.e_2.s_2.$  и  $5.e_2.s_3.$  Аппараты каскадного типа, в которых отсутствует смешение потоков принято называть идеальным каскадом. В соответствии с условием, определяющим идеальный каскад, должны соблюдаться как условия отсутствия смешивания, так и постоянный фактор разделения. В этом исследовании [26] фактор разделения является функцией фазовой фракции, следовательно, для выполнения второго условия требуется проведение процесса с одинаковым значением фазовой фракции на всех стадиях. С другой стороны, условие отсутствия смешивания требует применения разных величин фазовой фракции на каждой стадии. Очевидно, что оба условия не могут быть выполнены, поэтому термин «идеальный» для рассмотренных конфигураций относится только к условию отсутствия смешивания. Результаты моделирования процесса разделения во всех рассмотренных конфигурациях приведены в таблице 9.

Таблица 9 показывает, что схемы с нечетным числом ступеней (3.e1.s2. и 5.e2.s3.) предпочтительнее по сравнению с соответствующими схемами с четным числом ступеней (2.e1.s1. и 4.e2.s2.), поскольку достигаемая высокая чистота олефинов также сопровождается высокой чистотой парафинов, в то время как требуемая площадь мембраны примерно одинакова. Очевидно, что увеличение количества стадий в секции извлечения приводит к более высокой чистоте парафинов. Высокая чистота парафинов достигается за счет увеличения величины фазовой фракции, которая в свою очередь значительно увеличивает степень выделения олефинов. Однако увеличение общей фазовой фракции сопровождается уменьшением отношения общего потока ретентата к питающему потоку, что приводит к несколько более низкой степени извлечения парафинов. С другой стороны, большее количество стадий в секции обогащения (сравнение 3.e1.s2. с 4.e2.s2.) повышает чистоту олефинов, что, достигается за счет снижения общей фазовой фракции и более высокой степени извлечения парафинов. Достижимая чистота продукта в идеальном каскаде снижается из-за отсутствия перемешивания в узлах между стадиями. Это ограничение и необходимость реализации различных фазовых фракций на каждой стадии требует очень точного и сложного контроля в узлах, что делает идеальный каскад трудно реализуемой конфигурацией на практике.

Таблица 9. Результаты моделирования процесса разделения олефинов и парафинов в различных конфигурациях идеального каскада

Величина	2.e1.s1.	3.e1.s2.	4.e2.s2.	5.e2.s3.
[Олефины], %	92.5	92.2	97	96.1
[Парафины], %	66.9	85.8	86.7	99.9
Степень выделения олефинов, %	81.01	93.91	93.57	99.95
Степень выделения парафинов, %	85.34	82.29	93.54	90.93
$\theta_1$	0.8	0.61	0.65	0.43
$\theta_2$	0.38	0.57	0.53	0.47
$\theta_3$		0.71	0.76	0.65
$\theta_4$			0.51	0.62
$\theta_5$				0.7
Площадь мембраны, м <sup>2</sup>	0.89	0.88	1.5	1.54

В этой работе также было рассмотрено случай постоянного значения фазовой фракции каждой стадии или неидеальный каскад для четырех схем, приведенных на рисунке 31.

Разработанная модель для неидеальных каскадов была применена для достижения высокой чистоты олефинов 95 – 99 %. В этих случаях концентрация парафинов находилась в диапазоне от 31% до 99.9 %. В результате этого исследования было установлено, что конфигурации 4.e2.s2. и 5.e2.s3. характеризуются практически одинаковой эффективностью разделения, за исключением случая достижения очень высокой чистоты олефинов (около 99 %), где четырехстадийный каскад менее эффективен, поскольку он не достигает самой высокой чистоты парафинов (99.9 %). 3.e1.s2. конкурирует с 4.e2.s2. и 5.e2.s3. при умеренных значениях чистоты олефинов (95 – 96 %), однако в три стадии невозможно достижение высокой чистоты парафинов, когда чистота олефинов превышает 96 %. При сравнении конфигураций 4.e2.s2. и 5.e2.s3., продемонстрировавших эффективность во всем диапазоне чистоты олефинов и парафинов, было установлено, что пятистадийная конфигурация требует существенно меньшей площади (2.62 м<sup>2</sup> против 4.95 м<sup>2</sup>) при получении олефинов чистотой 99 % и парафинов чистотой 99.9 %. Таким образом, оптимальным вариантом является каскад типа 5.e2.s3.

Заключительным этапом этого исследования было сравнение эффективности разделения неидеального двухстадийного мембранного каскада 2.e1.s1. с двухмодульным мембранным каскадом типа «непрерывная мембранная колонна» (ДМК), представленным Воротынцев и Дроздовым в работе [38]. В результате сравнения эффективности аппаратов в задачах разделения олефинов и парафинов было установлено, что ДМК менее эффективен, чем конфигурация 2.e1.s1., поскольку для ДМК требуется большая площадь мембраны и гораздо более высокая нагрузка компрессора для рециркуляции пермеата. ДМК оказалась эффективнее одностадийного процесса с рециркуляцией. Таким образом, чистота олефинов, достигнутая в ДМК, составила 87 % при степени их выделения 84.11 %, а чистота парафинов составила 67 % при их степени выделения 71.9 %. В случае конфигурации 2.e1.s1. чистота олефинов составила 92.5 % при степени выделения 81.01 %, а чистота парафинов была равна 66.9 % при степени выделения 85.34 %.

По итогу исследования была определена оптимальная конфигурация многостадийного мембранного каскада для задачи разделения олефинов и парафинов. При использовании конфигурации 5.e2.s3. возможно достижения довольно высокой чистоты обоих продуктов: до 99 % олефинов и 99.9 % парафинов с высокими степенями выделения 99.96 и 97.75 % соответственно.

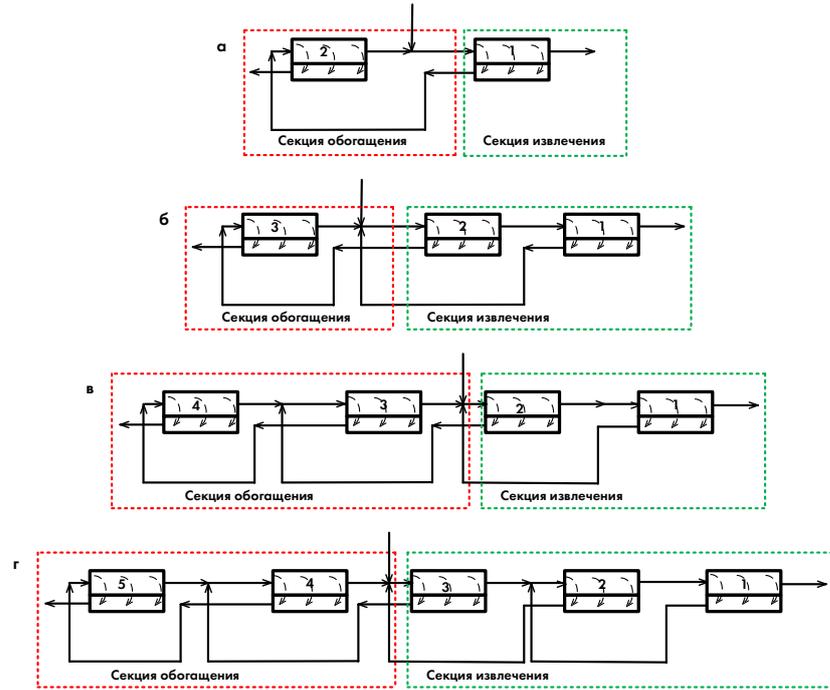


Рисунок 36. Принципиальные схемы мембранных каскадов для разделения олефинов и парафинов: (а) конфигурация  $2.e_1.s_1$  с одной стадией в секции обогащения и одной стадией в секции извлечения; (б) конфигурация  $3.e_1.s_2$  с одной стадией в секции обогащения и двумя стадиями в секции извлечения; (в) конфигурация  $4.e_2.s_2$  с двумя стадиями в секции обогащения и двумя стадиями в секции извлечения; (г) конфигурация  $5.e_2.s_3$  с двумя стадиями в секции обогащения и тремя стадиями в секции извлечения.

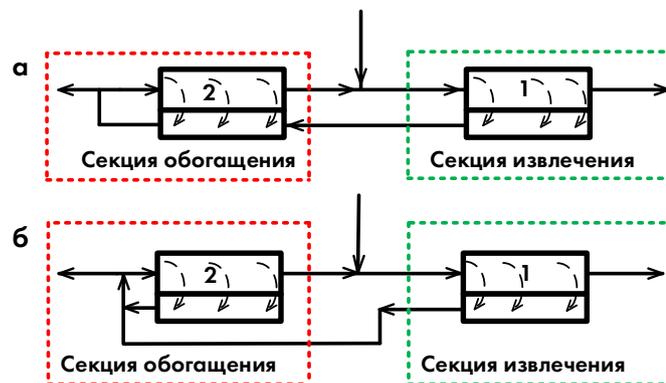


Рисунок 37. Принципиальные схемы мембранных аппаратов: (а) – непрерывная мембранная колонна; (б) – двухмодульный мембранный каскад типа «непрерывная мембранная колонна».

### 1.3.3. Разделение изотопов бора

Природный бор состоит из двух стабильных изотопов:  $^{10}\text{B}$  (20%) и  $^{11}\text{B}$  (80%). В атомной энергетике и оборонной промышленности растет потребность в обогащенном  $^{10}\text{B}$  из-за его

высокого теплового нейтронного сечения. Чистый  $^{10}\text{B}$  в пять раз более эффективен в качестве нейтронного экрана, чем природный бор. Единственный другой нуклид с большим сечением –  $^{113}\text{Cd}$ . Однако кадмий является высокотоксичным и нежелательным для многих применений. Кроме того, природный кадмий содержит только около 12%  $^{113}\text{Cd}$  вместе с семью другими стабильными изотопами. В будущем  $^{10}\text{B}$  может стать важным исходным материалом для получения трития по реакции  $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)\text{T}$ . Кроме того,  $^{11}\text{B}$  считается усовершенствованным термоядерным топливом:  $p + ^{11}\text{B} \rightarrow 3^4\text{He} + \text{энергия термоядерного синтеза}$ . Эта реакция была бы более приемлемой для окружающей среды, чем разрабатываемый в настоящее время нейтронно-обогащенный топливный цикл дейтерий-тритий.

Завод Eagle-Picher в Куапо, штат Оклахома, является единственным коммерческим источником обогащенного  $^{10}\text{B}$  в США. Установка обогащения имеет производительность около 2 т в год  $^{10}\text{B}$  при чистоте 95 %. В процессе разделения используется реакция изотопного обмена  $\text{BF}_3$  с эфиродонорным растворителем в сочетании с отгонкой комплекса  $\text{BF}_3$ -эфир. сложный. Фактор разделения на одной стадии составляет 1.014. В результате процесс является очень энергоемким, а стоимость обогащенного бора  $^{10}\text{B}$  приблизительно на 3000 процентов выше, чем стоимость  $^{10}\text{B}$  в природном боре. Следовательно, имеется достаточно оснований для поиска более эффективных процессов изотопного обогащения бора.

В рамках исследования [120] проведено моделирование процесса обогащения  $^{10}\text{B}$  в многостадийных мембранных каскадах. Для модели процесса разделения были определены следующие значения параметров: величина питающего потока  $100 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ , содержание  $^{10}\text{BF}_3$  в этом потоке 20 %, давление в полостях высокого давления 1 МПа, давление в полостях низкого давления 0.1 МПа, проницаемость мембраны по  $^{10}\text{BF}_3$  равна 250 Баррер, а селективность для системы  $^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3$  находится в диапазоне 1.04-1.07, толщина мембраны 25.4 мкм, величина фазовой фракции 0.2.

Сначала авторами работы было проведено сравнение трех конфигураций мембранного аппарата: двухмодульный аппарат с последовательным соединением, непрерывная мембранная колонна и одностадийный аппарат с рециклом. В результате этого сравнения было установлено, что ни одна из рассмотренных конфигураций не обеспечивает эффективного разделения исследуемой системы. Таким образом при селективности мембраны 1.04 наибольшее содержание  $^{10}\text{BF}_3$  было достигнуто при использовании непрерывной мембранной колонны – 27.58 %  $^{10}\text{BF}_3$  в секции обогащения. В случае использования мембраны с селективностью 1.07 наибольшая эффективность была обнаружена у двухмодульного аппарата с последовательным соединением, соответствующая концентрация  $^{10}\text{BF}_3$  составила 33.76 %. Это сравнение было приведено при

условии равенства площади мембраны ( $294 \text{ м}^2$  и  $291 \text{ м}^2$  для селективности 1.04 и 1.07 соответственно) и величины фазовой фракции 0.2. При этом авторы приводят результаты разделения системы на непрерывной мембранной колонне при значении фазовой фракции 0.025. В таком режиме работы аппарата достигнутое содержание  $^{10}\text{BF}_3$  составило 34.48 %. Исходя из этих результатов, авторы заключили, что высокая чистота  $^{10}\text{BF}_3$  может быть достигнута только в каскадных конфигурациях мембранного аппарата при использовании большого количества стадий разделения.

Для оценки эффективности выделения  $^{10}\text{BF}_3$  была выбрана противоточная конфигурация мембранного каскада с N числом стадий. Принципиальная схема такого аппарата приведена на рисунке 38. Моделирование процесса разделения в N стадийном мембранном компрессоре было осуществлено для трех режимов: постоянство коэффициента потока рециркуляции (отношение потока пермеата стадии N к потоку пермеата стадии N-1); идеальный каскад (отсутствует смешение потоков в узлах установки); «квадратный» каскад (используются несколько разных (постоянных) коэффициентов рециркуляции в разных участках каскада, чтобы приблизиться к производительности идеального каскада).

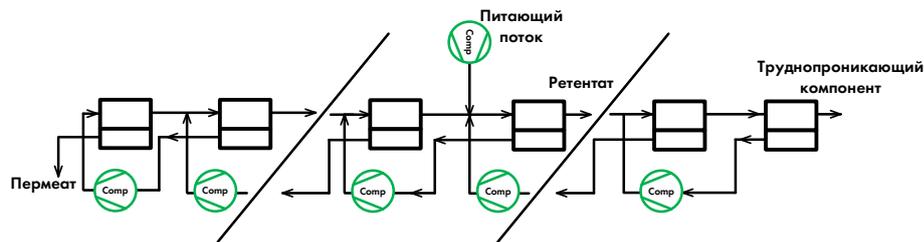


Рисунок 38. Принципиальная схема N-стадийного каскада.

В результате моделирования процесса выделения  $^{10}\text{BF}_3$  с его содержанием в отбираемом потоке равным 95 % при использовании идеального каскада было установлено, что для достижения такой концентрации  $^{10}\text{BF}_3$  необходимо использование как минимум 170 стадий при селективности мембраны 1.07. При такой конфигурации достигается чистота  $^{10}\text{BF}_3$  95.06 %, а требуемая площадь составляет  $2.44 \text{ м}^2$ . В случае же селективности 1.04 необходимо более 290 стадий, т.к. при использовании такого количества чистота  $^{10}\text{BF}_3$  в отбираемом потоке составляет 94.81 %. Площадь мембраны для такой конфигурации равна  $7.251 \text{ м}^2$ . Авторы отмечают, что для соблюдения условий идеального каскада, площадь мембраны на каждой стадии и коэффициент потока рециркуляции должны подбираться индивидуально таким образом, чтобы не происходило смешивание потоков разного состава.

Далее авторы смоделировали процесс разделения, в котором коэффициент рециркуляции является постоянной величиной для каждой стадии аппарата. В таком случае, для достижения

тех же результатов (95 %  $^{10}\text{BF}_3$  в отбираемом потоке) требуется использование 180 стадий в случае селективности мембраны 1.04 и 120 стадий для селективности 1.07. При этом коэффициент рециркуляции равен 200 и 100 соответственно. При этом требуемая площадь мембраны возрастает и в этом случае составляет 10.524 и 3.448 м<sup>2</sup>. Рост требуемой площади объясняется тем, что коэффициент рециркуляции сохраняется высоким на протяжении всех стадий аппарата, в то время как в случае идеального каскада такие же значения коэффициента достигаются к 170 и 100 стадиям, т.е. величина потоков в рассматриваемом режиме работы аппарата выше в каждой точке системы.

В случае, так называемого «квадратного», когда коэффициент рециркуляции меняется ступенчато в различных секциях аппарата было показано, что для достижения задачи разделения необходимо 220 стадий при селективности 1.04 и 160 для селективности 1.07. Площадь мембраны составляет 7.94 и 2.898 м<sup>2</sup> соответственно. Полученные результаты в ходе моделирования процесса разделения с использованием описанных режимов работы каскада представлены в таблице 10. Здесь площадь мембраны является средним между идеальным каскадом и случаем, когда коэффициент рециркуляции постоянный и равный для каждой стадии. Это закономерно, т.к. в этом режиме работы коэффициент рециркуляции меняется ступенчато с номером стадии и является промежуточным вариантом между двумя ранее рассмотренными режимами работы каскадного аппарата.

В рассмотренной работе [120] авторы не приводят технико-экономическую оценку процесса разделения системы  $^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3$  в рассмотренных мембранных аппаратах каскадного типа. Очевидно, что при использовании любого из рассмотренных аппаратов капитальные затраты будут велики из-за большого числа компрессоров. Исходя из этого вопрос экономической обоснованности такого процесса остается открытым.

Таблица 10. Результаты моделирования процесса разделения системы  $^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3$  с применением мембранного каскада в различных режимах работы.

Режим	Коэффициент рециркуляции	Число стадий	$[^{10}\text{BF}_3]$ , %	Площадь мембраны, $\text{м}^2$	Нагрузка на компрессор, $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$
$\alpha(^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3) = 1.04$					
Постоянный коэффициент рециркуляции	200	180	95.44	10.524	0.716
«Квадратный» каскад	50-200-100	220	95.45	7.94	0.539
Идеальный каскад	переменный	290	94.81	7.251	0.493
$\alpha(^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3) = 1.07$					
Постоянный коэффициент рециркуляции	100	120	94.98	3.448	0.238
«Квадратный» каскад	30-100-40	160	94.76	2.898	0.2
Идеальный каскад	переменный	170	95.06	2.440	0.167

## 2. Методы и подходы

### 2.1. Изучение функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы и оценка эффективности в задачах глубокой очистки газов

Для проведения изучения мембранного каскада в различных режимах работы были использованы три различные бинарные газовые смеси, состоящие из труднопроникающего основного компонента и легкопроникающей примеси. Состав смесей подбирался таким образом, чтобы для их компонентов используемая мембрана демонстрировала различную селективность. В настоящем исследовании на основе значений проницаемости индивидуальных компонентов, представленных в таблице 11, были приготовлены три модельные газовые системы: метан/диоксид углерода, азот/оксид диазота и азот/ацетилен. Разделение смесей осуществлялось на коммерчески-доступной эластомерной поли(диметилсилоксан)-поли(дифенилсилсесквиоксановой) мембране Лестосил™ с идеальной селективностью 2.5, 15.7 и 94.3, соответственно. Мембрана Лестосил™ была приобретена у ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир, Россия). Эта композиционная мембрана с тонким 5 мкм селективным слоем на пористой подложке из фторполимера. Индивидуальные газы высокой чистоты: метан ( $\geq 99.9995$  об.%) и оксид диазота ( $\geq 99.999$  об.%) были приобретены у фирмы ХОРСТ (Москва, Россия), азот ( $\geq 99.9999$  об.%), диоксид углерода ( $\geq 99.99$  об.%) и ацетилен ( $\geq 98.8$  об.%) были приобретены у ООО «Мониторинг» (Москва, Россия). Смеси под давлением готовили в баллонах стандартным волюмометрическим методом. Начальное содержание примеси составляло  $(1 \pm 0.05)$  об.% для систем  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$  и  $(2 \pm 0.05)$  об.% для системы  $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ . Такое содержание примесей в газовых средах характерно для задач глубокой очистки.

Коэффициенты проницаемости индивидуальных компонентов через мембрану Лестосил были измерены методом Дайнеса-Баррера [121,122] в установке с переменным давлением и постоянным объемом. Коэффициенты проницаемости определялись при перепаде давления 120 кПа при комнатной температуре ( $25^\circ \text{C}$ ).

Принципиальная схема экспериментальной установки, предназначенная для изучения мембранного каскада в различных режимах работы, оценки эффективности каскада в задачах глубокой очистки газов и сравнения различных конфигураций каскада, включая двухмодульный мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» (ДМК), трехмодульный мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» (ТМК) и непрерывную

мембранную колонку (НМК), показана на рисунке 39. Экспериментальный стенд оснащен вакуумно-компрессорной системой KNF N145STE (KNF Group, Германия) и двумя газовыми хроматографами (ГХ1 и ГХ2): двухканальная система на основе газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (Хромос Инжиниринг, Россия), оснащенная гелий разрядным ионизационным детектором (ГРИД) Valco D-2-I (VICI, США), пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором по теплопроводности (ДТП) для анализа состава проб отбираемых из установки потоков с система на основе газового хроматографа ЦветАналитик (ОАО «Цвет», Россия) с ДТП для параллельного анализа состава внутреннего циркулирующего потока. Для этой цели экспериментальная установка оснащена портом (точка А), обеспечивающим отбор проб из внутреннего циркуляционного потока на выходе из секции обогащения.

Таблица 11. Проницаемость индивидуальных компонентов

Газ	<i>P</i> (Баррер)		Газовая система	$\alpha$	
	Лестосил	ПДМС [123]		Лестосил™	ПДМС [123]
N <sub>2</sub>	230±5	280	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.5±0.15	3.4
CH <sub>4</sub>	800±15	950	N <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	15.7±1.5	15.65
CO <sub>2</sub>	2 000±40	3 250	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	94.3±5	94.3
N <sub>2</sub> O	3 600±70	4 350			
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	21 700±430	26 400			

Измерено при 25 °С, 120 кПа

1 Баррер =  $3.346 \cdot 10^{-16}$  моль м с<sup>-1</sup> м<sup>-2</sup> Па<sup>-1</sup>

В такой конфигурации каскада газовая смесь непрерывно подается из баллона в точку ввода питающей смеси мембранного каскада (фактически в модуль 1) через редуктор (4) под постоянным давлением, поддерживаемым на уровне  $(120 \pm 5)$  кПа, и смешивается с потоком газа, выходящим из мембранного модуля (2) в секции обогащения. Пермеат модулей 1 и 2 откачивается вакуумным компрессором с постоянным потоком и направляется в дополнительный мембранный модуль (3). Давление как со стороны подачи, так и со стороны пермеата контролируется манометрами (5, 6) с точностью 0.4% от полной шкалы. Потоки, отбираемые из секций извлечения (12) и обогащения (13) регулируются вентилями тонкой регулировки (7, 8) и вводятся кран-дозатор газового хроматографа. В ходе анализа компоненты образца разделяются в хроматографической колонке в изотермических условиях и обнаруживаются с помощью того или иного детектора. В качестве газа-носителя используется He 6.0 ( $\geq 99,9999\%$ ). Подробные условия ГХ-анализа представлены в Таблице 12. Такая конструкция экспериментальной установки позволяет оценивать и сравнивать различные конфигурации мембранных аппаратов. Использование трехпортового клапана (9) позволяет

преобразовать конфигурацию ТМК в ДМК, исключив дополнительный модуль (3) из циркуляционного контура, а реорганизация соединения полостей низкого давления мембранных модулей (1) и (2) превращает систему в НМК. Кроме того, такая конструкции экспериментальной установки, использующая трехпортовые клапаны позволяет исключить любые мертвые зоны в системе, предотвращая возможное перекрестное загрязнение газовых потоков. Краткое переченъ условий эксперимента представлен в таблице 13.

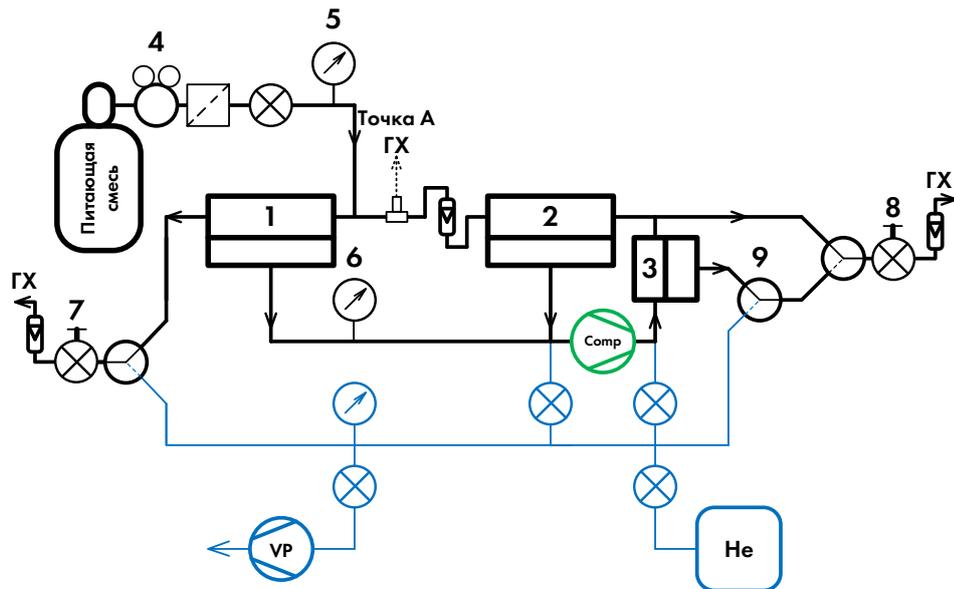


Рисунок 39. Принципиальная схема экспериментальной устновки. 1 – мембранный модуль визвлечения; 2, 3 – мембранные модули в секции обогащения; 4 – редуктор; 5, 6 – манометры; 7, 8 – вентили тонкой регулировки; 9 – трехпортовый клапан.

Основными элементами представленной схемы являются радиальные мембранные модули (рисунок 40). Непористая полимерная мембрана устанавливается между двумя прижимными фланцами, выполненными из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. При этом мембрана разделяет ячейку на полость высокого давления (ПВД) и полость низкого давления (ПНД). Для обеспечения механической прочности, мембрана со стороны ПНД поддерживается подложкой из пористой нержавеющей стали. Особое внимание уделялось герметизации краев испытуемых полимерных пленок. При проведении экспериментов применяли концентрические уплотнители, выполненные из фторопласта. Уплотнение края пленки достигается за счет поджатия образца с помощью концентрических выступов и канавок, сделанных в соответствующих местах модуля. Эффективный диаметр мембраны составляет 25.8 см, что соответствует площади 522.8 см<sup>2</sup>. Эффективный рабочий объем полости высокого давления расположен в зазоре 1 мм между распределительным диском и мембраной и равен приблизительно 50 см<sup>3</sup>. Важно отметить, что разделительный элемент 3 в секции обогащения

имеет ряд отличий от модулей 1 и 2, в том числе меньшую активную площадь мембраны ( $14 \text{ см}^2$ ) и отсутствие распределительного диска в полости высокого давления.

Таблица 12. Условия проведения ГХ анализа

Компонент	Характеристика
Детектор	ГРИД, ПИД и ДТП, $100^\circ\text{C}$
Хроматографическая колонка	Рогарак Q, 80/100 mesh, $60^\circ\text{C}$ 3 м × 2 мм нержавеющая трубка
Дозирующая петля	$1.6 \text{ см}^3$ , $70^\circ\text{C}$
Газ-носитель	He 99.9999%, $25 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$

Таблица 13. Условия эксперимента

Параметр	Конфигурация		
	ДМК	ТМК	НМК
Площадь мембраны, $\text{м}^2$	1045.6	1059.6	1045.6
Материал мембраны	поли(диметилсилоксан)-поли(дифенилсилсесквиоксан)		
Давление в ПВД, кПа	$120 \pm 5$		
Давление в ПНД, кПа	$2 \pm 0.1$		

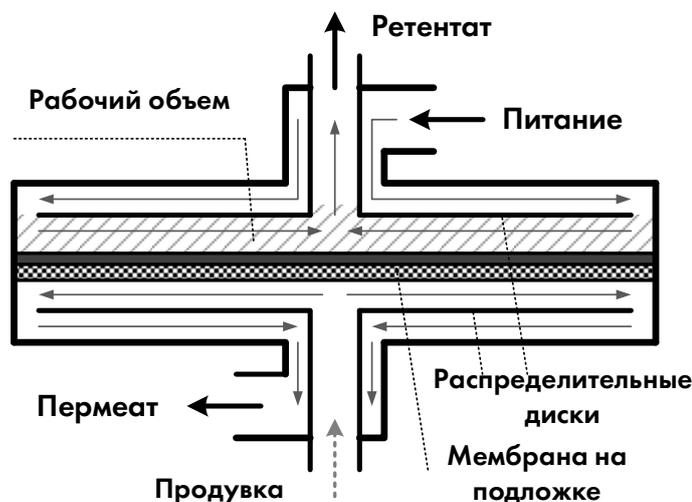


Рисунок 40. Принципиальная схема радиального противоточного мембранного модуля.

В ходе экспериментального исследования поведения каскадов (ДМК, ТМК, НМК) в безотборном режиме работы определялось время установления стационарного состояния по изменению концентрации примесного компонента в точке А. Оба отводимых потока (12, 13) из секций извлечения и обогащения были равны нулю, т.е. вентили тонкой регулировки (7, 8) были закрыты. Определение содержания примеси в потоке газа внутри системы осуществлялось методом ГХ. Порт отбора проб, установленный на выходе модуля 2 в секции обогащения, позволяет определять содержание примесей перед смешиванием с потоком сырья.

Экспериментальная процедура включала ряд этапов. Прежде всего, для получения начальной точки система была вакуумирована, а сам вакуумный компрессор далее был исключен из контура, после чего система заполнялась газовой смесью под давлением  $120 \pm 5$  кПа и проводился анализ состава смеси в точке А. Определение содержания примеси в начальной точке осуществлялось несколько раз, до тех пор, пока разница значений не была  $\leq 10$  %. Для отслеживания динамики установления стационарного состояния в безотборном режиме работы газовая смесь подавалась в точку ввода питания предварительно вакуумированной системы через редуктор при постоянном давлении ( $120 \pm 5$ ) кПа. Анализ состава газовой смеси в точке А проводился каждые 5 минут первые 45 минут, для получения зависимости концентрации примеси от времени в области быстро меняющейся концентрации. После того, как интересующая зависимость была получена, пробоотбор проводился каждые 60 минут в течение 5 часов.

После изучения безотборного режима работы мембранных каскадов было важно исследовать режим работы близкий к безотборного для определения влияния эффективности работы секций извлечения и обогащения на общую эффективность мембранного каскада. В соответствии с этой задачей эксперимент проводился с использованием газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . Эта система была выбрана из-за наиболее низкой селективности мембраны для этой пары газов, что позволяет отслеживать динамику системы в течение длительного периода времени. Экспериментальная процедура состояла из двух этапов. Процесс запускался после достижения стационарного состояния в безотборном режиме работы. На первом этапе отведение потока осуществлялось только из секции извлечения с потоком величиной  $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ . Отслеживание изменения состава газовой смеси методом ГХ осуществлялось в двух точках системы: определялась концентрация примеси в потоке газа, отбираемом из секции извлечения, а также анализировался состав смеси в точке А.

Кроме того, в рамках исследования поведения системы в режиме близком к безотборному был проведен следующий эксперимент. Оба потока, из секций извлечения и обогащения были установлены на уровне  $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$  после достижения стационарного состояния в безотборном режиме работы. Такие условия были выбраны из соображений соблюдения предельной эффективности разделения для системы метан/диоксид углерода, поскольку известно, что предельная эффективность аппарата достигается в безотборном режиме работы [44]. Отбор проб для ГХ анализа газовой смеси проводился поочередно из потоков из секций извлечения и обогащения, в то время как состав газовой смеси в точке А анализировался параллельно в течение шести часов.

Экспериментальная оценка эффективности глубокой очистки газов была выполнена для трех различных конфигураций: ДМК, ТМК и НМК. Для сравнения этих трех конфигураций, эффективность разделения определялась в виде зависимости натурального логарифма величины  $F$  равной отношению концентраций примесного компонента в питающем потоке и потоке из секции извлечения от доли потока из секции извлечения  $p$ . Величины  $F$  и  $p$  определяются формулами

$$F = \frac{C_{feed}}{C_{str}} \quad (2)$$

и

$$p = l_{str}/l_{feed}, \quad (3)$$

где  $C_{feed}$  и  $C_{str}$  концентрация примесного компонента в питающей смеси и в потоке, отбираемом из секции извлечения, а  $l_{feed}$  и  $l_{str}$  величины этих потоков.

Перед началом каждого эксперимента систему вакуумировали, после чего газовая смесь непрерывно подавалась в точку ввода питания системы через редуктор при постоянном давлении  $(120 \pm 5)$  кПа. Потоки из обеих секций каскада регулировались с помощью вентиля тонкой регулировки, а их измерение проводилось с использованием ротаметров. Определение конечного содержания примесного компонента, достигнутого при заданных условиях, проводилось после достижения стационарного состояния. ГХ анализ проводился до тех пор, пока разница в значениях не была  $\leq 10\%$ .

## 2.2. Оценка эффективности выделения диоксида углерода в мембранном каскаде типа «непрерывная мембранная колонна»

С целью определения возможности применения мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в задачах разделения газовых смесей с соразмерными концентрациями компонентов и для оценки прикладного потенциала каскада было выполнено изучение его функционирования на примере задачи выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов ТЭЦ. В соответствии с этой целью была приготовлена газовая смесь, аналогичная по составу дымовым газам ТЭЦ ( $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  в соотношении 84/9.6/6.4 об.%). Смесь была приготовлена стандартным волюмометрическим методом в баллоне объемом 40 л под давлением 6 МПа. В качестве газоразделительных мембран были использованы кремнийорганические мембраны МДК-3 с толщиной селективного слоя 2 – 5 мкм. Для приготовления газовой смеси был приобретен ряд

чистых газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) в НИИ КМ (Россия, Москва). Заявленная чистота приобретенных газов составляла:  $N_2$  ( $\geq 99.9995$  об.%),  $O_2$  ( $\geq 99.999$  об.%) и  $CO_2$  ( $\geq 99.99$  об.%).

Коэффициенты проницаемости индивидуальных компонентов через мембрану МДК-3 были измерены методом Дайнеса-Баррера [121,122] в установке с переменным давлением и постоянным объемом. Коэффициенты проницаемости определялись при перепаде давления 110 кПа при комнатной температуре ( $25^\circ C$ ). Величины коэффициентов проницаемости и рассчитанная идеальная селективность для пар газов  $CO_2/N_2$  и  $CO_2/O_2$  приведены в таблице 14.

Таблица 14. Коэффициенты проницаемости индивидуальных компонентов и идеальная селективность мембраны МДК-3

Газ	$P$ (Баррер)	Газовая система	$\alpha$
$CO_2$	3 100	$CO_2/N_2$	12
$N_2$	260	$CO_2/O_2$	4.8
$O_2$	650	$O_2/N_2$	2.5

Измерено при  $25^\circ C$ , 110 кПа

$$1 \text{ Баррер} = 3.346 \cdot 10^{-16} \text{ моль м с}^{-1} \text{ м}^{-2} \text{ Па}^{-1}$$

Кроме того, для мембраны МДК-3 были определены коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси  $N_2/O_2/CO_2$  и рассчитана эффективная (реальная) селективность. Это измерение проводилось в соответствии с методикой, описанной в работе [124]. Такой подход подразумевает определение состава потока пермеата методом газовой хроматографии. Поток пермеата вводится в кран-дозатор газового хроматографа, а затем попадает в вытяжку. Разделение компонентов пробы происходит на двух хроматографических колонках в изотермических условиях: Hayesep Q для разделения воздуха и диоксида углерода, СаА 5А для разделения азота и кислорода. Анализ пробы осуществлялся при помощи двух детекторов по теплопроводности. Подробные условия ГХ-анализа представлены в таблице 15. Коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси и рассчитанные эффективные селективности приведены в таблице 16.

Оценка эффективности выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ в трехмодульном мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» проводилась на экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 41. Используемая в рамках этого эксперимента во многом схожа с ранее рассмотренной (рисунок 39). Установка оборудована вакуум-компрессором N145STE (KNF, Германия). Измерение и регулирование потоков осуществлялось с помощью регуляторов расхода газа EL-FLOW Prestige

FG-201CV (Bronkhorst, Нидерланды). Обе секции – извлечения и обогащения подключены к газохроматографической системе ГХ-1000 (Хромос, Россия) укомплектованной детектором по теплопроводности для анализа состава смеси, отбираемой из этих секций каскада. Кроме того, установка оборудована портом для отбора проб для отслеживания изменения состава газовой смеси в циркулирующем газовом потоке.

Таблица 15. Условия проведения ГХ анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детекторы	TCD 120°C, 111 мА
Хроматографическая колонка	Porapak Q, 80/100 mesh, 4м × 3мм, нержавеющая сталь и CaA 5 А, 80/100 mesh, 2м × 3мм, нержавеющая сталь
Температура колонок	60°C – 6 мин., 250°C 24 мин.
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 100°C
Газ носитель	He ≥99.9999 об.%, 30 см <sup>3</sup> /мин

Таблица 16. Коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси и эффективная селективность мембраны МДК-3

Газ	$P$ (Баррер)	Газовая система	$\alpha$
CO <sub>2</sub>	2 100	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	8
N <sub>2</sub>	260	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	4
O <sub>2</sub>	520	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2

Измерено при 25 °С, 50 кПа

$$1 \text{ Баррер} = 3.346 \cdot 10^{-16} \text{ моль м с}^{-1} \text{ м}^{-2} \text{ Па}^{-1}$$

Перед началом эксперимента проводилась подготовка мембраны продувкой ее инертным газом для удаления следов растворителя и других адсорбированных на мембране веществ, и откачивание «на вакуум» до давления  $1 \cdot 10^{-2}$  Па. В качестве продувочного газа использовался гелий (≥99.9999 об.%).

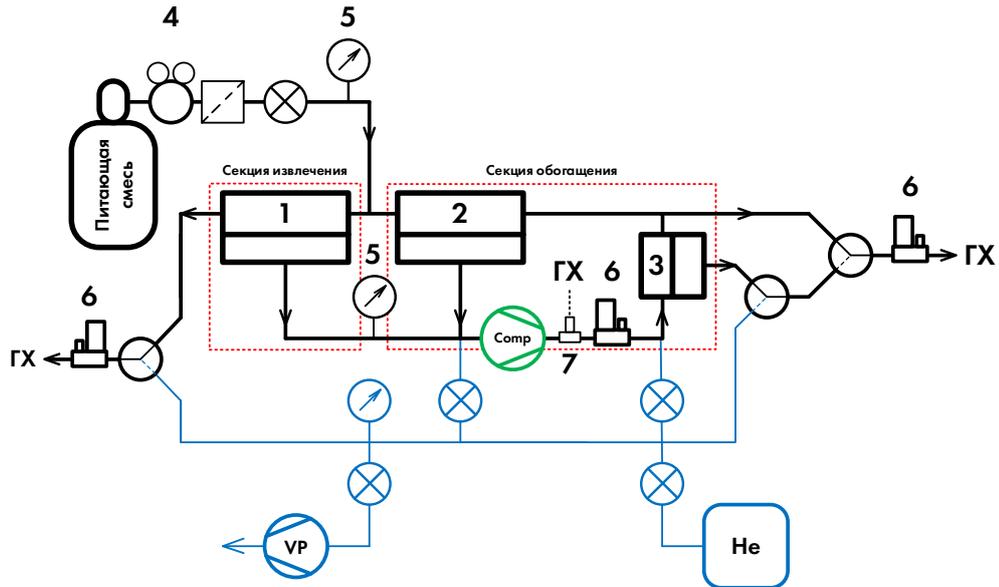


Рисунок 41. Принципиальная схема экспериментальной установки для оценки эффективности разделения газовых смесей в стационарном режиме работы мембранной колонны. 1 – мембранный модуль секции извлечения; 2, 3 – мембранные модули секции обогащения; 4 – редуктор; 5 – манометры; 6 – регуляторы расхода газа; 7 – порт для отборов пробы из циркулирующего потока.

В предварительно вакуумированную систему осуществляется напуск газовой смеси из баллона в точке ввода питания при постоянном давлении, поддерживаемым редуктором (4) на уровне 0.15 и 0.3 МПа, и смешивается с потоком газа, покидающим модуль в секции обогащения (2). Давление в полостях низкого давления мембранных модулей 1 и 2 поддерживалось на уровне 0.02 и 0.04 МПа, что соответствует перепаду давления 0.13 МПа и 0.26 МПа. Газ, прошедший через мембраны в модулях 1 и 2, удаляется с помощью вакуум-компрессора с постоянным потоком и направляется в модуль 3. Мониторинг давления в обеих полостях осуществляется с помощью манометров (5). Оба потока – из секций извлечения и обогащения, регулируются с помощью РРГ (6) и проходят через смесительную камеру прежде, чем поступят в проточный кран-дозатор газового хроматографа. Для определения состава отбираемой пробы был использован метод газовой хроматографии. Разделение компонентов смеси осуществлялось в изотермических условиях с использованием двух хроматографических колонок: молекулярные сита (для разделения азота и кислорода) и Poropak Q (для разделения диоксида углерода и компонентов воздуха). Определение концентрации компонентов производилось с помощью детектора по теплопроводности. В качестве газа-носителя использовали гелий  $\geq 99.99999$  об.%. Детальная информация об условиях проведения газохроматографического анализа представлена в таблице 17.

Таблица 17. Условия проведения хроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детекторы	ДТП 120°С, 111мА
Хроматографическая колонка	Рогарак Q, 80/100 mesh, 4м × 3мм, нержавеющая сталь
	СаА 5 А, 80/100 mesh, 2м × 3мм, нержавеющая сталь
Температура колонок	60°С – 6 мин., 250°С 24 мин.
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 100°С
Газ носитель	He 99.9999 об.%, 30 см <sup>3</sup> /мин

Для оценки эффективности работы обеих секций были использованы относительные величины: для секции извлечения было использовано отношение  $F_{str}^i$  концентрации труднопроникающего компонента в отбираемом потоке из секции извлечения  $C_{str}^i$  к его концентрации в питающем потоке (1)  $C_{feed}^i$  и отношение концентрации легкопроникающих компонентов в питающем потоке к их концентрации в потоке отбираемом из секции извлечения (2, 3) в зависимости от отношения потока, отбираемого из секции извлечения  $l_{str}$  к питающему потоку (4)  $l_{feed}$ ; в случае определения эффективности работы секции обогащения использовалось отношение  $F_{enr}^i$  концентрации легкопроникающих компонентов в отбираемом потоке из секции обогащения  $C_{enr}^i$  к их концентрации в питающем потоке (5, 6) и отношение концентрации труднопроникающего компонента в питающем потоке к его концентрации в отбираемом потоке из секции обогащения (7) в зависимости от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку (8).

$$F_{str}^{N_2} = \frac{C_{str}^{N_2}}{C_{feed}^{N_2}}, \quad (4)$$

$$F_{str}^{O_2} = \frac{C_{feed}^{O_2}}{C_{str}^{O_2}}, \quad (5)$$

$$F_{str}^{CO_2} = \frac{C_{feed}^{CO_2}}{C_{str}^{CO_2}}, \quad (6)$$

$$r_{str} = \frac{l_{str}}{l_{feed}}, \quad (7)$$

$$F_{enr}^{CO_2} = \frac{C_{enr}^{CO_2}}{C_{feed}^{CO_2}}, \quad (8)$$

$$F_{enr}^{O_2} = \frac{C_{enr}^{O_2}}{C_{feed}^{O_2}}, \quad (9)$$

$$F_{enr}^{N_2} = \frac{C_{feed}^{N_2}}{C_{enr}^{N_2}}. \quad (10)$$

### 2.3. Определение динамики установления стационарного состояния в двух- и трехмодульной конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы

Экспериментальное определение динамики установления стационарного состояния в двух- и трехмодульной конфигурациях мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» проводилось с использованием газовой смеси, аналогичной по составу топочным газам ТЭЦ ( $N_2/O_2/CO_2$  в соотношении 84/9.6/6.4 об.%). Смесь была приготовлена волюмометрическим методом в баллоне объемом 40 л под давлением 6 МПа. В качестве газоразделительных мембран были использованы кремнийорганические мембраны МДК-3.

Определение динамики установления стационарного состояния в трехмодульной конфигурации каскада проводилась на экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 41 (подробно описана в разделе 2.2). Также, определение динамики установления стационарного состояния было выполнено для двухмодульной конфигурации каскада, принципиальная схема которого представлена на рисунке 42. Двухмодульная конфигурация каскада по комплектации полностью аналогичная рассмотренной ранее установке за исключением отсутствия мембранного модуля (3) в секции обогащения.

В предварительно вакуумированную систему осуществляется напуск газовой смеси из баллона в точке ввода питания при постоянном давлении, поддерживаемым редуктором на уровне 0.15 и 0.3 МПа, и смешивается с потоком газа, покидающим модуль в секции обогащения. Давление в полостях низкого давления мембранных элементов 1 и 2 поддерживалось на уровне 0.02 и 0.04 МПа, что соответствует перепаду давления 0.13 МПа и 0.26 МПа. Газ, прошедший через мембраны в модулях 1 и 2, удаляется с помощью вакуум-компрессора с постоянным потоком и направляется в модуль 3 для трехмодульной конфигурации и в полость высокого давления модуля 2 в случае двухмодульной конфигурации. Мониторинг давления в обеих полостях осуществляется с помощью манометров. Оба потока – из секций извлечения и

обогащения, регулируются с помощью РРГ и проходят через смесительную камеру прежде, чем поступят в проточный кран-дозатор газового хроматографа.

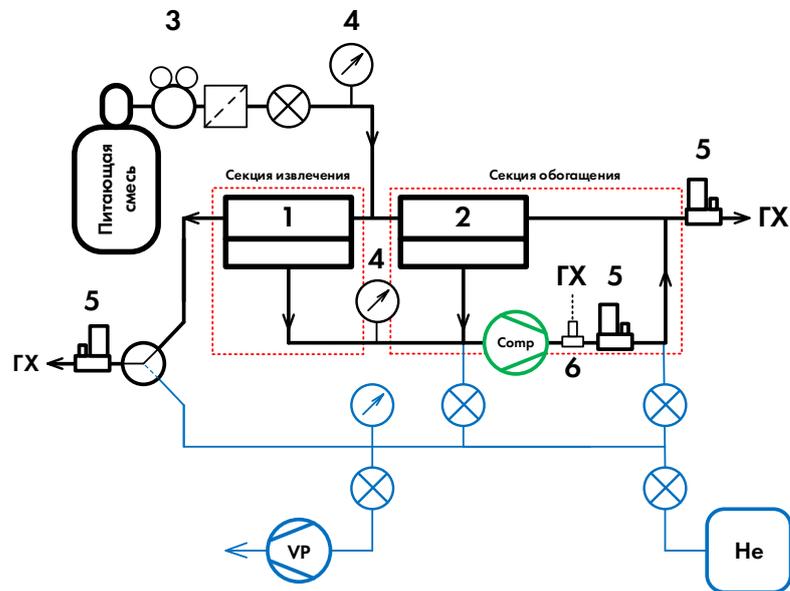


Рисунок 42. Принципиальная схема экспериментальной установки для оценки эффективности разделения газовых смесей в стационарном режиме работы мембранной колонны. 1 – мембранный модуль секции извлечения; 2 – мембранный модуль секции обогащения; 3 – редуктор; 4 – манометры; 5 – регуляторы расхода газа; 6 – порт для отборов пробы из циркулирующего потока.

Динамика установления стационарного состояния отслеживалась методом газовой хроматографии в сопряжении с онлайн-измерением теплопроводности циркулирующего в контуре колонны потока (подробное описание приведено ниже). Отслеживание изменения состава осуществлялось по изменению концентрации диоксида углерода в газовых потоках, отбираемых из секций извлечения и обогащения. Для этого использовалась одна хроматографическая колонка Porapak Q, на которой происходило разделение пробы на воздух и диоксида углерода. В отличие от параметров работы ГХ, выбранных для проведения оценки эффективности разделения газовой смеси в мембранной колонне, где требовалось разделение всех компонентов газовой смеси в ходе анализа при исследовании кинетики достижения стационарного состояния требовалось сократить время, требуемое для элюирования всех компонентов газовой смеси с целью получения большего количества измерений для построения подробной кинетической кривой. Поэтому температура термостата была увеличена. Подробные условия анализа представлены в таблице 18.

Для определения динамики установления стационарного состояния был использован электронный измеритель расхода газа Bronkhorst (Голландия), установленный в

рециркуляционном контуре мембранного каскада после вакуум-компрессора (секция обогащения). Измерение потока в контуре осуществляется чувствительным к теплопроводности измерительным элементом, поэтому при постоянном потоке изменение в показаниях измерителя расхода газа свидетельствует об изменении состава газового потока. Для построения зависимостей сигнала измерителя расхода газа от времени было использовано специализированное ПО для управления и мониторинга показаний прибора – FlowDDE и FlowPlot от компании Bronkhorst (Голландия).

Таблица 18. Условия проведения хроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детекторы	ДТП 120°C, 111мА
Хроматографическая колонка	Porapak Q, 80/100 mesh, 4м × 3мм, нержавеющая сталь
	СаА 5 А, 80/100 mesh, 2м × 3мм, нержавеющая сталь
Температура колонок	100°C
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 100°C
Газ носитель	He 99.9999 об.%, 30 см <sup>3</sup> /мин

#### 2.4. Анализ эффективности разделения газовых смесей в двух- и трехмодульной конфигурациях мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами из секции извлечения и секции обогащения

С целью определения эффективности разделения газовых смесей в двух- и трехмодульной конфигурациях мембранного каскада типа «непрерывная мембранная колонна» в нестационарных условиях работы была использована газовая смесь, аналогичная по составу топочным газам ТЭЦ (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в соотношении 84/9.6/6.4 об.%) и газовая смесь N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> с содержанием ацетилена 2 об.%. Смесь N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> была приготовлена стандартным волюмометрическим методом в баллоне объемом 20 л под давлением 4 МПа.

Так же, как и в предыдущих случаях была определена проницаемость мембраны МДК-3 для индивидуальных газов и компонентов газовой смеси (N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Проницаемость индивидуальных компонентов определялась методом Дайнеса-Баррера [121,122] в установке с переменным давлением и постоянным объемом. Коэффициенты проницаемости определялись при перепаде давления 110 кПа при комнатной температуре (25° С), а коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси были определены в соответствии с методикой,

описанной в работе [124]. Величины коэффициентов проницаемости индивидуальных компонентов и рассчитанная идеальная селективность для пары газов  $N_2/C_2H_2$  приведены в таблице 19, а коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси и эффективная селективность приведены в таблице 20.

Таблица 19. Коэффициенты проницаемости индивидуальных компонентов и идеальная селективность мембраны МДК-3

Газ	$P$ (Баррер)	Газовая система	$\alpha$
$N_2$	260	$C_2H_2/N_2$	77.7
$C_2H_2$	20 200		

Измерено при 25 °С, 110 кПа

$$1 \text{ Баррер} = 3.346 \cdot 10^{-16} \text{ моль м с}^{-1} \text{ м}^{-2} \text{ Па}^{-1}$$

Таблица 20. Коэффициенты проницаемости компонентов газовой смеси и эффективная селективность мембраны МДК-3

Газ	$P$ (Баррер)	Газовая система	$\alpha$
$N_2$	260	$C_2H_2/N_2$	78.5
$C_2H_2$	20 400		

Измерено при 25 °С, 110 кПа

$$1 \text{ Баррер} = 3.346 \cdot 10^{-16} \text{ моль м с}^{-1} \text{ м}^{-2} \text{ Па}^{-1}$$

Экспериментальный анализ эффективности разделения газовых смесей в двух- и трехмодульной конфигурациях мембранного каскада в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами из секции извлечения и секции обогащения осуществлялся на экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунках 43 и 44 для двухмодульной и трехмодульной конфигурации мембранной колонны соответственно.

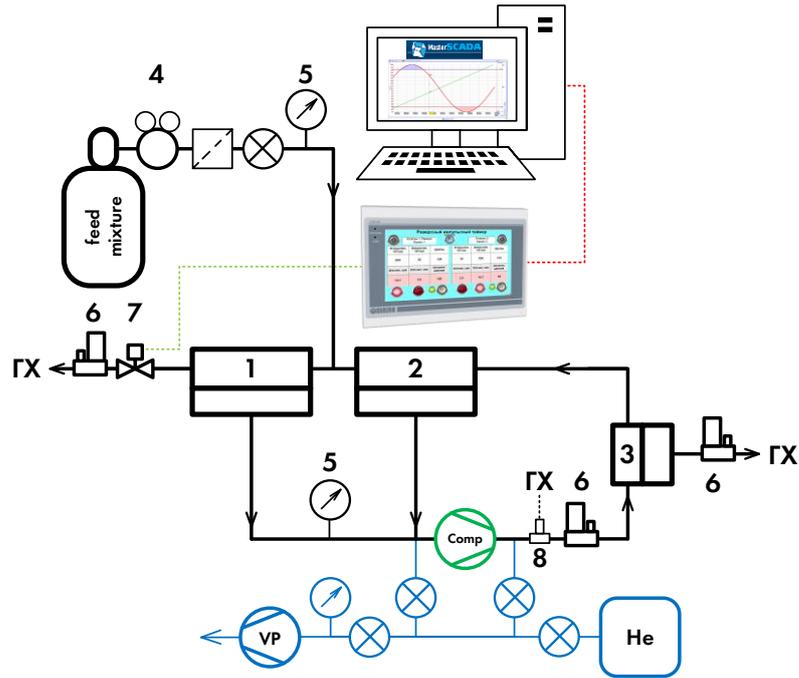


Рисунок 43. Принципиальная схема экспериментальной установки для оценки эффективности разделения газовых смесей в двухмодульной конфигурации мембранной колонны в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами. 1 – мембранный модуль секции извлечения; 2 – мембранный модуль секции обогащения; 3 – редуктор; 4 – манометры; 5 – регуляторы расхода газа; 6 – пневматический клапан; 7 – порт для отборов пробы из циркулирующего потока.

В случае проведения эксперимента в двухмодульной конфигурации каскада были использованы два пневматических клапана. С помощью клапана на отборной линии осуществлялось отведение концентрата легкопроникающего компонента из секции обогащения установки, что сопровождается падением давления в контуре рециркуляции на стороне высокого давления, что может привести к изменению направления потока вследствие того, что газовая смесь, подаваемая в точку ввода под давлением будет устремляться не только в полость высокого давления модуля 1, но и в полость высокого давления модуля 2 вплоть до стороны высокого давления вакуум-компрессора. Для предотвращения этого негативного эффекта был использован второй пневматический клапан, который закрывался на время осуществления отбора из секции обогащения и оставался в закрытом положении до момента восстановления рабочего давления в этом участке каскада.

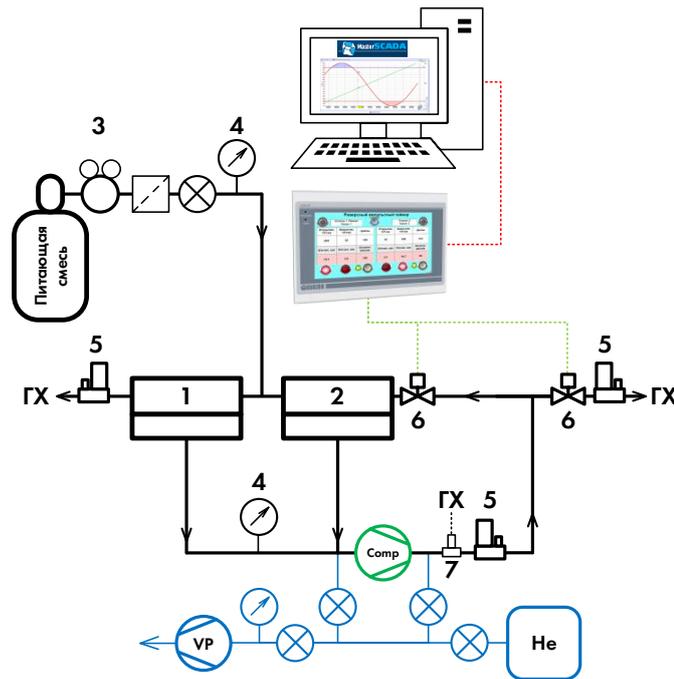


Рисунок 44. Принципиальная схема экспериментальной установки для оценки эффективности разделения газовых смесей в трехмодульной конфигурации мембранной колонны в процессе чередования безотборного режима с импульсными отборами. 1 – мембранный модуль секции извлечения; 2, 3 – мембранные модули секции обогащения; 4 – редуктор; 5 – манометры; 6 – регуляторы расхода газа; 7 – пневматический клапан; 8 – порт для отборов пробы из циркулирующего потока.

Определение временных периодов безотборного режима работы каскада и периодов осуществления отбора осуществлялось на основе показаний измерителя расхода газа, установленного в контуре рециркуляции после вакуум-компрессора. Период безотборного режима работы соответствовал периоду увеличения содержания легкопроникающего компонента в этом участке системы, а отбор осуществлялся при достижении пикового значения. Пример диаграммы для определения этих периодов показан на рисунках 46 и 47, а на рисунке 48 показана диаграмма, полученная с измерителя расхода газа в процессе разделения газовой смеси  $N_2/C_2H_2$  в нестационарном режиме работы двухмодульной конфигурации мембранной колонны. Определение периодов осуществлялось следующим образом: выполнялся кратковременный отбор порции газа из секции обогащения мембранного каскада, что соответствует резкому всплеску сигнала на диаграмме измерителя расхода (т.к. происходит падение давления в секции извлечения и снижается сопротивление на стороне высокого давления вакуум-компрессора). После осуществления отбора секция извлечения переходит в безотборный режим работы, что сопровождается релаксацией потока в рециркуляционном контуре и достижением постоянного значения. Затем, как видно из графика на рисунке 46 происходит увеличение потока, что

соответствует росту концентрации диоксида углерода. Исходя из этого, период работы секции обогащения определяется временем от отбора порции газа до достижения пикового значения роста потока после релаксации. Подробные параметры проведения процесса представлены в таблице 21.

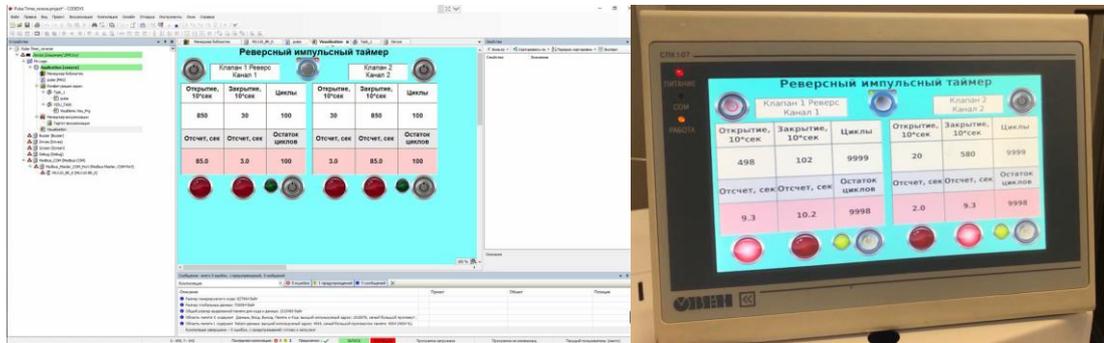


Рисунок 45. Изображение рабочего экрана ПЛК и фото контроллера в процессе контроля пневматических клапанов.

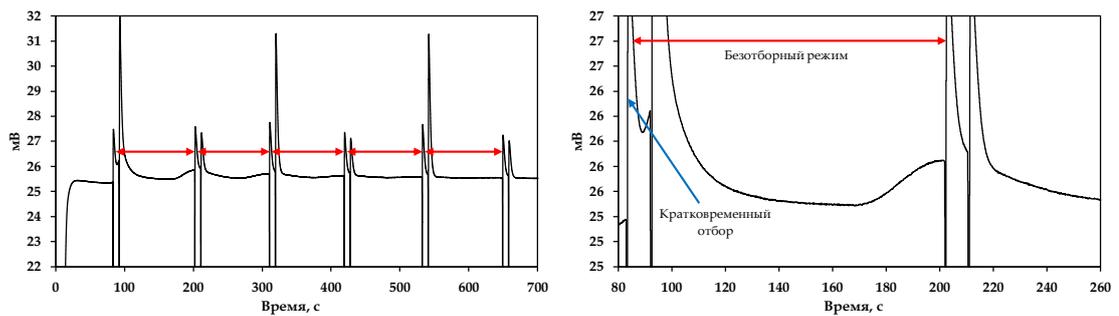


Рисунок 46. Зависимость сигнала измерителя расхода газа от времени, полученная в процессе разделения трехкомпонентной газовой смеси ( $N_2/O_2/CO_2$ ) в нестационарном режиме работы мембранной колонны.

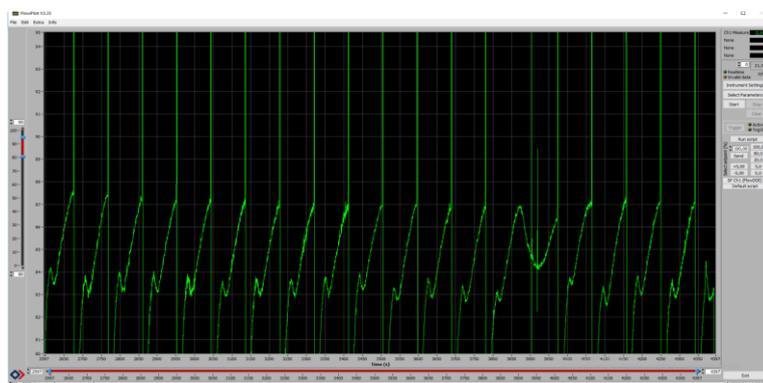


Рисунок 47. Изображение рабочего окна программы FlowPlot в процессе измерения потока газа в рециркуляционном контуре мембранного каскада в нестационарном режиме работы.

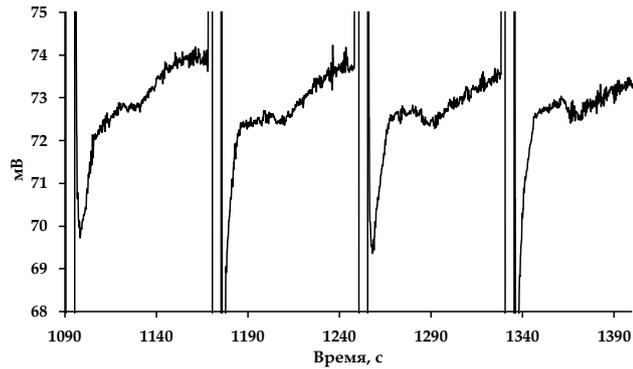


Рисунок 48. Зависимость сигнала измерителя расхода газа от времени, полученная в процессе разделения двухкомпонентной газовой смеси ( $N_2/C_2H_2$ ) в нестационарном режиме работы мембранной колонны.

Таблица 21. Параметры проведения процесса разделения газовой смеси в нестационарном режиме работы мембранной колонны

Параметр	Секция обогащения	Секция извлечения
Давление в ПВД, МПа		0.4
Давление в ПНД, МПа		0.05
Время работы в безотборном режиме, с	40 – 100	2 – 60
Время отбора, с	0.5 – 3	0.5 – 3
Отбираемый объем, $см^3/цикл$	200 – 800	2 – 50

Эффективность разделения газовых смесей оценивалась по содержанию легкопроникающего компонента в отбираемом газовом потоке из секции обогащения, анализ которого осуществлялся с использованием метода газовой хроматографии. Для этого использовалась одна хроматографическая колонка Porapak Q, на которой, в изотермических условиях происходило разделение пробы на компоненты воздуха и диоксида углерода с последующим детектированием в детекторе по теплопроводности. В случае использования смеси с примесью ацетилена разделение компонентов осуществлялось на колонке E-301 на хроматоне. При этом определение концентрации ацетилена осуществлялось с использованием пламенно-ионизационного детектора. Подробные параметры проведения ГХ анализа приведены в таблице 22.

Таблица 22. Условия проведения хроматографического анализа

Компонент ГХ	Характеристика
Детекторы	ДТП 120°C, 111мА; ПИД 180°C
Хроматографическая колонка	Porapak Q / E-301 на хроматоне, 80/100 mesh, 4м × 3мм, нержавеющая сталь
Температура колонок	60°C; 40°C
Дозирующие петли	1 см <sup>3</sup> , 100°C
Газ носитель	He 99.9999 об.%, 30 см <sup>3</sup> /мин

## 3. Математическая модель

## 3.1. Газоразделение смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с поперечным током

Схема работы мембранного радиального модуля в режиме поперечного тока представлена на рисунке 49.

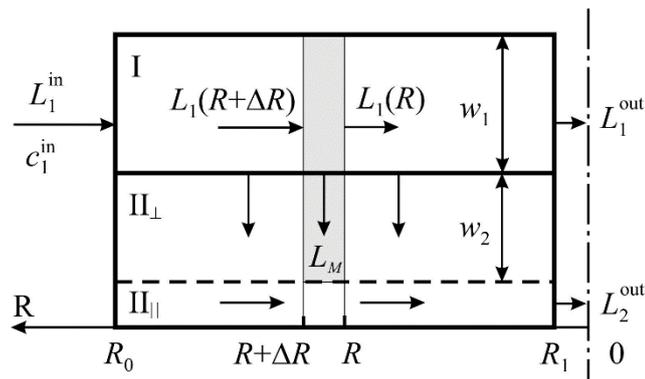


Рисунок 49. Схема работы мембранного радиального модуля в режиме поперечного тока:  $R_0$  – внешний радиус;  $R_1$  – внутренний радиус; I – полость высокого давления (ПВД); II<sub>⊥</sub> и II<sub>||</sub> – области поперечного и объемного тока в полости низкого давления (ПНД), соответственно;  $L_1^{in}$  – питающий поток;  $L_1^{out}$  – поток ретентата;  $L_2^{out}$  – поток пермеата на выходе из модуля;  $L_M$  – поток пермеата в области поперечного тока в ПНД (II<sub>⊥</sub>);  $c_1^{in}$  – мольная доля компонента A в питающем потоке;  $w_1$  – высота зазора между мембранной и распределительным диском в ПВД мембранного модуля;  $w_2$  – высота области поперечного тока в ПВД (II<sub>⊥</sub>).

На вход ПВД (область I) подается заданный общий поток  $L_1^{in}$  (моль  $s^{-1}$ ) бинарной газовой смеси, в которой доля компонента A равна  $c_1^{in A}$ , а доля другого компонента B равна  $c_1^{in B}$ . Очевидно, что  $c_1^{in A} + c_1^{in B} = 1$ . Компоненты газовой смеси имеют проницаемости  $Q^A$  и  $Q^B$  (моль  $Pa^{-1} m^{-2} s^{-1}$ ), соответственно. В режиме поперечного тока просочившаяся в ПНД (область II) часть газового потока  $L_2^{out}$  (моль  $s^{-1}$ ) поступает в область II<sub>⊥</sub>, где поток преимущественно движется перпендикулярно к поверхности мембраны. После прохождения области II<sub>⊥</sub> газ поступает в область II<sub>||</sub> и далее выводится из ПНД (область II). При моделировании процесса газоразделения учтем эффект продольного перемешивания в ПВД, а эффектом концентрационной поляризации в ПНД пренебрежем. Произвольно выберем два малых сопряженных объема в мембранном модуле:  $\Delta V_1 = 2\pi R \Delta R w_1$  и  $\Delta V_2 = 2\pi R \Delta R w_2$ , где  $w_1$  – высота канала в ПВД,  $w_2$  – высота области преимущественно перпендикулярного к поверхности

мембраны движения смеси в ПНД. Для выбранных областей запишем уравнения материального баланса для общего потока выглядит следующим образом:

$$L_1(R + \Delta R) - L_1(R) = [Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) + Q^B(P_1c_1^B - P_2c_2^B)] \cdot 2\pi R \Delta R, \quad (11)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – давления в ПВД и ПНД, соответственно, Па;  $c_1^A$ ,  $c_2^A$ ,  $c_1^B$ , и  $c_2^B$  – мольные доли компонентов  $A$  и  $B$  в соответствующих полостях. Деля левую и правую части уравнения (11) на  $\Delta R$  и переходя к пределу при  $\Delta R \rightarrow 0$ , получим

$$\frac{dL_1}{dR} = 2\pi R [Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) + Q^B(P_1c_1^B - P_2c_2^B)]. \quad (12)$$

Введем безразмерные переменные и параметры:

$$l_1 = \frac{L_1(R)}{L_1^{in}}, \quad r = \frac{R}{R_0}, \quad P = \frac{P_2}{P_1}, \quad \alpha = \frac{Q^A}{Q^B}, \quad h = \frac{2\pi R_0^2 Q^B P_1}{L_1^{in}}.$$

В безразмерных переменных уравнение (12) принимает вид:

$$\frac{dl_1}{dr} = hr [\alpha(c_1^A - Pc_2^A) + c_1^B - Pc_2^B],$$

но с учетом, что  $c_1^B = 1 - c_1^A$ ,  $c_2^B = 1 - c_2^A$ :

$$\frac{dl_1}{dr} = hr [1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)].$$

В ПНД общий поток равен

$$L_2(R) = L_1^{in} - L_1(R),$$

или в безразмерных переменных с учетом  $l_2 = \frac{L_2}{L_1^{in}}$ :

$$l_2(r) = 1 - l_1(r).$$

Поскольку доля компонента  $B$  равна

$$c_1^B = 1 - c_1^A, \quad c_2^B = 1 - c_2^A,$$

то достаточно записать уравнения материального баланса для компонента  $A$ .

Для произвольно выбранных малых областей  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  имеем следующее:

в ПВД

$$\begin{aligned} L_1(R + \Delta R)c_1^A(R + \Delta R) - L_1(R)c_1^A(R) + j_1^A(R + \Delta R)2\pi(R + \Delta R)w_1 - j_1^A(R)2\pi R w_1 = \\ = Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) \cdot 2\pi R \Delta R, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $j_1^A$  – поток, учитывающий эффект продольного перемешивания:

$$j_1^A = \rho D \frac{dc_1^A}{dR}, \quad (14)$$

где  $\rho$  – молярная плотность, моль  $\text{м}^{-3}$ ;  $D$  – коэффициент продольного перемешивания в ПВД,  $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ . Знак правой части (14) положительный, т.к. ось  $R$  и градиент концентрации направлены противоположно друг другу;

в ПНД

$$Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) \cdot 2\pi R \Delta R = [Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) + Q^B(P_1c_1^B - P_2c_2^B)] \cdot 2\pi R \Delta R \cdot c_2^A. \quad (15)$$

Деля левую и правую части уравнения (13) на  $\Delta R$  и переходя к пределу при  $\Delta R \rightarrow 0$ , получим

$$\frac{d}{dR}(L_1c_1^A) + \frac{d}{dR}\left(\rho D \frac{dc_1^A}{dR} \cdot 2\pi R w_1\right) = Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) \cdot 2\pi R. \quad (16)$$

Чтобы перейти к безразмерным переменным в уравнениях (15) и (16), введем дополнительный безразмерный параметр, а именно число Пекле:

$$Pe = \frac{R_0 v_1^{in}}{D},$$

где  $v_1^{in}$  – линейная скорость газового потока,  $\text{м} \text{с}^{-1}$ , определяемая через заданный входной поток  $L_1^{in}$  следующим образом:

$$L_1^{in} = 2\pi R w_1 \rho v_1^{in}. \quad (17)$$

Тогда уравнения (15) и (16) в безразмерных переменных принимают вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( l_1 c_1^A + \frac{r}{Pe} \frac{dc_1^A}{dr} \right) = \alpha h (c_1^A - P c_2^A), \quad (18)$$

$$(\alpha - 1)P(c_1^A)^2 - [1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)]c_2^A + \alpha c_1^A = 0. \quad (19)$$

После дифференцирования уравнение (18) можно записать в виде:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 c_1^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{1}{Pe} + l_1 \right) \frac{dc_1^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A = 0.$$

Уравнение (19) является квадратным уравнением относительно переменной  $c_2^A$  и имеет следующие решения:

$$(c_2^A)_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

$$a = (\alpha - 1)P, \quad b = -[1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)], \quad c = \alpha c_1^A.$$

Знак перед квадратным корнем выбирается так, чтобы  $0 \leq c_2^A \leq 1$ .

Вид граничных условий для уравнений (12) и (16) определяется заданными условиями на границах  $R = R_0$  и  $R = R_1$ :

при  $R = R_0$

$$L_1 = L_1^{in}, \quad L_1^{in} c_1^{in A} = L_1 c_1^A + \rho D \frac{dc_1^A}{dR} \cdot 2\pi R_0 w_1; \quad (20)$$

при  $R = R_1$

$$\frac{dc_1^A}{dR} = 0. \quad (21)$$

В безразмерных переменных граничные условия (20) и (21) принимают вид:

при  $r = 1$

$$l_1 = 1, \quad c_1^{in A} = \frac{1}{Pe} \frac{dc_1^A}{dr} + c_1^A;$$

при  $r = r_1 = \frac{R_1}{R_0}$

$$\frac{dc_1^A}{dr} = 0.$$

Таким образом, математическая модель разделительного процесса в радиальном мембранном модуле для общего случая сравнимых концентраций представляет собой систему двух дифференциальных уравнений и одного алгебраического с граничными условиями первого, второго и третьего рода:

$$\begin{aligned} \frac{dl_1}{dr} &= hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)], \\ \frac{1}{Pe} \frac{d^2 c_1^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{1}{Pe} + l_1 \right) \frac{dc_1^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A &= 0, \end{aligned} \quad (22)$$

$$(\alpha - 1)P(c_1^A)^2 - [1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)]c_2^A + \alpha c_1^A = 0;$$

$$r = 1: \quad l_1 = 1, \quad c_1^{in A} = \frac{1}{Pe} \frac{dc_1^A}{dr} + c_1^A, \quad (23)$$

$$r = r_1 = \frac{R_1}{R_0}: \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0.$$

### 3.2. Предельные случаи идеального вытеснения и полного перемешивания при газоразделении смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с поперечным током

При  $Pe \gg 1$  (случай идеального вытеснения), система уравнений (22) и (23) принимает следующий вид:

$$\frac{dl_1}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{l_1}{r} \frac{dc_1^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A = 0, \quad (24)$$

$$(\alpha - 1)P(c_1^A)^2 - [1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)]c_2^A + \alpha c_1^A = 0;$$

$$r = 1: \quad l_1 = 1, \quad c_1^{in A} = \frac{1}{Pe} \frac{dc_1^A}{dr} + c_1^A, \quad (25)$$

$$r = r_1 = \frac{R_1}{R_0}: \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0.$$

Система уравнений (24) представляет собой систему нелинейных уравнений; аналитическое решение такой системы получить сложно, поэтому она решается численными методами.

При  $Pe \ll 1$  (случай полного перемешивания), концентрации компонентов в ПВД не зависят от координаты  $R$ . Для входных и выходных потока и концентраций имеем следующие уравнения материального баланса:

$$L_1^{in} = L_1^{out} + [Q^A(P_1 c_1^A - P_2 c_2^A) + Q^B(P_1 c_1^B - P_2 c_2^B)] \cdot \pi(R_0^2 - R_1^2),$$

$$Q^A(P_1 c_1^A - P_2 c_2^A) \cdot \pi(R_0^2 - R_1^2) = [Q^A(P_1 c_1^A - P_2 c_2^A) + Q^B(P_1 c_1^B - P_2 c_2^B)] \cdot \pi(R_0^2 - R_1^2) \cdot c_2^A, \quad (26)$$

$$L_1^{in} c_1^{in A} = L_1^{out} c_1^A + Q^A(P_1 c_1^A - P_2 c_2^A) \cdot \pi(R_0^2 - R_1^2),$$

После перехода в уравнении (26) к безразмерным переменным получим

$$l_1^{out} = 1 - \frac{h}{2}(1 - r_1^2)[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - P c_2^A)], \quad (27)$$

$$(\alpha - 1)P(c_1^A)^2 - [1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)]c_2^A + \alpha c_1^A = 0, \quad (28)$$

$$\frac{h}{2}(1 - r_1^2)(\alpha - 1)(c_1^A)^2 - \left[1 - \frac{h}{2}(1 - r_1^2)(1 - \alpha - P)\right]c_1^A + c_1^{in A} = \frac{h}{2}(1 - r_1^2)P[c_1^A(\alpha - 1) - \alpha]c_2^A. \quad (29)$$

Уравнение (29) можно решить графически. Левая часть уравнения представляет собой параболическую зависимость относительно переменной  $c_1^A$ , а правая часть (с учетом (28)) – нелинейную функцию  $f(c_1^A)$ . Пересечение параболы и графика функции  $f(c_1^A)$  дает искомое значение  $c_1^A$ . По найденному значению  $c_1^A$  нетрудно вычислить концентрацию  $c_2^A$  в ПВД и величину выходного потока  $l_1^{out}$ , используя уравнения (27) и (28).

### 3.3. Газоразделение смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с противотоком

На рисунке 50 представлена схема газовых потоков в полостях мембранного модуля при его работе в противоточном режиме.

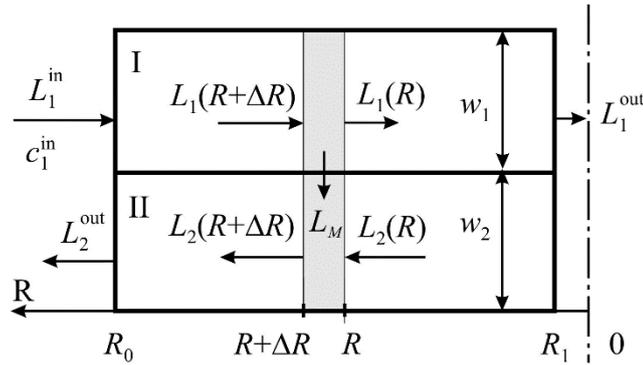


Рисунок 50. Схема газовых потоков в полостях мембранного модуля при его работе в противоточном режиме:  $R_0$  – внешний радиус;  $R_1$  – внутренний радиус; I – полость высокого давления (ПВД); II – полость низкого давления (ПНД);  $L_1^{in}$  – питающий поток;  $L_1^{out}$  – поток ретентата;  $L_2^{out}$  – поток пермеата на выходе из модуля;  $L_M$  – поток пермеата в ПНД;  $c_1^{in}$  – мольная доля компонента  $A$  в питающем потоке;  $w_1$  – высота зазора между мембранной и распределительным диском в ПВД мембранного модуля;  $w_2$  – высота ПНД.

С учетом, что  $c_1^B = 1 - c_1^A$ ,  $c_2^B = 1 - c_2^A$ , в безразмерных переменных уравнения (31) и (32) принимают вид:

$$\frac{dl_1}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{dl_2}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)]; \quad (33)$$

$$r = 1: \quad l_1 = 1,$$

$$r = r_1: \quad l_2 = 0. \quad (34)$$

Система уравнений (33) имеет первый интеграл:

$$l_1 - l_2 = const.$$

При  $r = r_1$  величина выходного потока  $l_1 = l_1^{out}$ , а величина потока  $l_2 = 0$ . Поэтому  $const = l_1^{out}$ . Следовательно, поток  $l_2$  пропорционален потоку  $l_1$  и отличается от него на величину  $l_1^{out}$ :

$$l_2 = l_1 - l_1^{out}.$$

Запишем уравнения материального баланса для отдельного компонента  $A$  в выделенных малых областях  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$ . При этом учтем механизм продольного перемешивания в ПВД и ПНД:

$$j_1 = \rho D_1 \frac{dc_1^A}{dR}, \quad j_2 = \rho D_2 \frac{dc_2^A}{dR}, \quad (35)$$

где  $\rho$  – молярная плотность, моль  $\text{м}^{-3}$ ;  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты продольного перемешивания в ПВД и ПНД, соответственно,  $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ .

Знаки в уравнениях (35) положительные: для первого уравнения из-за того, что градиент концентрации и ось  $R$  направлены противоположно друг другу, а для второго уравнения из-за того, что  $\frac{dc_2^A}{dR} > 0$ . С учетом (35) уравнения материального баланса (30) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} L_1(R + \Delta R)c_1^A(R + \Delta R) - L_1(R)c_1^A(R) + j_1^A(R + \Delta R)2\pi(R + \Delta R)w_1 - j_1^A(R)2\pi R w_1 = \\ = Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) \cdot 2\pi R \Delta R, \\ L_2(R + \Delta R)c_2^A(R + \Delta R) - L_2(R)c_2^A(R) - j_2^A(R + \Delta R)2\pi(R + \Delta R)w_2 + j_2^A(R)2\pi R w_2 = \\ = Q^A(P_1c_1^A - P_2c_2^A) \cdot 2\pi R \Delta R. \end{aligned} \quad (36)$$

При предельном переходе  $\Delta R \rightarrow 0$  в уравнении (36) и переходе к безразмерным переменным с учетом (35) и (17) получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( l_1 c_1^A + \frac{r}{Pe_1} \frac{dc_1^A}{dr} \right) = \alpha h (c_1^A - P c_2^A), \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( l_2 c_2^A - \frac{w_2}{w_1} \frac{r}{Pe_2} \frac{dc_2^A}{dr} \right) = \alpha h (c_1^A - P c_2^A), \end{aligned}$$

где

$$Pe_1 = \frac{R_0 v_1^{in}}{D_1}, \quad Pe_2 = \frac{R_0 v_1^{in}}{D_2}.$$

На границах  $R = R_0$  и  $R = R_1$  уравнения материального баланса для компонента  $A$  с учетом эффекта продольного перемешивания выглядят следующим образом

при  $R = R_0$

$$L_1^{in} c_1^{in A} = L_1 c_1^A + \rho D_1 \frac{dc_1^A}{dR} \cdot 2\pi R_0 w_1, \quad L_2^{in} c_2^{in A} = L_2 c_2^A - \rho D_2 \frac{dc_2^A}{dR} \cdot 2\pi R_0 w_2; \quad (37)$$

при  $R = R_1$

$$L_1 c_1^A + \rho D_1 \frac{dc_1^A}{dR} \cdot 2\pi R_1 w_1 = L_1^{in} c_1^{out A}, \quad L_2 c_2^A - \rho D_2 \frac{dc_2^A}{dR} \cdot 2\pi R_1 w_2 = L_2^{in} c_2^{in A}. \quad (38)$$

Поскольку при  $R = R_1$ ,  $L_1^{out} = L_1$ ,  $L_2 = L_2^{in} = 0$ ,  $c_1^{out A} = c_1^A$  то граничные условия (37) и (38) принимают вид:

$$R = R_0: \quad L_1^{in} c_1^{in A} = L_1 c_1^A + \rho D_1 \frac{dc_1^A}{dR} \cdot 2\pi R_0 w_1, \quad \frac{dc_2^A}{dR} = 0,$$

$$R = R_1: \quad \frac{dc_1^A}{dR} = 0, \quad \frac{dc_2^A}{dR} = 0,$$

или в безразмерных переменных

$$r = 1: \quad c_1^{in A} = c_1^A + \frac{1}{Pe_1} \frac{dc_1^A}{dr}, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0,$$

$$r = r_1: \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0.$$

Таким образом, математическая модель процесса газоразделения в радиальном мембранном модуле с противотоком имеет следующий вид:

$$\frac{dl_1}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{dl_2}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{1}{Pe_1} \frac{d^2c_1^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{1}{Pe_1} + l_1 \right) \frac{dc_1^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A = 0,$$

$$\frac{w_2}{w_1} \frac{1}{Pe_2} \frac{d^2c_2^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left( \frac{w_2}{w_1} \frac{1}{Pe_2} - l_2 \right) \frac{dc_2^A}{dr} - \left( \frac{1}{r} \frac{dl_2}{dr} + \alpha h P \right) c_2^A + \alpha h c_1^A = 0; \quad (39)$$

$$r = 1: \quad l_1 = 1, \quad \frac{1}{Pe_1} \frac{dc_1^A}{dr} + c_1^A = c_1^{in A}, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0,$$

$$r = r_1: \quad l_2 = 0, \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0. \quad (40)$$

### 3.4. Предельные случаи идеального вытеснения и полного перемешивания при газоразделении смесей со сравнимыми концентрациями компонентов в мембранном радиальном модуле с противотоком

Случай полного перемешивания ( $Pe_{1,2} \ll 1$ ) в ПВД и ПНД для противоточного режима аналогичен рассмотренному ранее для режима поперечного тока в ПВД. Следовательно, для расчета процесса разделения можно использовать уравнения (27)-(29).

При  $Pe_{1,2} \gg 1$  (случай идеального вытеснения) система уравнений (39) и (40) принимает вид:

$$\frac{dl_1}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{dl_2}{dr} = hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)],$$

$$\frac{l_1}{r} \frac{dc_1^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A = 0,$$

$$\frac{l_2}{r} \frac{dc_2^A}{dr} + \left( \frac{1}{r} \frac{dl_2}{dr} + \alpha h P \right) c_2^A - \alpha h c_1^A = 0; \quad (41)$$

$$r = 1: \quad l_1 = 1, \quad c_1^A = c_1^{in A}, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0,$$

$$r = r_1: \quad l_2 = 0, \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0. \quad (42)$$

При численном решении уравнений (41) в алгоритме возникает неопределенность при использовании условия  $\frac{dc_2^A}{dr} = 0$  для  $r = r_1$  (уравнение (42)). Для устранения возникающей неопределенности можно использовать четвертое уравнение системы (41), которое с учетом граничного условия при  $r = r_1$  выглядит следующим образом:

$$\left( \frac{1}{r} \frac{dl_2}{dr} + \alpha h P \right) c_2^A - \alpha h c_1^A = 0,$$

или с учетом второго уравнения системы (31):

$$(\alpha - 1)P(c_1^A)^2 - [1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)]c_2^A + \alpha c_1^A = 0. \quad (43)$$

Следует отметить, что уравнение (43) совпадает с уравнением (28), которое имеет место в случае полного перемешивания в ПВД и ПНД. Это означает, что к граничному условию при  $r = r_1$  в модели идеального вытеснения можно добавить дополнительное условие в виде (43). Этот прием устраняет существующую неопределенность в точке  $r = r_1$ , возникающую из-за того, что в этой точке поток равен нулю  $l_{2r=r_1} = 0$ . То есть в модели идеального вытеснения, описываемой уравнениями (41) и (42), второе граничное условие при  $r = r_1$  может быть задано в виде:

$$r = r_1: \quad l_2 = 0, \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0, \quad (c_2^A)_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

где

$$a = (\alpha - 1)P, \quad b = -[1 + (\alpha - 1)(P + c_1^A)], \quad c = \alpha c_1^A.$$

#### 4. Результаты и обсуждение

##### 4.1. Изучение функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы

На рисунке 51 представлена зависимость концентрации легкопроникающего компонента от продолжительности эксперимента в точке А экспериментальной установки для трех конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна»: ДМК, ТМК и НМК (рисунок 52). Изучение функционирования каскада в безотборном режиме работы проводилось на примере разделения трех бинарных газовых смесей, для которых мембрана демонстрирует различную селективность. Было обнаружено, что для конфигурации ТМК требуется пять часов, а для НМК требуется семь часов и тридцать минут для достижения стационарного состояния в безотборном режиме работы при разделении смеси  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Кроме того, самое низкое содержание примесных компонентов в циркуляционном потоке газовой смеси была достигнута в трехмодульной конфигурации. Эти результаты объясняются меньшей площадью мембраны, принципом соединения полостей низкого давления мембранных модулей в НМК, что не позволяет достичь вакуума такого же уровня, как в ТМК, что приводит к более низкой эффективности разделения газовой смеси. Содержание  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  оказалось ниже предела обнаружения детектора газового хроматографа вскоре после начала эксперимента, поэтому для дальнейшего изучения мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы была выбрана газовая смесь  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Как видно из графика (рисунок 51), экспериментальные кривые обеих конфигураций характеризуются схожей зависимостью и демонстрируют резкое снижение концентрации  $\text{CO}_2$  на начальном этапе работы каскада. Количество примесного компонента в потоке газа, покидающего мембранный модуль в секции обогащения, быстро уменьшается в первые часы работы каскада, и, в дальнейшем, стремится к выходу на плато. Это связано с постепенной аккумуляцией примесного компонента в полости низкого давления третьего мембранного модуля в секции обогащения, что приводит к постепенному снижению градиента парциальных давлений примеси в этом участке каскада и снижает эффективность разделения секции обогащения. При этом часть примеси, которая не была удалена в секции обогащения, возвращается в контур циркуляции и смешивается с потоком питающей смеси, а затем поступает в секцию извлечения, что приводит к росту концентрации примеси в отводимом продукте. Поэтому, исходя из полученных экспериментальных данных, можно предположить, что решающим фактором в достижении высокой чистоты продукта является эффективность разделения секции обогащения, обеспечивающей удаление концентрата

легкопроникающего компонента из системы и позволяет достичь равенства составов потоков в точке смешения (ввода питающей смеси) [44].

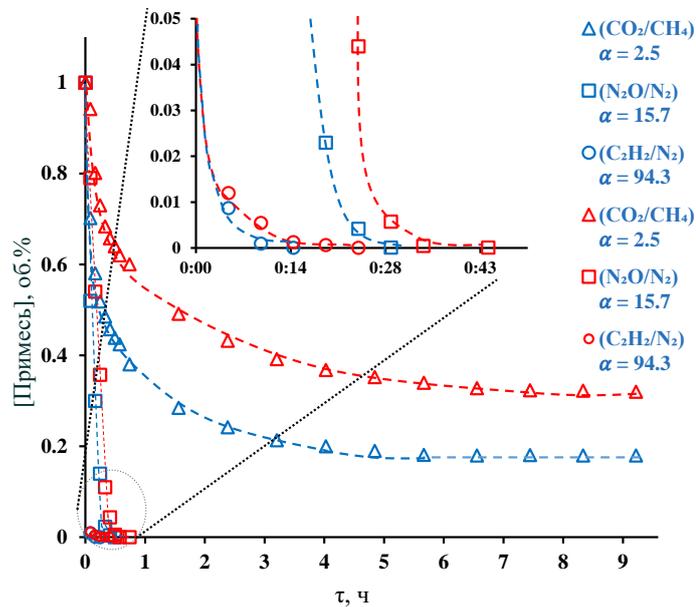


Рисунок 51. Зависимость концентрации примесных компонентов от длительности эксперимента для конфигураций мембранного каскада ТМК (ДМК) и НМК в безотборном режиме работы при разделении трех газовых систем:  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ .

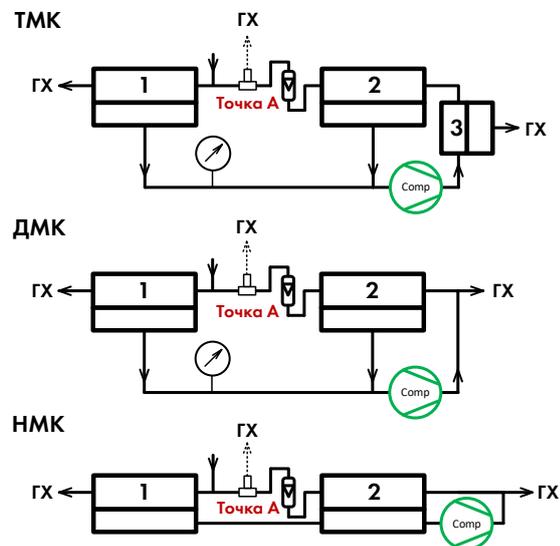


Рисунок 52. Принципиальные схемы конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна»: (ТМК) трехмодульная; (ДМК) двухмодульная; (НМК) непрерывная мембранная колонна. 1 – мембранный модуль в секции извлечения; 2, 3 – мембранные модули в секции обогащения.

Чтобы подтвердить предположение, сформулированное в предыдущем абзаце, был проведен эксперимент по изучению функционирования каскада в близком к безотборному режиме работы. Очищенный труднопроникающий компонент удаляли из установки в секции

извлечения (12) с величиной потока  $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ , в то время как вентиль тонкой регулировки секции обогащения был закрыт. Как видно из графика на рисунке 53 на первом этапе, концентрация примесного компонента в отбираемом продукте непрерывно увеличивается и достигает максимального значения через два часа и тридцать минут от начала эксперимента. Такое поведение системы, как и в предыдущем эксперименте, объясняется недостаточным удалением сконцентрированной примеси из секции обогащения.

Эффективность разделения дополнительного модуля в секции обогащения постепенно уменьшается в ходе процесса из-за постепенного накопления примесного компонента в полости низкого давления и приводит к «загрязнению» потока отводимого из секции извлечения. Результаты, полученные для изменения концентрации примеси в потоке из секции извлечения, хорошо коррелируют с изменением концентрации примеси в газовом потоке, выходящем из секции обогащения (точка А). Как видно из графика на рисунке 53, кривая имеет тот же характер. Закономерно, что при увеличении концентрации примесного компонента в газовой смеси, покидающей секцию обогащения (точка А), отводимый поток из секции извлечения также обогащается примесью. При этом важно отметить, что скорость прироста концентрации примеси в этих двух точках одинакова. Максимальная концентрация примеси в потоке из секции извлечения соответствует области, где содержание примесного компонента в газовом потоке, выходящем из секции обогащения, превышает его концентрацию в исходной смеси, что указывает на неэффективность удаления примесного компонента из системы.

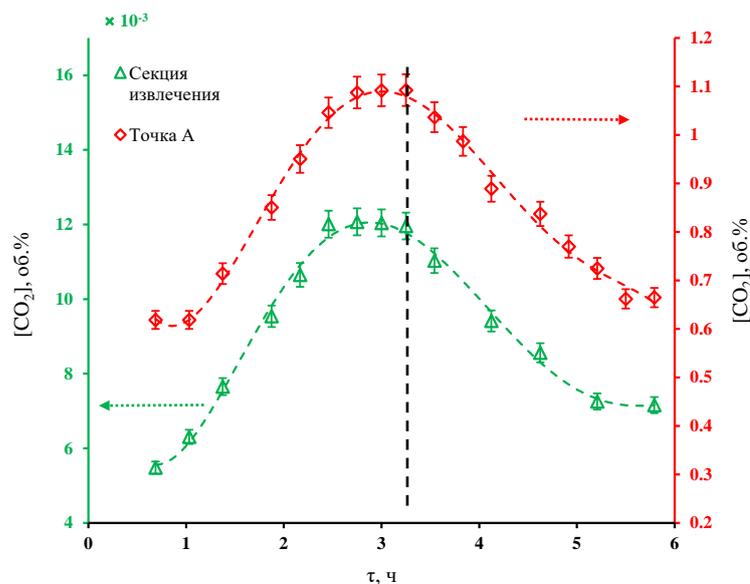


Рисунок 53. Зависимость концентрации диоксида углерода от длительности эксперимента в потоке, отбираемом из секции извлечения ( $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) и в точке А мембранного каскада конфигурации ТМК в близком к безотборному режиме работы при разделении смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

Резкое снижение концентрации примеси в этой точке связано с открытием вентиля секции обогащения, и как видно из графика, снижение содержание примеси наблюдается также и в потоке газа из секции извлечения. Таким образом, можно заключить, что эффективность отведения концентрата примесного компонента главным образом определяет эффективность всего мембранного каскада в задачах очистки труднопроникающего компонента. Кроме того, важно отметить, что в рамках изучения функционирования каскада на примере реализации глубокой очистки газов содержание примеси в потоке, отбираемом из секции извлечения не превышало 0.013 об.%, а минимальное содержание примесного компонента в потоке газа из секции извлечения, достигнутое в режиме работы каскада близком к безотборному составило 0.007 об.%

В этой части работы было проведено экспериментальное изучение функционирования каскада в режиме работы близком к безотборному при тех же условиях и на примере разделения той же газовой смеси ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ). Вентили тонкой регулировки в секциях извлечения и обогащения были настроены таким образом, чтобы поддерживать потоки из обеих секций каскада на уровне  $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ . Целью этого эксперимента было определение эффективности разделения газовой смеси при низких значениях отбираемых потоков, а также определение влияния эффективности удаления примеси в секции обогащения на очистку труднопроникающего компонента в секции извлечения. В своей работе С.-Т. Хванг отмечал, что предельная эффективность разделения газовой смеси достигается в безотборном режиме работы [44], но, поскольку отбор проб для анализа приводит к возмущениям в достигнутом стационарном режиме, проверка этого тезиса была невозможна. В связи с этим была проведена экспериментальная оценка эффективности мембранного каскада ТМК в режиме работы близком к безотборному.

На рисунках 54 и 55 показана зависимость концентрации примесного компонента от продолжительности эксперимента при разделении смеси в режиме работы мембранного каскада близкого к безотборному. При этом рисунок 54 иллюстрирует изменение концентрации примеси в потоках, отбираемых из секций извлечения и обогащения, а на рисунке 55 приведено изменение содержания примеси в циркуляционном контуре каскада (точка А). Как видно из графиков на рисунке 54, концентрация примеси непрерывно возрастает в обоих отбираемых потоках. Эти зависимости, как и в предыдущих экспериментах, объясняются неспособностью секции обогащения полностью удалить концентрат примеси и, что в итоге приводит к «загрязнению» потока из секции извлечения. В связи с тем, что количество примесного компонента постоянно растет (как видно из графика), его концентрация в точке смешения потоков также увеличивается

в соответствии с уравнением массового баланса. Характер увеличения концентрации примеси в отбираемых потоках различен, графики на рисунке 54 показывают, что рост концентрации примеси в потоке из секции извлечения интенсивнее чем в потоке из секции обогащения. При этом из рисунка 55 видно, что изменение концентрации примеси в потоке из секции извлечения коррелирует с ростом количества примеси в точке А, что объясняется непрерывным загрязнением циркуляционного потока и потока труднопроникающего компонента из секции извлечения. Очевидно, что доля примеси в извлекаемом очищенном потоке не превышает минимальную концентрацию примеси, достигнутую в предыдущем эксперименте, и все еще составляет менее 0.01 об.%. На основании экспериментов, проведенных для изучения функционирования каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы, можно заключить, что из дополнительного модуля секции обогащения следует удалять примесь с максимально возможной величиной потока, обеспечиваемой условиями проведения процесса и технологическим параметрами каскада. Поскольку разделение проводилось при давлении питающей смеси близком к атмосферному ( $110 \pm 5$  кПа), а отбор из обеих секций осуществлялся при атмосферном давлении, то для повышения эффективности секции обогащения рекомендуется использовать вакуумный насос в полости низкого давления.

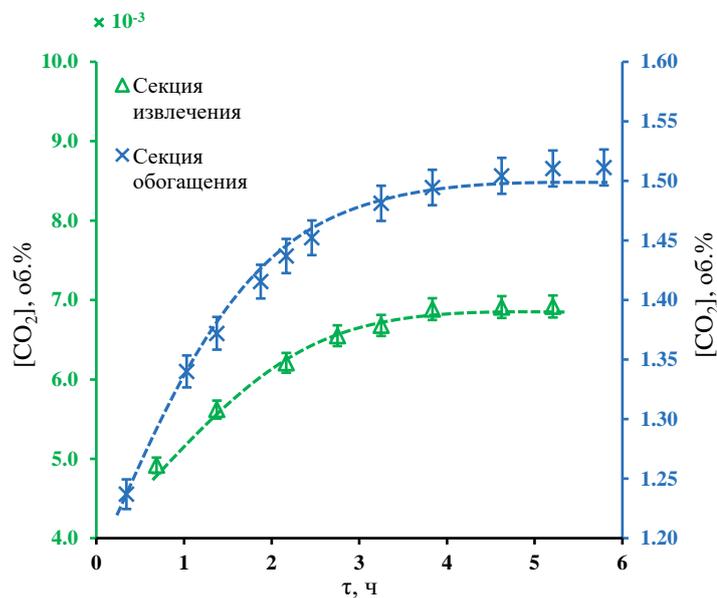


Рисунок 54. Зависимость концентрации диоксида углерода от длительности эксперимента в потоках, отбираемых из обеих секций мембранного каскада ( $5 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ ) конфигурации ТМК в близком к безотборному режиме работы при разделении смеси  $CH_4/CO_2$ .

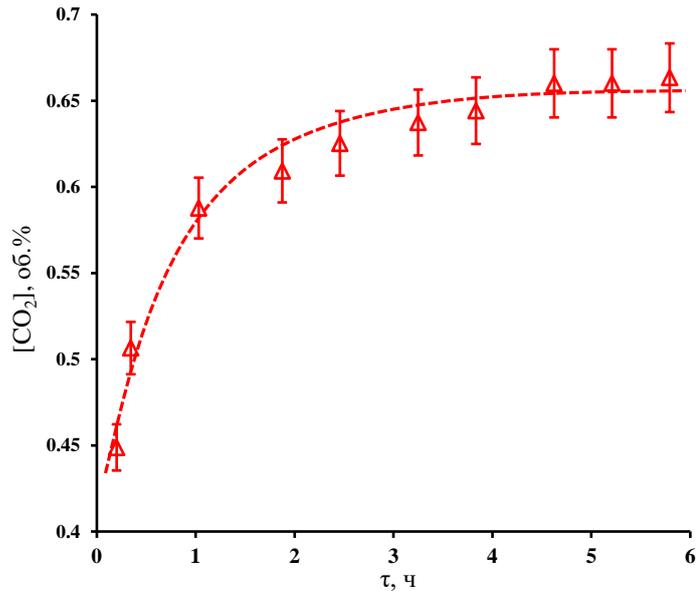


Рисунок 55. Зависимость содержания примесного компонента от времени в точке А конфигурации ТМК в близком к безотборному режиме работы при разделении смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

#### 4.2. Определение зависимости эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде от его производительности в задачах глубокой очистки газов на примере разделения модельных разбавленных газовых смесей.

В рамках экспериментальной и теоретической оценки эффективности глубокой очистки газов с использованием двух конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» и их сравнении с непрерывной мембранной колонной [44] были определены зависимости отношения концентрации легкопроникающей примеси в питающей смеси к концентрации примеси в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения величины отбираемого потока к величине питающего потока. Эксперимент был проведен на примере разделения трех бинарных газовых систем, для которых мембрана демонстрирует различные селективности ( $\alpha$  от 2,5 до 98). Экспериментальные результаты представлены в виде зависимости натурального логарифма величины  $F$  от  $p$  (формулы приведены в разделе 2.2).

Прежде всего оценка эффективности была проведена для трехмодульной конфигурации каскада (ТМК). Результаты приведены на рисунке 56. Графики наглядно демонстрируют зависимость отношения концентраций примеси от производительности каскада. Экспериментально и теоретически показано, что увеличение производительности снижает отношение концентраций примеси, т.е. эффективности очистки труднопроникающего компонента. Здесь важно отметить, что, в случае, когда величина потока из секции извлечения

превышает величину потока, удаляемого из секции обогащения ( $p > 50 \%$ ), наблюдается значительное снижение эффективности очистки труднопроникающего компонента. Это связано с увеличением концентрации примесного компонента, подаваемого в каскад. Из уравнения массового баланса ясно, что с увеличением величины отбираемых потоков, величина потока питающей смеси также растет. В связи с тем, что потоком удаляемого концентрата примеси является поток пермеата модуля 3 с меньшим объемом и площадью мембраны величина этого потока сильно ограничена. При этом, исходя из полученных экспериментальных данных и результатов расчета каскада видно, что поток из секции извлечения не должен превышать поток из секции обогащения для достижения высоких значений чистоты труднопроникающего компонента. В противном случае очистка труднопроникающего компонента в мембранном каскаде будет неэффективна в следствии недостаточного обеднения примесью из-за большого входящего потока, а также будет «загрязнена» примесью неудаленной из секции обогащения в результате смешения потоков в точке ввода питания. Эта зависимость характерна для всех исследованных бинарных газовых систем. Закономерно, что с увеличением селективности эффективность очистки целевого компонента, обеспечиваемая каскадом, также увеличивается, поэтому наивысшая эффективность была обнаружена при разделении смеси  $N_2/C_2H_2$  с селективностью, равной 98, при том, что концентрация примеси в этой системе в два раза выше, чем в других, рассматриваемых в этом исследовании, газовых смесях. Кроме того, в результате сравнения экспериментальных данных и результатов расчета трехмодульной конфигурации мембранного каскада, выполненного на базе разработанной модели (Глава 3), было установлено согласие теоретических и экспериментальных зависимостей в задачах глубокой очистки газов. При этом полученные теоретические кривые демонстрируют такой же характер зависимости  $F(p)$ , а значения совпадают с экспериментально определенными точками в пределах погрешности. Таким образом, достоверно установлена возможность использования разработанной математической модели для определения эффективности мембранного каскада в задачах глубокой очистки газов в широких диапазонах производительностей каскада и селективности используемой мембраны.

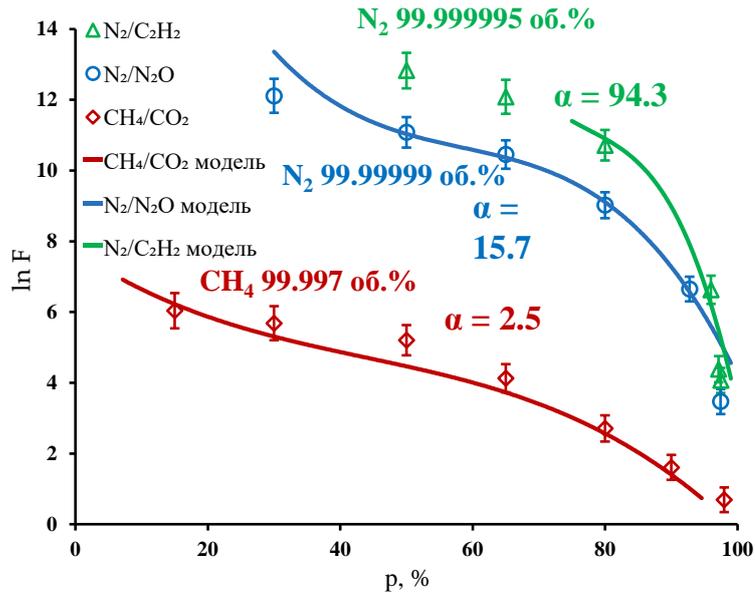


Рисунок 56. Зависимость натурального логарифма  $F$  от производительности конфигурации ТМК мембранного каскада при разделении трех бинарных газовых смесей:  $CH_4/CO_2$ ,  $N_2/N_2O$  и  $N_2/C_2H_2$ .

Далее была проведена оценка эффективности двух других конфигураций: двухмодульный мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» (ДМК) и непрерывная мембранная колонна (НМК), предложенная Хвангом [44]. Условия эксперимента и газовые системы аналогичны ранее описанным. Экспериментальные и теоретические результаты, представленные на рисунках 57 – 59 показывают, что конфигурация ТМК обеспечивает более высокую эффективность очистки труднопроникающего компонента по сравнению с конфигурацией ДМК. Очевидным предположением является то, что такие результаты вызваны большей площадью мембраны в ТМК за счет наличия третьего модуля. Однако площадь мембраны в этом модуле составляет лишь 1.3 % от всей площади мембраны в трехмодульной конфигурации каскада. Прирост в эффективности достигается за счет реализации процесса разделения газовой смеси в секции обогащения (модуль 3) при малом значении доли отбора (отношение потока пермеата к питающему потоку в этом модуле), что обеспечивает наиболее эффективное отведение примесного компонента возможное при конкретном градиенте парциальных давлений через мембрану. Такой эффект не наблюдается в случае разделения смеси в двухмодульной конфигурации каскада, так как в этом случае отбор из секции обогащения осуществляется без дополнительного разделения. Зависимости  $F(p)$ , проиллюстрированные графиками, одинаковы для всех исследованных газовых смесей, и чем выше селективность мембраны для конкретной пары газов, тем выше разница в эффективности разделения смеси. Характер зависимости отношения концентраций примеси от отношения потоков для

конфигурации ДМК остается тем же. Максимальное значение величины  $F$  был обнаружен при разделении смеси  $N_2/C_2H_2$ .

Непрерывную мембранную колонну [44], оценивали и сравнивали с конфигурациями ТМК и ДМК в тех же условиях и для тех же газовых систем в задачах глубокой очистки газов. Экспериментальные результаты показаны на рисунках 57 – 59. Из графиков видно, что отношение концентраций примеси  $F$  при разделении в НМК намного ниже в сравнении с ТМК, особенно для газовых смесей с примесью оксида диазота и ацетилена. Важно отметить, что конфигурация ДМК также обеспечивает более высокую эффективность по сравнению с НМК, учитывая тот факт, что общая площадь мембран равна. Это различие в эффективности разделения объясняется различием в принципах организации потоков в этих конфигурациях, а именно, соединением полостей низкого давления. В конфигурация ТМК и ДМК полости низкого давления модулей 1 и 2 соединены параллельно, в отличие от НМК с последовательным соединением полостей. Параллельное соединение обеспечивает одинаковый и более высокий уровень вакуума в подмембранном пространстве модулей 1 и 2, в то время как последовательное соединение не позволяет достичь такого же уровня вакуума, и, очевидно, обеспечивает неравномерный и более низкий профиль градиента парциальных давлений примесного компонента в модулях 1 и 2. Это приводит к снижению движущей силы процесса, что особенно критично для задач глубокой очистки газа из-за крайне низкого перепада парциальных давлений примеси через мембрану.

Поскольку одной из целей настоящей работы была оценка потенциала использования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для задач глубокой очистки газов, следует выделить конфигурацию ТМК при использовании которой были достигнуты следующие показатели чистоты труднопроникающего компонента: 99.997 об.% для метана при содержании 1 об.% примеси диоксида углерода, 99.99999 об.% для азота при содержании 1 об.% примеси оксида диазота и 99.999995 об.% для азота при содержании 2 об.% примеси ацетилена. По результатам исследования было установлено, что для рассматриваемого случая глубокой очистки газов с начальной концентрацией примесей 1–2 об.% были обнаружены схожие зависимости с процессами разделения газовых смесей со сравнимыми концентрациями компонентов. Это означает, что увеличение селективности мембраны приводит к увеличению эффективности разделения. Подобные зависимости были обнаружены в ряде работ [44,125,126]. Важно отметить, что достигнутые результаты по чистоте продукта должны рассматриваться принимая во внимание пределы обнаружения используемого аналитического оборудования.

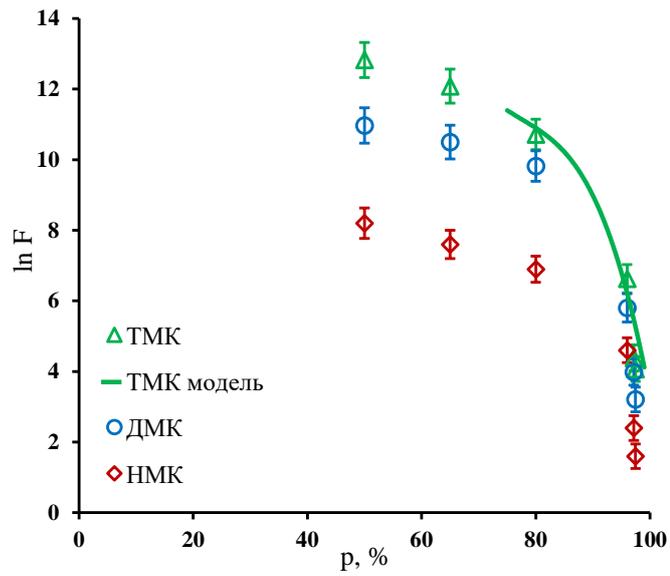


Рисунок 57. Зависимость натурального логарифма величины  $F$  от производительности каскада для трех конфигураций: ТМК, ДМК и НМК при разделении бинарной газовой смеси  $N_2/C_2H_2$

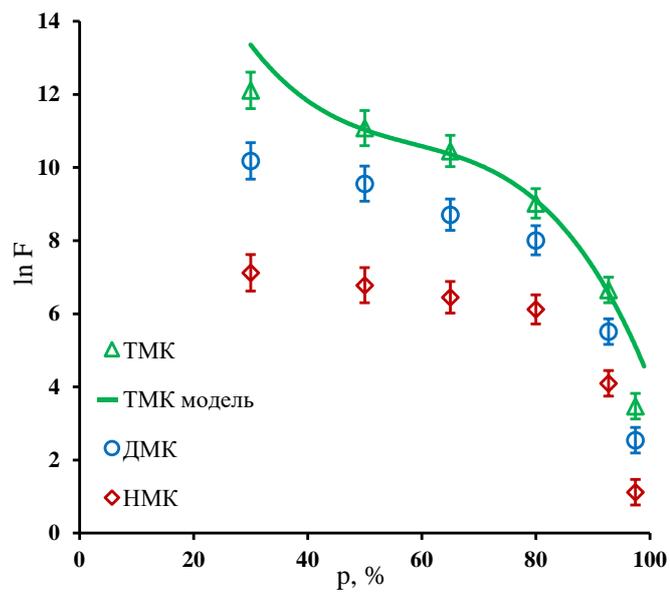


Рисунок 58. Зависимость натурального логарифма величины  $F$  от производительности каскада для трех конфигураций: ТМК, ДМК и НМК при разделении бинарной газовой смеси  $N_2/N_2O$

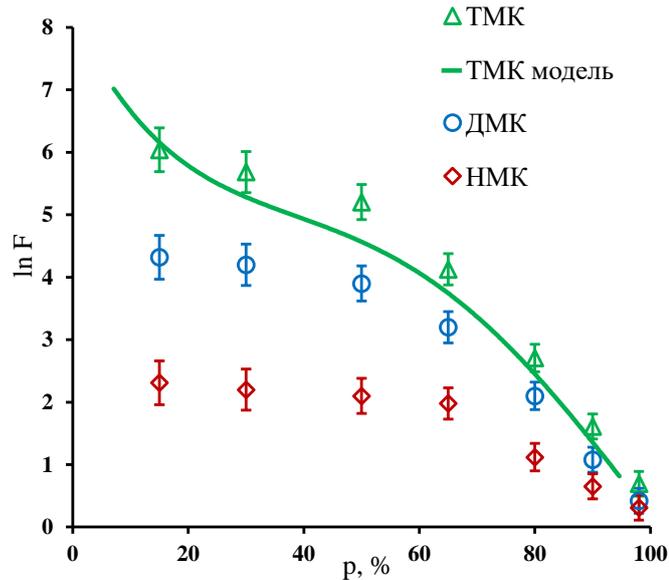


Рисунок 59. Зависимость натурального логарифма величины  $F$  от производительности каскада для трех конфигураций: ТМК, ДМК и НМК при разделении бинарной газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$

#### 4.3. Оценка эффективности выделения диоксида углерода в мембранном каскаде типа «непрерывная мембранная колонна»

В рамках настоящей работы была проведена экспериментальная и теоретическая оценка возможности использования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в задачах разделения газовых смесей со сравнимыми концентрациями компонентов на примере конкретной прикладной задачи – выделение диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Ключевыми характеристиками этого процесса являются чистота выделяемого  $\text{CO}_2$  и степень его выделения. В результате анализа литературных источников было установлено, что целевой чистотой продукта является 95 %, а удовлетворительной степенью выделения величина  $\geq 70$  %. При этом показателем высокой эффективности мембранного процесса выделения  $\text{CO}_2$  является степень выделения  $\geq 90$  %. Кроме того, отводимый «очищенный» из технологической схемы поток газа должен содержать  $\leq 2$  %  $\text{CO}_2$ . Таким образом, в рамках этого раздела оценивалась возможность достижения таких показателей в трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна».

#### 4.3.1. Анализ функционирования секции извлечения

Результаты анализа функционирования секции извлечения мембранного каскада в ходе разделения трехкомпонентной газовой смеси представлены на рисунках 60 – 62. Как отмечалось ранее, поток, отбираемый из секции извлечения, преимущественно состоит из труднопроникающего компонента поскольку в этой части каскада происходит обеднение легкопроникающим компонентом. Из графиков на рисунке 60 видно, что наибольшая концентрация азота в потоке секции извлечения достигается при минимальном значении (из рассмотренного диапазона) отношения величины потока из этой секции к питающему потоку. Увеличение отношения этих потоков приводит к снижению концентрации азота в потоке из секции извлечения. Такая зависимость объясняется несколькими факторами. Во-первых, увеличение потока, отбираемого из секции извлечения и сохранении неизменным потока из секции обогащения приводит к росту питающего потока (это следует из уравнения массового баланса), что в свою очередь приводит к увеличению количества примесных компонентов, вводимых в мембранный каскад. Во-вторых, при увеличении потока из секции извлечения (потока ретентата модуля 1), т.е. при уменьшении значения доли отбора (отношения потока пермеата к питающему потоку), как известно, наблюдается снижение содержания труднопроникающего компонента ( $N_2$ ) в потоке пермеата из-за преимущественного проникновения легкопроникающих компонентов ( $O_2$  и  $CO_2$ ) и, соответственно, снижение его чистоты в потоке ретентата из-за неполного удаления этих легкопроникающих компонентов. Исходя из этого, закономерно, что с увеличением количества газа отводимого из секции извлечения снижается концентрация труднопроникающего компонента в этом потоке, и формируется тенденция к установлению состава отводимого газового потока близкого к составу питающей смеси.

Из графиков на рисунках 61 и 62 видно, что зависимость отношений концентраций легкопроникающих компонентов (относительно азота) от отношения отбираемого потока к питающему потоку характеризуется противоположной тенденцией. С увеличением потока из секции извлечения и сохранении неизменным потока из секции обогащения наблюдается рост концентрации обоих легкопроникающих компонентов (кислород и диоксид углерода) в секции извлечения. Как было отмечено ранее, с увеличением отбираемого потока из секции извлечения увеличивается и питающий поток, что приводит к росту количества вещества легкопроникающих компонентов в системе, а малая доля отбора хоть и приводит к обогащению пермеата легкопроникающими компонентами, но не обеспечивает их полного удаления из полости высокого давления. Поэтому, для достижения минимальной концентрации этих компонентов в

потоке газа из секции извлечения необходимо обеспечивать максимальное отведение легкопроникающих газов из секции извлечения, т.е. проводить разделение при высоких значениях доли отбора.

Важно отметить, что размах значений отношения концентраций для кислорода и диоксида углерода различается на несколько порядков при том, что их концентрации в газовой смеси соразмерны (9,6 и 6,4 об.% соответственно). Это объясняется селективностью использованных мембран для пары газов  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ , которая равна 8 и 4 соответственно. Поскольку разделение газовой смеси происходит на трех мембранных модулях, а поток рециркуляции многократно превышает отбираемые потоки из обеих секций, внутри мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» реализуется мультипликативное разделение. Поэтому такая разница в селективностях мембраны обеспечивает существенный размах значений отношений концентраций кислорода и диоксида углерода. Таким образом при отношении потока из секции извлечения к питающему потоку равному 0.55 достигается концентрация азота в отбираемом потоке 98.6 об.%, кислорода 1.398 об.% и диоксида углерода 0.0013 об.% при перепаде давления 0.26 МПа. В случае работы каскада при перепада давления через мембраны 0.13 МПа достигнутые концентрации этих компонентов равны 97.77 об.% для азота, 2.22 об.% для кислорода и 0.0015 об.% для диоксида углерода.

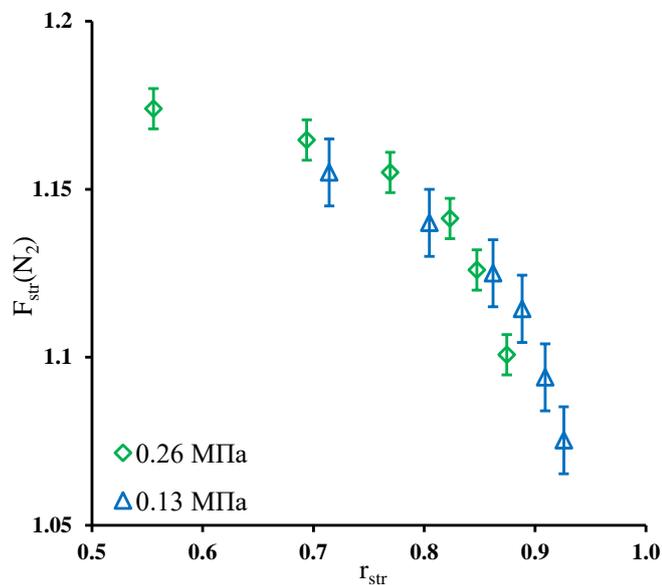


Рисунок 60. Зависимость отношения концентрации азота в потоке, отбираемом из секции извлечения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепада давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

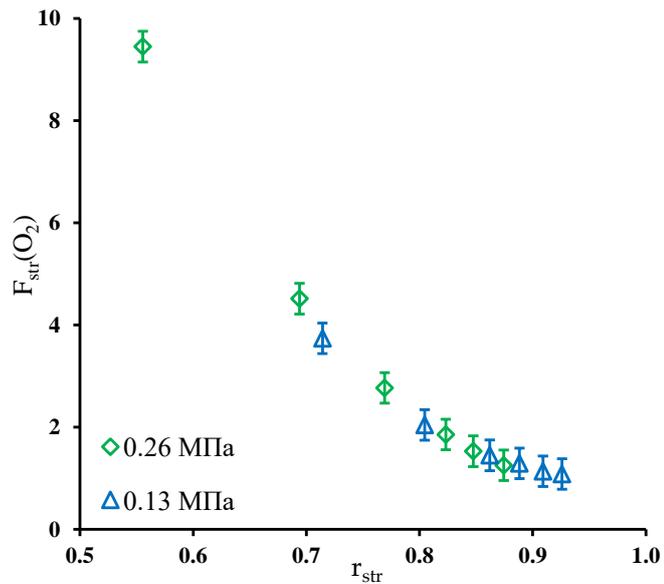


Рисунок 61. Зависимость отношения концентрации кислорода в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

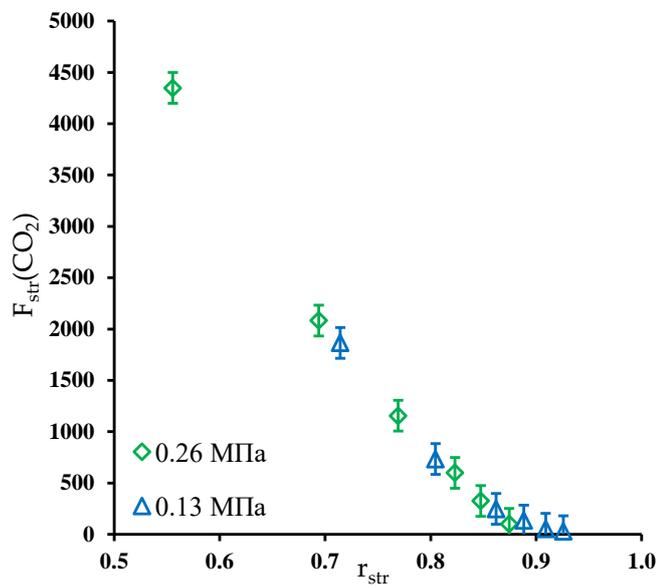


Рисунок 62. Зависимость отношения концентрации диоксида углерода в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

#### 4.3.2. Анализ работы секции обогащения

На рисунках 63 – 65 показаны графики зависимостей отношений концентраций компонентов газовой смеси в потоке, отбираемом из секции обогащения к их концентрациям в питающем потоке. Как было отмечено ранее, рассматриваемый мембранный каскад работает таким образом, что в секции обогащения происходит концентрирование легкопроникающих компонентов газовой смеси. В случае разделения смеси, состоящей из азота, кислорода и диоксида углерода в секции обогащения будет происходить накопление кислорода и диоксида углерода и обеднение по азоту.

На рисунке 63 показан график зависимости отношения концентрации азота в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции обогащения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Из графиков видно, что с увеличением потока из секции извлечения происходит уменьшение количества азота в потоке, отбираемом из секции обогащения. Это объясняется тем, что увеличение потока из секции извлечения и сохранении неизменным потока из секции обогащения увеличивается поток газа, вводимого в каскад. Кроме того, как уже отмечалось выше, в таких условиях происходит снижение доли отбора и пермеат секции извлечения формируется преимущественно кислородом и диоксидом углерода. Таким образом происходит увеличение количества вещества легкопроникающих компонентов, что приводит к росту концентрации этих компонентов как в рециркуляционном потоке, так и в секции обогащения. Рост концентрации влечет за собой увеличение концентрационного градиента через мембрану в мембранном модуле (3), из которого осуществляется отбор из секции обогащения, что в свою очередь приводит к преимущественному переносу легкопроникающих компонентов через мембрану. Азот, являющийся наименее проницаемым газом для выбранной мембраны, в меньшей степени проникает в полость низкого давления этого модуля и отводится обратно в систему в рециркуляционный поток. Как видно из графиков, при значениях отношения потока из секции извлечения к питающему потоку в диапазоне от 0.55 до 0.82 содержание азота в потоке из секции обогащения остается высоким ( $\leq \sim 45$  об. %) и существенно сокращается, начиная со значения этого отношения 0.87. Это связано с тем, что в обозначенном диапазоне отношения потоков не происходит концентрирования диоксида углерода в рециркуляционном потоке из-за эффективного отведения этого компонента из секции обогащения, что позволяет избежать смешения потока с повышенной концентрацией диоксида углерода из секции обогащения с питающим потоком в точке ввода газовой смеси.

Из графика на рисунке 64 видна зависимость отношения концентрации кислорода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Было обнаружено, что зависимость носит немонотонный характер. Иными словами, при значении отношения потока из секции извлечения к питающему потоку в диапазоне от 0.55 до 0.82 происходит накопление кислорода в потоке, отбираемом из секции обогащения, и концентрация этого компонента достигает своего максимума. При дальнейшем увеличении отношения потоков происходит снижение концентрации кислорода в потоке, отводимом из этой секции каскада. При этом концентрация кислорода в этом потоке превышает его содержание в газовой смеси во всем рассмотренном диапазоне отношения потоков, что свидетельствует о его концентрировании в этом участке каскада в отличие от азота, продемонстрировавшего монотонное снижение концентрации. Первоначальный рост и последующее снижение концентрации кислорода объясняется способностью рассматриваемого каскада эффективно концентрировать диоксид углерода в секции обогащения, что приводит к постепенному вытеснению других компонентов разделяемой газовой смеси из секции обогащения каскада. По мере увеличения отношения потока газа из секции извлечения к питающей смеси, т.е. при значениях этого отношения близких к 1 наблюдается замещение кислорода диоксидом углерода в секции обогащения и формирования потока пермеата модуля 3 состоящим в основном из  $\text{CO}_2$ . Таким образом, именно накопление наиболее проницаемого компонента - диоксида углерода в потоке рециркуляции и в полости высокого давления модулей секции обогащения определяет возможность концентрирования менее проницаемого компонента.

На рисунке 65 представлен график зависимости отношения концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. В отличие от графика, иллюстрирующего зависимость изменения концентрации кислорода в секции обогащения от отношения потоков, изменение содержания диоксида углерода в этой части установки носит монотонный характер и характеризуется ростом концентрации. В диапазоне значений отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку от 0.55 до 0.82 наблюдается плавный рост концентрации диоксида углерода, что объясняется во-первых его недостаточным концентрированием в потоке пермеата модуля 1 (секции извлечения); и во-вторых эффективным отведением этого компонента из секции обогащения и отсутствием эффекта излишнего концентрирования в рециркуляционном потоке мембранного каскада. При увеличении отношения потока из секции извлечения к питающему потоку и выходе за правую границу рассмотренного ранее диапазона значений, интенсивность изменения концентрации

диоксида углерода характеризуется резким ростом. Такая зависимость объясняется как увеличением количества вещества, вводимого в систему вследствие роста питающего потока, так и снижением доли отбора в модуле 1, что в совокупности приводит к росту концентрации диоксида углерода как в рециркуляционном потоке, так и секции обогащения каскада. Таким образом, в потоке рециркуляции внутри каскада происходит концентрирование диоксида углерода, что влечет за собой возникновение двух взаимосвязанных эффектов: во-первых в потоке, отбираемом из секции обогащения происходит резкое увеличение концентрации диоксида углерода, что позволяет заключить о возможности эффективного выделения легкопроникающего компонента; во-вторых, из-за малой площади мембраны в модуле (3), из которого осуществляется отбор из секции обогащения, разделение происходит при низком значении доли отбора, что с одной стороны обеспечивает высокое содержание  $\text{CO}_2$  в пермеате этого модуля, а с другой стороны его высокое содержание в потоке ретентата, т.е. в рециркуляционном потоке каскада. Таким образом, по мере увеличения отношения потока из секции извлечения к питающему потоку наблюдаются увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в обоих потоках газа, отводимых из каскада.

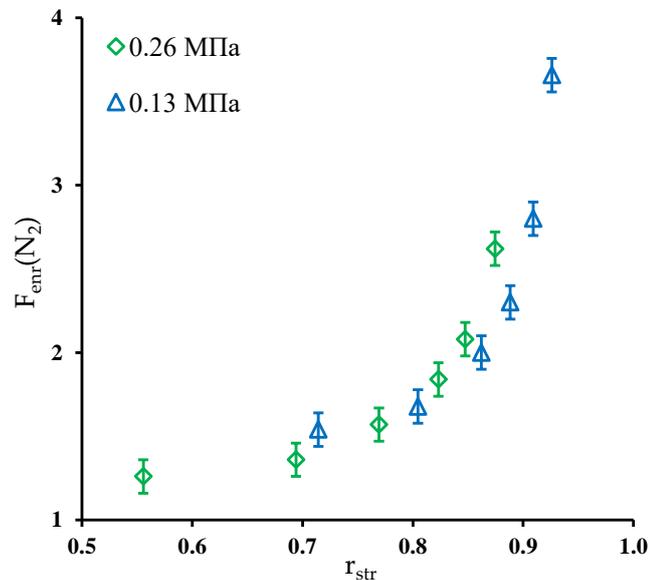


Рисунок 63. Зависимость отношения концентрации азота в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

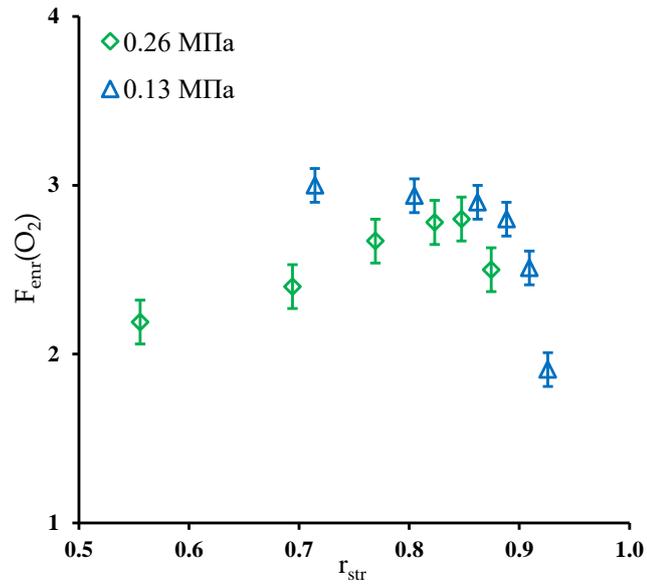


Рисунок 64. Зависимость отношения концентрации кислорода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

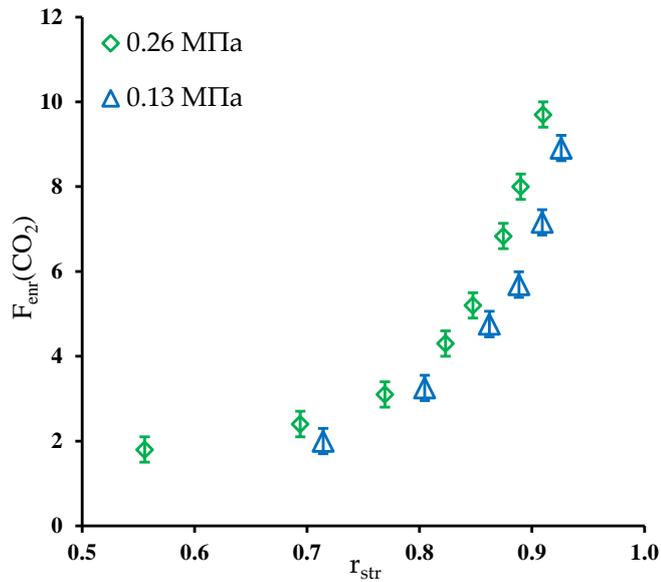


Рисунок 65. Зависимость отношения концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

#### 4.3.3. Оценка эффективности трехмодульной конфигурации колонны для случая извлечения диоксида углерода из топочных газов ТЭЦ

На рисунке 66 показаны теоретическая и экспериментальные зависимости концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Из графиков видно, что с увеличением значения  $r_{str}$  кривая зависимости характеризуется монотонным ростом. При этом, как уже отмечалось ранее, плавный рост концентрации диоксида углерода в диапазоне значений  $r_{str}$  от 0.55 до 0.82 сменяется резким увеличением, которое продолжается вплоть до значения  $r_{str} = 0.95$  что соответствует концентрации диоксида углерода 77 об.%. В следующей точке графика, соответствующей значению  $r_{str} 0.98$  и концентрации диоксида углерода 91 об.% происходит «загиб» кривой зависимости, что соответствует предельной возможности концентрирования диоксида углерода в мембранном каскаде при перепаде давления 0.26 МПа. На рисунке 66 представлена зависимость концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Из графика видно, что в том же диапазоне значений  $r_{str}$  от 0.55 до 0.95 концентрация диоксида углерода не превышает 0.5 об.%, что свидетельствует о том, что в секция извлечения обеспечивает эффективное обеднение потока легкопроникающим компонентом. При значении  $r_{str} 0.98$  наблюдается резкое повышение концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции извлечения, соответствующее 4.6 об.%. Это свидетельствует о том, что при таком отношении потоков секция извлечения каскада не обеспечивает достаточного обеднения потока легкопроникающим компонентом. Что приводит к потере целевого компонента – диоксида углерода. Важно отметить, что при перепаде давления 0.13 МПа через мембраны наблюдаются схожие тенденции в обеих секциях каскада при более низком содержании диоксида углерода в обоих отбираемых потоках.

Поскольку причины определенных зависимостей были обсуждены в двух предыдущих разделах работы, здесь целесообразно провести анализ полученных экспериментальных результатов с зависимостями, определенными из расчета массообмена на базе разработанной математической модели. Кроме экспериментально определенных зависимостей на обоих рисунках представлены результаты расчета массообмена в мембранном каскаде при разделении бинарной газовой смеси  $N_2/CO_2$  в соотношении 92.92 / 7.08 об.%. Такой состав смеси был получен путем исключения из состава кислорода и сохранения отношений концентраций азота и диоксида углерода в трехкомпонентной смеси.

Как видно из расчетных графиков зависимости концентрации  $\text{CO}_2$  от отношения величины потока из секции извлечения к величине питающего потока математическая модель демонстрирует хорошее согласие с результатами эксперимента как для секции обогащения (рисунок 66), так и для секции извлечения (рисунок 67). При этом результаты моделирования демонстрируют незначительный прирост концентрации  $\text{CO}_2$  в области значений  $r_{str}$  в диапазоне значений 0.7 – 0.87, где наблюдается немонотонность зависимости концентрации  $\text{O}_2$  от величины  $r_{str}$ , что связано с расчетом массообмена бинарной смеси  $\text{N}_2/\text{O}_2$  и, соответственно, исключением влияния присутствия кислорода на состав потока из секции обогащения. При увеличении значения отношения потоков, расчетная кривая демонстрирует корреляцию с экспериментальными результатами.

Резюмируя полученные результаты, а именно предельное содержание  $\text{CO}_2$  в отбираемом в качестве продукта потоке из секции обогащения равное 91.23 об.%, остаточное содержание  $\text{CO}_2$  в отводимом потоке из секции извлечения 4.6 об.% и степени выделения  $\text{CO}_2 \leq 30\%$  можно заключить о неэффективности рассмотренного каскада. Однако очень важно отметить, что экспериментальное изучение проводилось при использовании мембраны, характеризующейся довольно низкой селективностью для пар  $\text{CO}_2 / \text{N}_2$  и  $\text{CO}_2 / \text{O}_2$  равной 8 и 4, соответственно и на примере разделения смеси с предельно низким начальным содержанием  $\text{CO}_2$  6.4 об.%. Такие условия были определены для оценки разделительных возможностей мембранного каскада в предельно невыгодных условиях. На практике содержание  $\text{CO}_2$  в дымовых газах ТЭЦ колеблется в диапазоне от 6.4 до 17 об.%. В связи с этим, полученные результаты можно оценивать как демонстрацию перспективности мембранного каскада для задач выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ с учетом необходимости проведения многопараметрического анализа и последующей оптимизации. Кроме того, на основании сравнения экспериментально и теоретически полученных результатов можно сделать вывод о возможности применения математической модели для дальнейшего расчета технологической схемы мембранного каскада (см Главу 5).

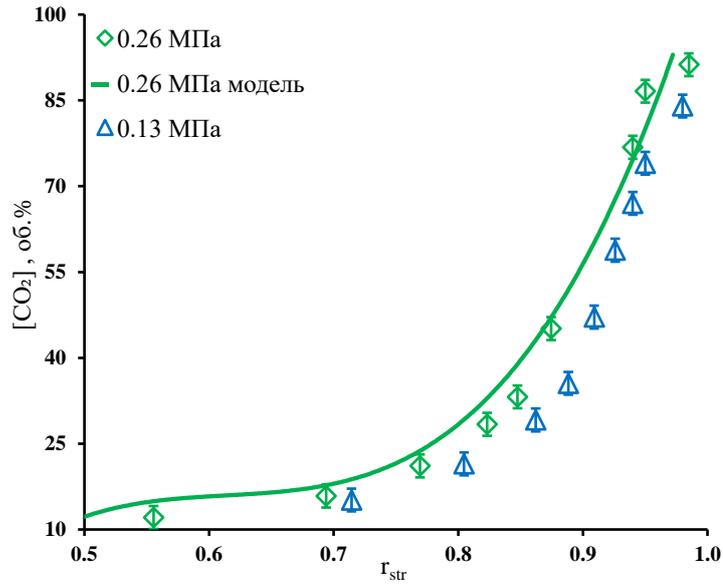


Рисунок 66. Зависимость концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

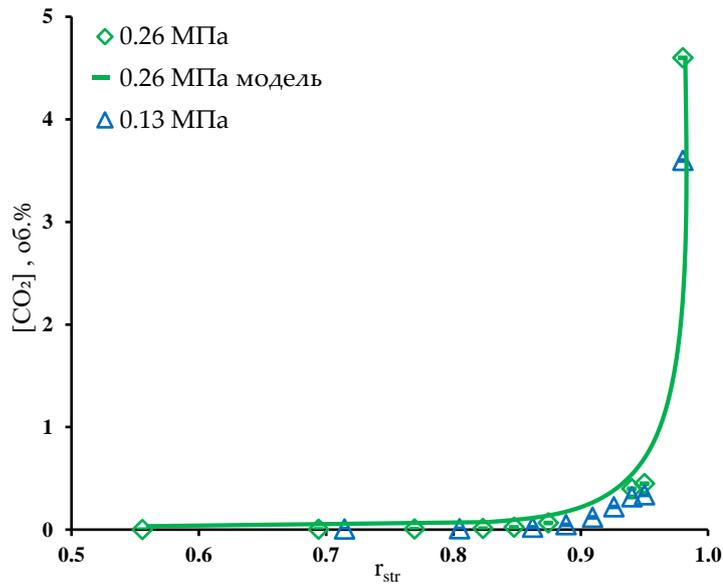


Рисунок 67. Зависимость концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при перепаде давления через мембрану 0.26 МПа и 0.13 МПа.

#### 4.4. Определение динамики установления стационарного состояния в двух- и трехмодульной конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы

##### 4.4.1. Трехмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна»

Результаты, полученные в рамках определения динамики установления стационарного состояния в режиме работы близком к безотборному в трехмодульной конфигурации каскада показаны на рисунках 68 и 69 для перепада давления через мембраны 0.26 МПа и 0.13 МПа соответственно. Из графика на рисунке 68 видна зависимость концентрации диоксида углерода в потоке газа, отбираемом из секции обогащения трехмодульной конфигурации мембранной колонны в режиме работы близком к безотборному от продолжительности эксперимента при перепаде давления через мембраны 0.26 МПа. Экспериментально показано, что зависимость немонотонна и характеризуется ярко выраженным экстремумом на 10 минуте и дальнейшим резким снижением концентрации диоксида углерода до значения, близкого к значению в стационарном состоянии. Такая зависимость объясняется тем, что в начальный момент времени, при введении газовой смеси в предварительно вакуумированную систему движущая сила процесса максимальна, что обеспечивается максимальным начальным градиентом концентрации через мембраны. Таким образом, в начальный момент времени каскад способен сконцентрировать наибольшее количество легкопроникающего компонента в контуре циркуляции. Поскольку отслеживание изменения концентрации диоксида углерода выполнялось путем анализа газового потока из секции обогащения, то видно, что экстремальный рост концентрации этого компонента в контуре каскада приводит к повышенному содержанию диоксида углерода в потоке из секции обогащения. Поскольку изучение проводилось в близком к безотборному режиму работы, то на отведение этой порции газа, обогащенной легкопроникающим компонентом, требуется значительное время, что и характеризует участок снижения концентрации с 10 по 40 минуту. Иными словами, в этом временном промежутке происходит релаксация системы и формируется тенденция к установлению стационарного состояния. Как хорошо видно из графика, для установления стационарного состояния в режиме работы каскада близком к безотборному при перепаде давления через мембраны 0.26 МПа требуется около 90 минут.

Из графика на рисунке 69 видна зависимость концентрации диоксида углерода в потоке газа, отбираемом из секции обогащения трехмодульной конфигурации мембранного каскада в

режиме работы близком к безотборному от времени эксперимента при перепаде давления через мембраны 0.13 МПа. Кривая зависимости, как и в случае перепада давления через мембраны 0.26 МПа характеризуется наличием ярко выраженного экстремума на 10 минуте.

В целом, поведение кривой аналогично предыдущему случаю и объясняется теми же факторами. Однако стоит отметить, что при меньшем перепаде давления достигнутое значение концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения выше, что закономерно. Из графика хорошо видно, что для достижения стационарного состояния в режиме работы трехмодульной конфигурации мембранного каскада близком к безотборному при перепаде давления через мембраны 0.13МПа требуется около 100 минут.

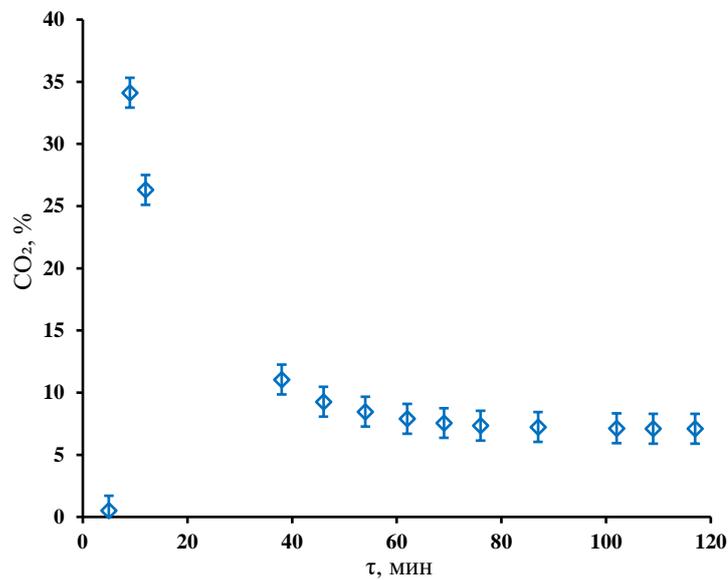


Рисунок 68. Динамика установления стационарного состояния трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе разделения газовой смеси в режиме работы близком к безотборному при перепаде давления через мембраны 0.26 МПа.

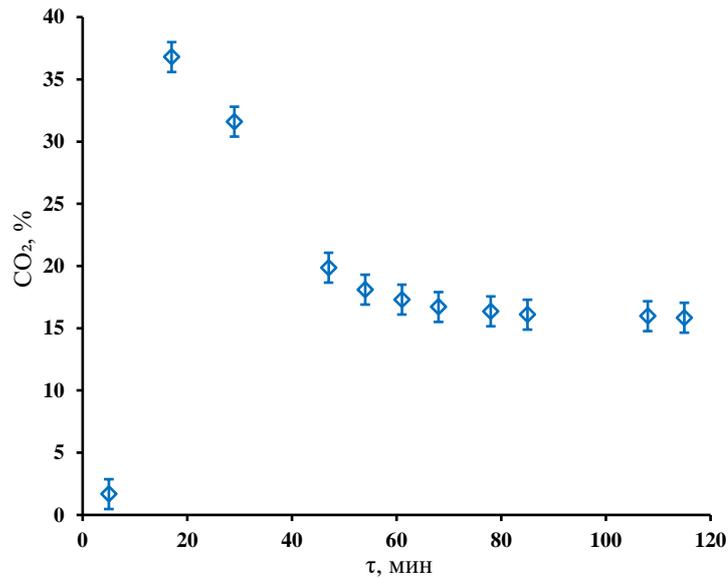


Рисунок 69. Динамика установления стационарного состояния трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе разделения газовой смеси в режиме работы близком к безотборному при перепаде давления через мембраны 0.13 МПа.

На рисунках 70 и 71 показаны зависимости концентрации диоксида углерода в потоке газа, отбираемом из секции обогащения мембранного каскада при различных значениях отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Эти зависимости демонстрируют динамику установления стационарного состояния в каскаде. Как видно из графиков, представленных на рисунке 70, кривые, полученные для отношения потоков  $r_{str}$  равного 0.82 и 0.69 характеризуются наличием экстремумов во временном промежутке от 15 до 30 минут и дальнейшим снижением концентрации диоксида углерода до значения, достигаемого при стационарном состоянии. В случае перепада давления 0.13 МПа (рисунок 71) только одна кривая, полученная при значении отношения потоков  $r_{str} = 0.8$  характеризуется наличием экстремума во временном промежутке от 20 до 40 минут.

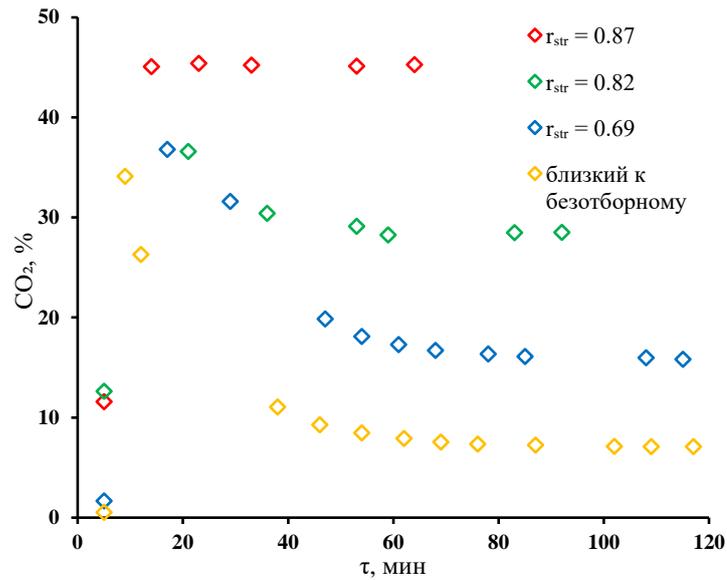


Рисунок 70. Динамика установления стационарного состояния трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе разделения газовой смеси при различных значениях отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку, при перепаде давления через мембраны 0.26 МПа.

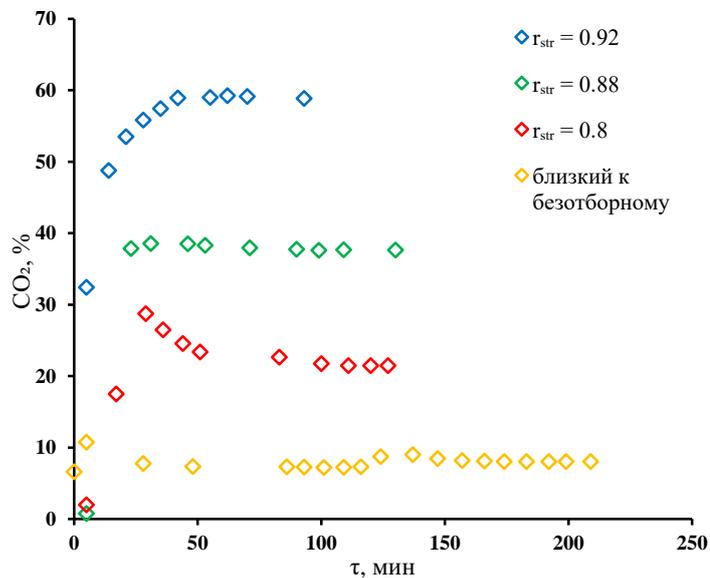


Рисунок 71. Динамика установления стационарного состояния трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в процессе разделения газовой смеси при различных значениях отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку, при перепаде давления через мембраны 0.13 МПа.

#### 4.4.2. Двухмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна»

Также было выполнено определение динамики установления стационарного состояния в двухмодульной конфигурации мембранного каскада. Отслеживание изменения концентрации диоксида углерода выполнялось с использованием измерителя расхода газа с чувствительным к теплопроводности измерительным элементом и верифицировалось методом газовой хроматографии. Результаты представлены на рисунках 72 – 80.

Как видно из графиков зависимостей, представленных на рисунках 72 – 80, кривые носят характер затухающих колебаний, а первые минуты работы каскада характеризуются ярко выраженными экстремумами. Для подтверждения предположения, что такое поведение кривой показаний ИРГ вызвано изменением концентрации диоксида углерода в потоке рециркуляции был выполнен анализ газовой смеси с помощью газовой хроматографии. Сопоставляя результаты хроматографического анализа газовой смеси с поведением кривой, полученной из измерений измерителя расхода газа можно сделать вывод о том, что состав газа в контуре рециркуляции непостоянен, а его изменение носит характер затухающих колебаний.

Из графиков видно, что первоначальный и максимальный рост концентрации диоксида углерода в анализируемом газовом потоке сопровождается снижением содержания этого компонента, а последующие колебания кривой характеризуются затуханием, что свидетельствует о наступлении момента релаксации каскада после отведения избыточного количества легкопроникающего компонента из системы.

Сопоставляя результаты, полученные для трех различных соотношений потоков, отбираемых из секции извлечения и секции обогащения мембранного каскада, можно сделать вывод о том, что при больших значениях отбираемых потоков размах значений концентрации диоксида углерода существенно больше. Такое поведение системы объясняется тем, что при таких условиях работы каскада в систему вводится большее количество легкопроникающего компонента, что обеспечивает больший градиент концентрации этого компонента через мембрану.

Исследовав динамику установления стационарного состояния в двухмодульной конфигурации мембранного каскада, можно сделать предположение о том, что реализация периодического режима работы обеспечит увеличение эффективности разделения газовой смеси в сравнении со стационарным режимом работы каскада при одинаковых производительностях. Поскольку осуществление удаления концентрата легкопроникающего компонента из системы

обеспечит повышение движущей силы процесса разделения за счет кратковременного увеличения градиента концентрации и повышения перепада давления через мембрану.

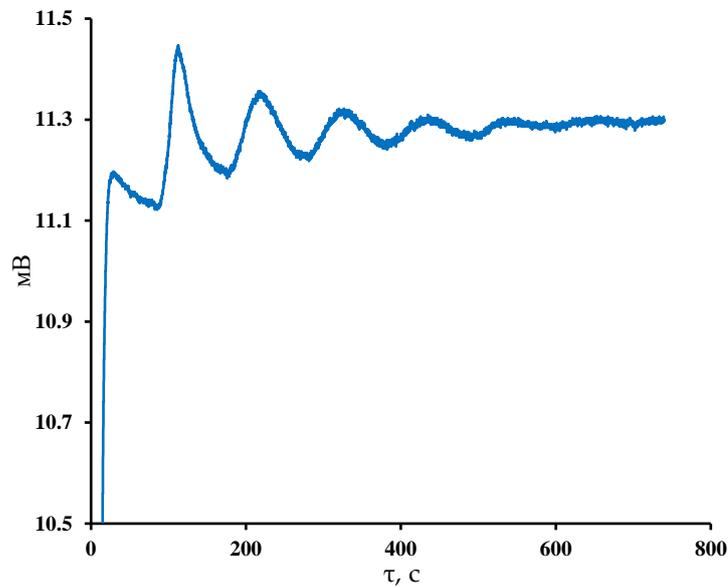


Рисунок 72. Зависимость отклика измерителя расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $20$  и  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

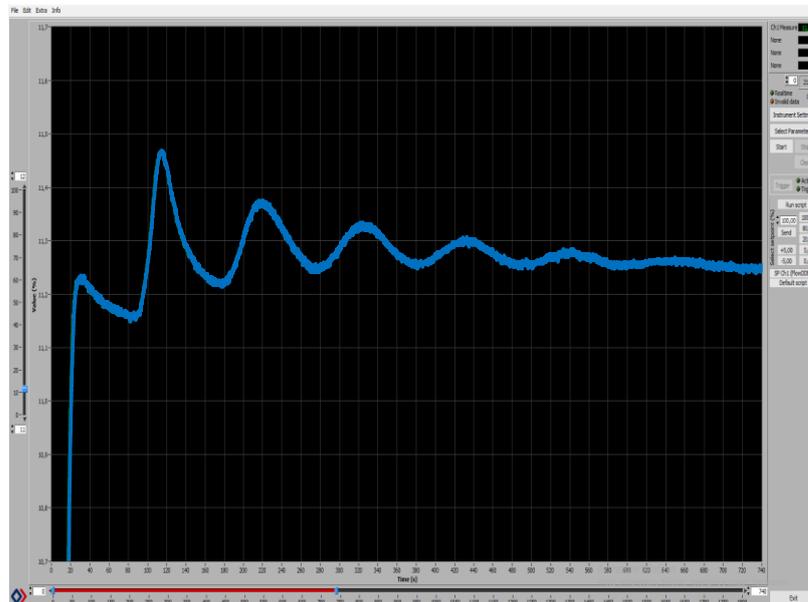


Рисунок 73. Изображение рабочего окна программы FlowPlot в процессе построения зависимости отклика регулятора расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа

«Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $20$  и  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

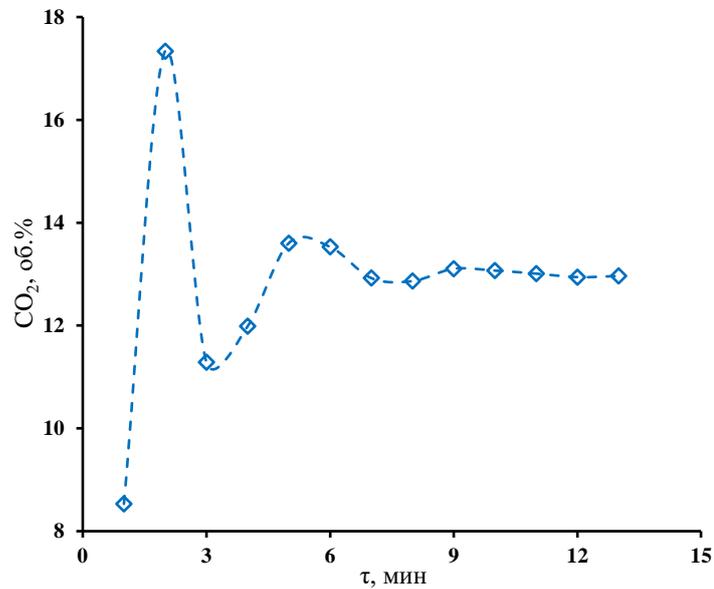


Рисунок 74. Зависимость концентрации диоксида углерода в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $20$  и  $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

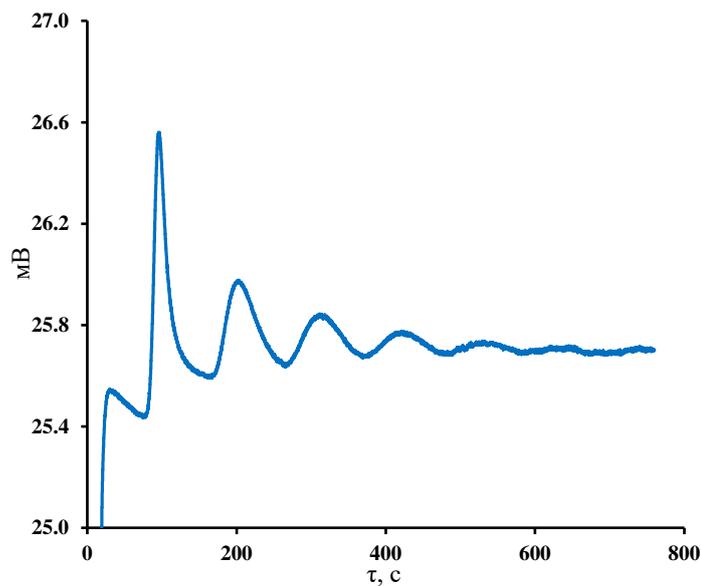


Рисунок 75. Зависимость отклика измерителя расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного

каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $70$  и  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

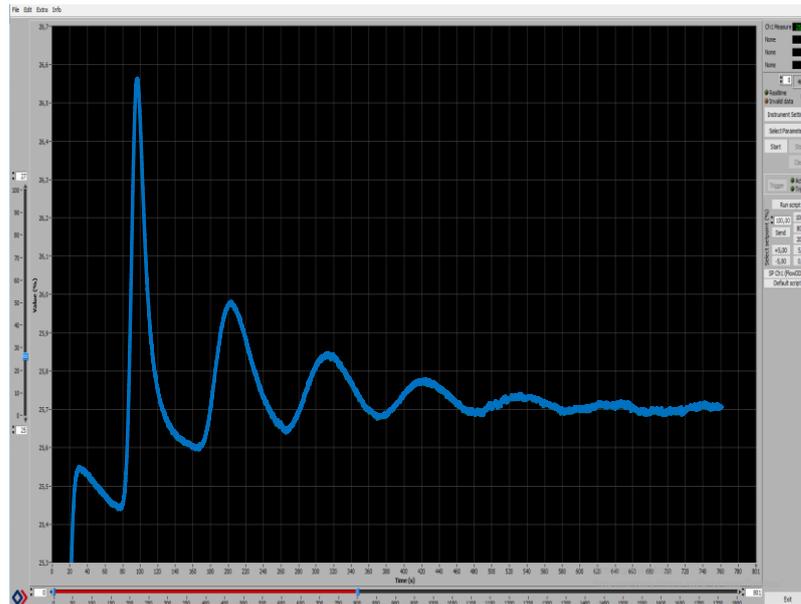


Рисунок 76. Изображение рабочего окна программы FlowPlot в процессе построения зависимости отклика регулятора расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $70$  и  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

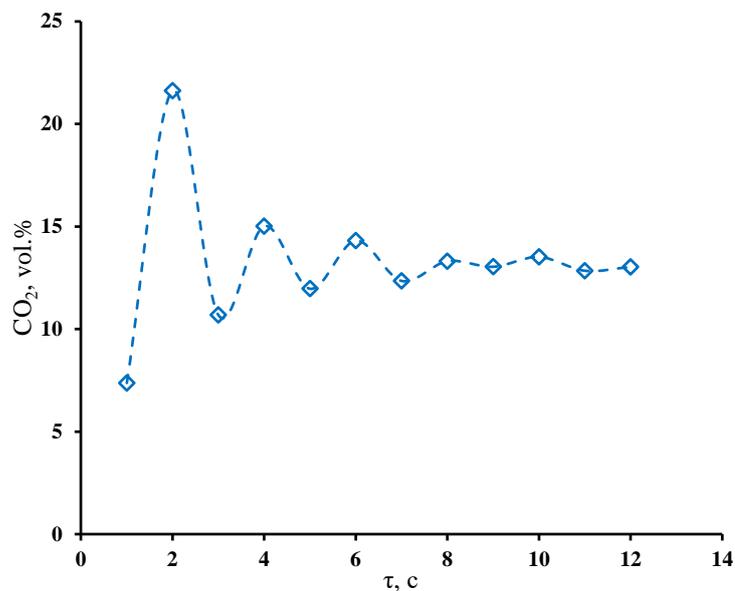


Рисунок 77. Зависимость концентрации диоксида углерода в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа

«Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $70$  и  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно

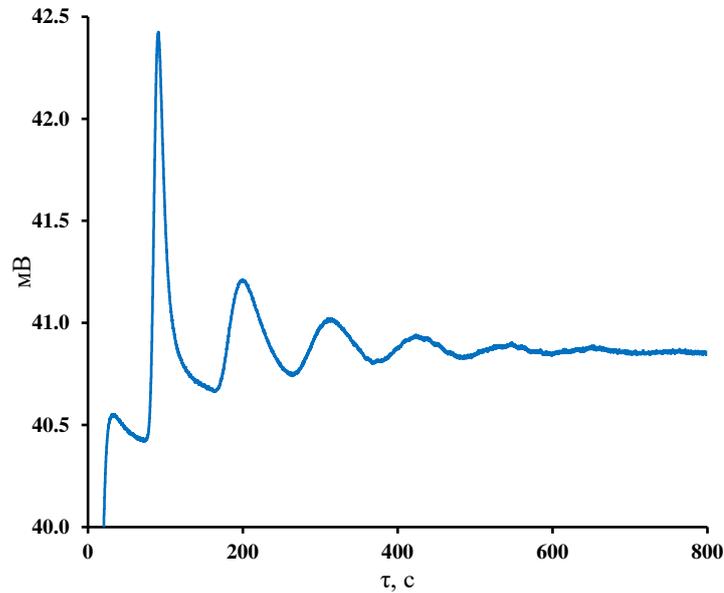


Рисунок 78. Зависимость отклика измерителя расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $110$  и  $80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.



Рисунок 79. Изображение рабочего окна программы FlowPlot в процессе построения зависимости отклика регулятора расхода газа, установленного в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа

«Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $110$  и  $80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно.

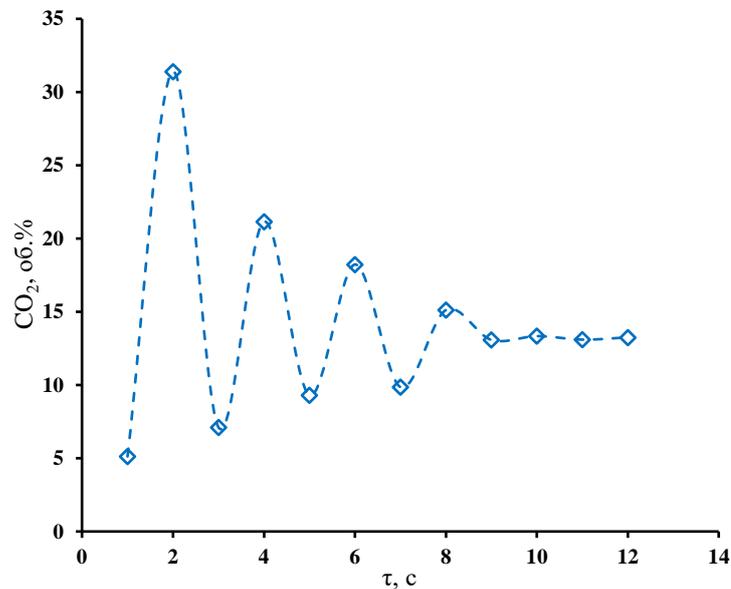


Рисунок 80. Зависимость концентрации диоксида углерода в контуре рециркуляции от длительности эксперимента в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при значениях отбираемых потоков из секций извлечения и обогащения  $110$  и  $80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , соответственно

#### 4.5. Определение влияния проведения процесса разделения в нестационарных условиях на эффективность разделения газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна»

##### 4.5.1. Оценка эффективности разделения газовой смеси в двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при реализации импульсного отбора из секции обогащения

Определение эффективности разделения газовой смеси в нестационарных условиях работы двухмодульной конфигурации мембранного каскада было выполнено на примере разделения газовой смеси аналогичной по составу дымовым газам ТЭЦ ( $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  в соотношении  $84/9.6/6.4$  об.%). Эффективность оценивалась в зависимости от производительности каскада. Для этого были использованы следующие отношения: эффективность концентрирования легкопроникающего компонента оценивалась через отношение

концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к его концентрации в питающем потоке по формуле (6)

$$F_{enr}^{CO_2} = \frac{C_{enr}^{CO_2}}{C_{feed}^{CO_2}} \quad (6)$$

А производительность каскада характеризовалась отношением потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку, определяемым по формуле 7:

$$r_{enr} = \frac{l_{enr}}{l_{feed}} \quad (7)$$

Результаты, полученные в ходе этого эксперимента представлены на рисунке 81. График иллюстрирует зависимость отношения концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в нестационарном режиме работы, а именно при осуществлении импульсного отбора концентрата легкопроникающей примеси из секции обогащения каскада мембранного каскада. Как видно из графика, увеличение потока, отбираемого из секции обогащения сопровождается увеличением концентрации диоксида углерода в отбираемом потоке. Это объясняется тем, что с увеличением этого потока сопровождается ростом количества вещества, вводимого в систему, и проведением процесса при большей величине доли отбора в секции извлечения, что и обеспечивает увеличение концентрации  $CO_2$  в потоке, поступающем в секцию обогащения каскада.

Кроме того, влияние проведения процесса разделения при осуществлении импульсного отбора из секции обогащения на эффективность разделения оценивалось на примере бинарной смеси  $N_2/C_2H_2$  с содержанием примеси ацетилена 2 об.%. При этом, как и в предыдущем случае эффективность оценивалась в зависимости от производительности мембранного каскада. Для этого были использованы следующие отношения: эффективность концентрирования легкопроникающего компонента оценивалась через отношение концентрации ацетилена в потоке, отбираемом из секции обогащения к его концентрации в питающем потоке по формуле (8)

$$F_{enr}^{C_2H_2} = \frac{C_{enr}^{C_2H_2}}{C_{feed}^{C_2H_2}} \quad (8)$$

Результаты, полученные в ходе этого эксперимента представлены на рисунке 82. График иллюстрирует зависимость отношения концентрации ацетилена в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции

обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в нестационарном режиме работы двухмодульной конфигурации мембранного каскада. Как видно из графика, увеличение потока, отбираемого из секции обогащения сопровождается увеличением концентрации ацетилена в отбираемом потоке. Это объясняется тем, что увеличение этого потока сопровождается ростом количества вещества, вводимого в систему, в том числе и ростом количества ацетилена. Сравнивая результаты разделения двух смесей видно, что отношение концентраций в случае разделения смеси азот/ацетилен незначительно выше такого же отношения в случае концентрирования диоксида углерода. Это объясняется двумя факторами: селективность используемой мембраны МДК-3 выше для системы  $C_2H_2/ N_2$  чем для систем  $CO_2/N_2$  и  $CO_2/O_2$ , при этом содержание ацетилена в газовой смеси не превышает 2 об.%, тогда как содержание диоксида углерода в смеси 6.4 об.%, что говорит о том, что в случае разделения газовой смеси с ацетиленом перепад парциальных давлений ацетилена ниже во всех точках каскада, и, соответственно ниже движущая сила.

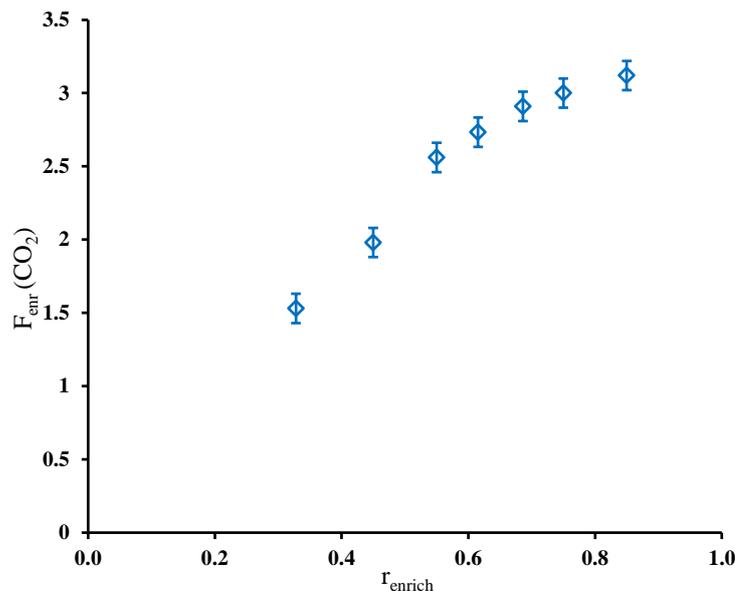


Рисунок 81. Зависимость отношения концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в нестационарном режиме работы двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна».

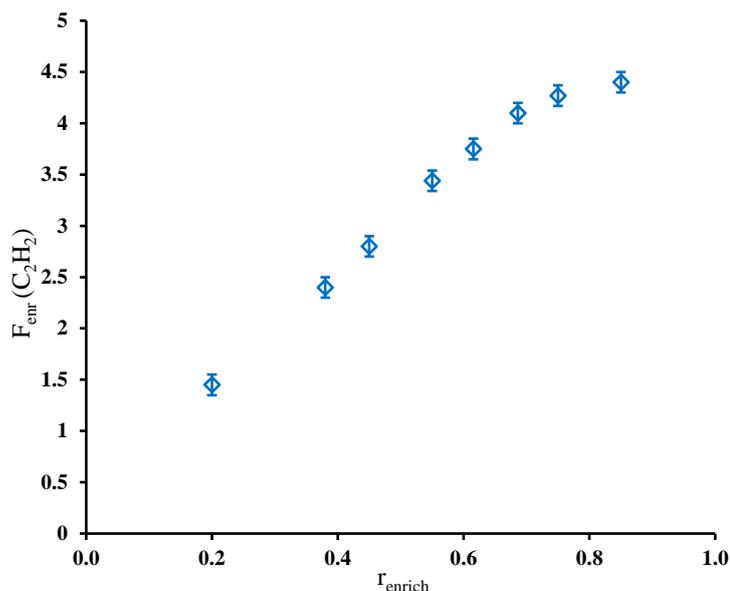


Рисунок 82. Зависимость отношения концентрации ацетилена в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в нестационарном режиме работы двухмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна».

В результате сравнение эффективности разделения газовых смесей в нестационарном и стационарном режимах работы двухмодульного мембранного каскада видно (Рисунок 83 и 84), что для систем с невысокой селективностью проведение процесса газоразделения в мембранном каскаде в стационарном и нестационарном режиме обеспечивает близкие по эффективности разделения результаты при условии одинаковой производительности обоих режимов. Важным лимитирующим фактором наряду с селективностью мембраны при работе каскада в нестационарном режиме является отношение давлений над и под мембраной, высокое значение которого должен обеспечивать вакуум-компрессор. Тем не менее, полученные результаты показывают, что динамика установления стационарного профиля концентрации в потоке, циркулирующем внутри мембранного каскада, во время пускового периода или в процессе «релаксации» системы после импульсного отбора разделяемых компонентов позволяет кратковременно достигать более высоких значений концентрирования легкопроникающих компонентов смеси в каскаде за счет «возмущения» стационарного состояния и временного увеличения движущей силы процесса. В данном случае увеличение предельного разделительного эффекта можно обеспечить с учетом снижения производительности процесса. Рассмотренный нестационарный режим работы каскада в случае с трудноразделимыми компонентами смеси и при невысоком отношении давлений в каскаде может быть перспективен в аналитических

задачах для концентрирования компонентов, когда производительность процесса не является ключевым фактором.

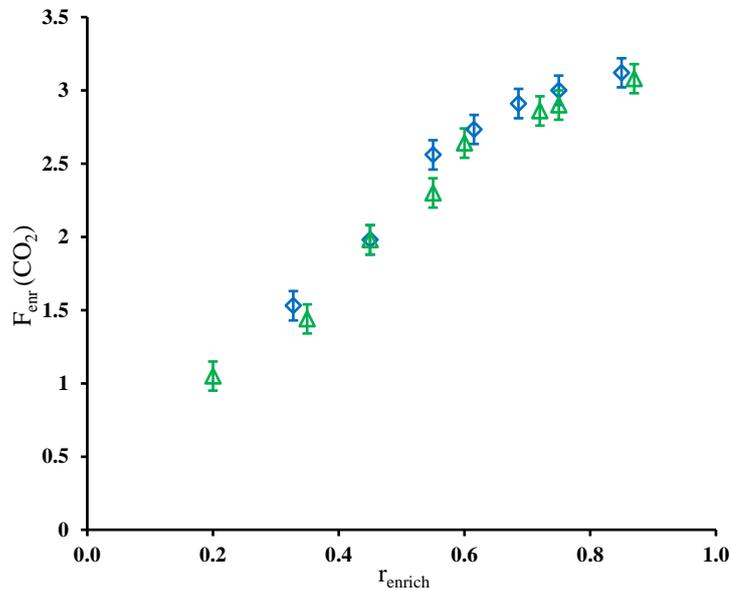


Рисунок 83. Зависимость отношения концентрации диоксида углерода в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в стационарном и нестационарном режимах работы двухмодульной конфигурации мембранной колонны.

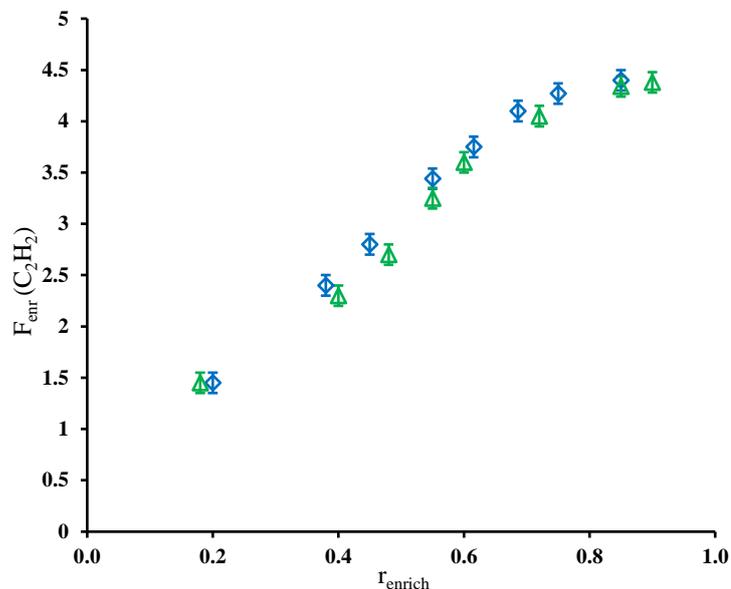


Рисунок 84. Зависимость отношения концентрации ацетилена в потоке, отбираемом из секции обогащения к концентрации в питающем потоке от отношения потока, отбираемого из секции обогащения к питающему потоку при разделении газовой смеси в стационарном и нестационарном режимах работы двухмодульной конфигурации мембранной колонны.

#### 4.5.2. Оценка эффективности разделения газовой смеси в трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при реализации импульсного отбора из секции извлечения

Определение эффективности разделения газовой смеси в нестационарных условиях работы трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» было выполнено на примере разделения модельной газовой смеси  $N_2/C_2H_2$  с содержанием ацетилена 2 об.%. В этом случае эффективность оценивалась в процессе реализации глубокой очистки, где целевым компонентом являлся азот, отбираемый из секции извлечения. При этом, как и в предыдущем случае эффективность оценивалась в зависимости от производительности каскада. Для этого были использованы следующие отношения: эффективность глубокой очистки от легкопроникающего компонента оценивалась через отношение концентрации ацетилена в питающем потоке к его концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения (8), а производительность каскада характеризовалась отношением потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку, определяемым по формуле 7.

Результаты оценки эффективности разделения газовой смеси  $N_2/C_2H_2$  в трехмодульной конфигурации мембранного каскада в нестационарных условиях работы, а именно при реализации импульсного отбора из секции извлечения показаны на рисунке 85, иллюстрирующем зависимость отношения концентрации ацетилена в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции обогащения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку. Из графика видно, что с увеличением потока отбираемого потока из секции извлечения наблюдается рост концентрации легкопроникающего компонента в секции извлечения. Как было отмечено в разделах 4.2 и 4.3, с увеличением отбираемого потока из секции извлечения (величины потока ретентата модуля 1) наблюдается уменьшение доли отбора в секции извлечения, что не позволяет в достаточной для глубокой очистки мере обеднять полость высокого давления модуля легкопроникающими компонентами. Поэтому, для достижения минимальной концентрации ацетилена в потоке газа, отводимом из секции извлечения, необходимо обеспечивать эффективное удаление этого компонента из секции обогащения каскада за счет проведения процесса при высоких значениях доли отбора. Таким образом, можно заключить, что для достижения наименьшей концентрации легкопроникающих компонентов в потоке, отбираемом из секции извлечения необходимо обеспечивать отведение этих компонентов из системы через секцию обогащения, и не допускать концентрирования этих компонентов в точке ввода питающей смеси за счет смешения потоков.

Важно отметить, что при наиболее эффективном значении  $r_{str} = 0.12$  была достигнута чистота азота 99.996 об.%, а при наименее эффективной величине  $r_{str} = 0.68$  составила 99.92 об.%.

Для сравнения эффективности разделения газовой смеси в стационарном и нестационарном режимах работы трехмодульной конфигурации мембранной колонны была использована газовая смесь  $N_2/C_2H_2$  с содержанием ацетилена 2 об.%. Результаты эксперимента показаны на рисунке 85, иллюстрирующем зависимость отношения концентрации ацетилена в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции обогащения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при разделении газовой смеси в стационарном и нестационарном режимах работы трехмодульной конфигурации мембранной колонны.

Из графика на рисунке 86 видно, что эффективность разделения газовой смеси  $N_2/C_2H_2$  в трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в нестационарном режиме работы превышает эффективность разделения в стационарном режиме. Кроме того, было обнаружено, что в области малых производительностей нестационарный режим работы показывает существенный прирост в эффективности разделения смеси по сравнению со стационарным режимом. Это объясняется повышением движущей силы процесса разделения, обеспечиваемым чередованием безотборного режима работы секции извлечения с импульсными отборами порции очищенного труднопроникающего компонента. В ходе безотборного режима работы мембранного модуля происходит установление концентрационного профиля легкопроникающего компонента вдоль мембраны в полости высокого давления, который максимален у периферии мембраны и снижается по мере приближения к ее центру, что обусловлено конструкцией используемых радиальных мембранных модулей. В момент отбора маленькой порции очищенного газа возникает возмущение установившегося профиля концентрации вдоль мембраны, что обеспечивает возрастание движущей силы процесса разделения. По результатам этого исследования было продемонстрировано, что эффективность разделения в нестационарном режиме работы секции извлечения превосходит эффективность стационарного режима во всем рассмотренном диапазоне производительностей. При этом была достигнута чистота продукта – азота, равная 99.997 об.%.

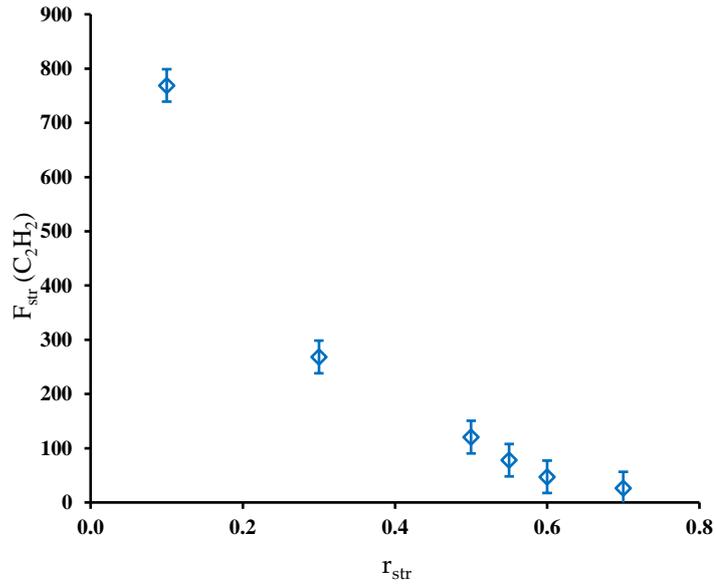


Рисунок 85. Зависимость отношения концентрации ацетилена в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при разделении газовой смеси в нестационарном режиме работы трехмодульной конфигурации мембранной колонны.

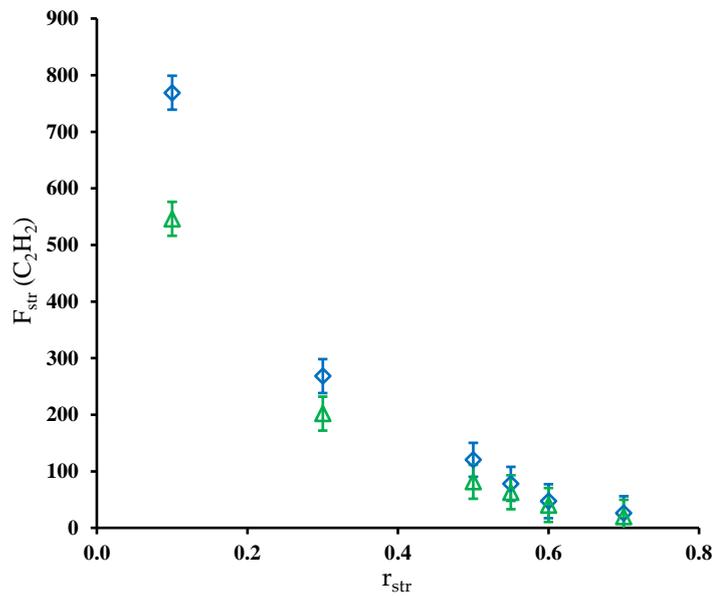


Рисунок 86. Зависимость отношения концентрации ацетилена в питающем потоке, к концентрации в потоке, отбираемом из секции извлечения от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку при разделении газовой смеси в стационарном и нестационарном режимах работы трехмодульной конфигурации мембранной колонны.

## 5. Расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ

В настоящей работе был выполнен расчет технологической схемы трехмодульного мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Был выполнен параметрический анализ предложенной схемы с целью определения значений селективности используемой мембраны и ее площадью обеспечивающих оптимальное соотношение между чистотой  $\text{CO}_2$ , степенью его выделения и остаточным содержанием  $\text{CO}_2$  в отводимом потоке. Задачей такого процесса является достижение чистоты выделяемого диоксида углерода  $\geq 95$  мол.%, степени выделения  $\geq 90$  %, концентрация  $\text{CO}_2$  в отводимом потоке  $\leq 2$  мол.%. Входные параметры разделяемого газового потока представлены в таблице 23. Важно отметить, что все дальнейшие расчеты были проведены для давления питающей смеси 0.15 МПа и давления в полостях низкого давления 0.02 МПа. Эти значения были определены на основании ряда литературных источников, рассматривающих вопрос выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов ТЭЦ методом мембранного газоразделения [88,92]. Кроме того, давление 0.02 МПа является минимальным достижимым на практике [92], а, учитывая давление разделяемой смеси на уровне 0.1 МПа, компримирование до значения 0.15 МПа представляется экономически обоснованным.

Таблица 23. Входные параметры разделяемого газового потока

Параметр	Значение
Входящий поток газовой смеси, кмоль ч <sup>-1</sup>	976 154
Давление, МПа	0.1
Состав, мол.%	
N <sub>2</sub>	83
CO <sub>2</sub>	17

На рисунке 87 представлено изображение технологической схемы, спроектированной в рабочем окне ПО Aspen™ Plus. Здесь помимо трех мембранных модулей (один (M1) в секции извлечения и два (M1 и M2) в секции обогащения) используются три компрессора: K1 для сжатия входящего потока газовой смеси с целью повышения градиента парциальных давлений  $\text{CO}_2$ , K2 для сжатия выделяемого  $\text{CO}_2$  с целью подготовки к хранению или транспортировке, ВК – вакуум-компрессор для создания разрежения в полостях низкого давления модулей M1 и M2 и сжатия перед вводом в модуль M3.

Ключевыми характеристиками, определяющими целесообразность применения той или иной технологической схемы, являются содержание диоксида углерода в продуктивном и

отводимом потоках, а также степень выделения продукта. В связи с этим необходимо определить влияние технологических параметров схемы и их диапазоны, доступные для оптимизации, на вышеобозначенные характеристики. В связи с этим был проведен параметрический анализ предложенной технологической схемы.

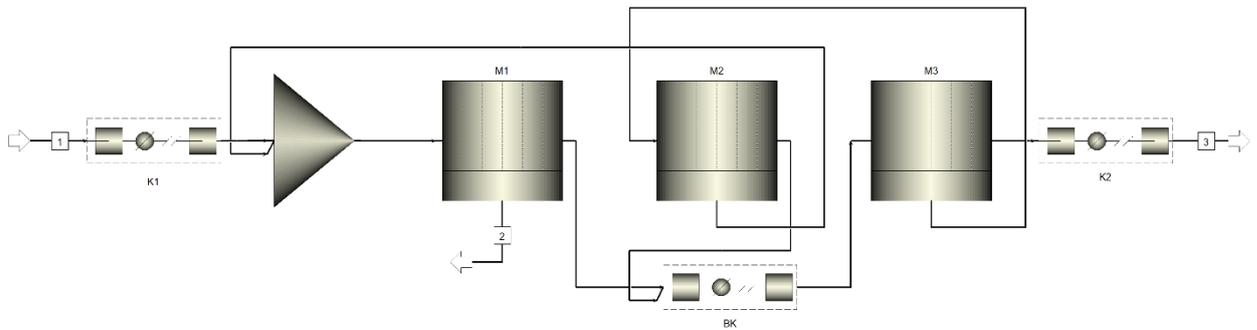


Рисунок 87. Принципиальная схема мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. 1 – поток дымовых газов ТЭЦ; 2 – отводимый поток; 3 – продуктивный поток; M1, M2, M3 – мембранные модули; K1, K2 – компрессоры; BK – вакуум-компрессор.

#### 5.1. Влияние селективности используемой мембраны на содержание диоксида углерода в продуктивном и отводимом потоках

В первую очередь для дальнейших расчетов была определена селективность мембраны, обеспечивающая достижение ключевых характеристик процесса. Проницаемость по диоксиду углерода была установлена на уровне 1000 GPU исходя из параметров используемых в [92] и коммерческой доступности мембраны с подобной проницаемостью – MTR Polaris™. Расчет производился при предельных значениях рассмотренного диапазона площадей мембраны в секциях извлечения и обогащения, 83 000 и 4 500 м<sup>2</sup>, соответственно.

На рисунке 88 представлены зависимости содержания диоксида углерода в продуктивном и отводимом потоках из мембранного каскада от селективности используемой мембраны для CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Из графиков видно, что селективность мембраны оказывает определяющее влияние на характеристики процесса. Таким образом, при использовании мембраны с селективностью ниже 12 невозможно достичь остаточного содержания CO<sub>2</sub> ≤ 2 мол.% в отводимом потоке, при этом для выделения CO<sub>2</sub> чистотой ≥ 95 мол.% необходима мембрана с селективностью выше 32. Эти результаты расчета хорошо согласуются с ранее проведенными экспериментами, где проводилось изучение глубокой очистки труднопроникающего компонента и выделение CO<sub>2</sub>. В рамках этих экспериментов было показано, что даже при использовании мембраны с невысокой

селективностью (2.5) возможно достижение высокой чистоты продукта (99.997 об.%), что соответствует низкому содержанию легкопроникающей примеси. При этом в случае экспериментального изучения мембранного каскада в задачах выделения  $\text{CO}_2$  было показано, что использование мембраны с селективностью 8 не позволяет достичь необходимой чистоты продукта, а именно, в предельном отношении отводимых потоков из секций каскада была достигнута чистота 91.23 об.%. Полученная зависимость для отводимого газового потока из мембранного каскада объясняется тем, что разделении такой смеси даже на невысокоселективной мембране обеспечивает переход большей части диоксида углерода в подмембранное пространство при проведении процесса с высокой долей отбора ( $> 0.6$ ). При этом пермеат модуля M1 формируется преимущественно азотом, что в свою очередь не позволяет достичь достаточного содержания  $\text{CO}_2$  для создания высокого перепада парциальных давлений в секции обогащения. В результате, из-за низкой движущей силы в секции обогащения не удается выполнить выделение  $\text{CO}_2$  с необходимой чистотой продукта. Увеличение селективности используемой мембраны ( $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) \geq 32$ ) позволяет решить эту проблему. Полученные результаты, во-первых, хорошо согласуются с результатами представленными в [92]; во-вторых демонстрируют возможность использования газотранспортных характеристик мембраны MTR Polaris™ для дальнейших расчетов мембранного каскада.

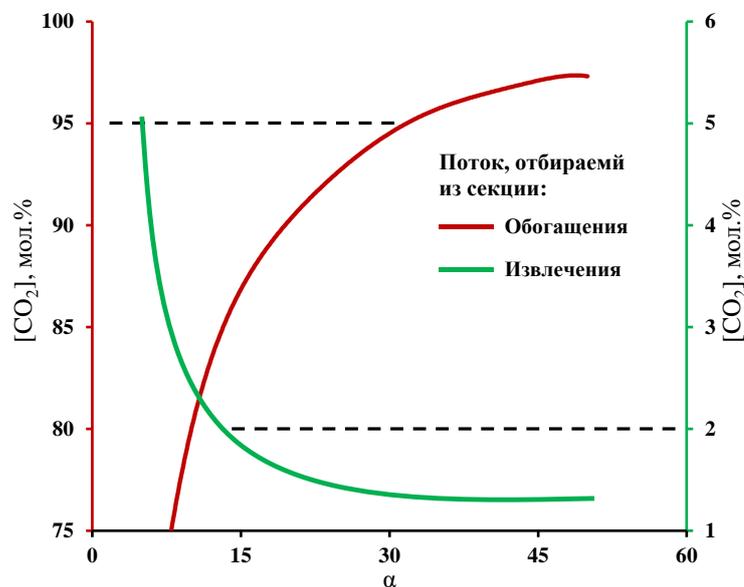


Рисунок 88. Зависимость содержания диоксида углерода в потоках, отбираемых из секций извлечения и обогащения.

## 5.2. Влияние площади мембраны мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» на характеристики процесса

На рисунке 89 представлена зависимость степени выделения диоксида углерода от площади мембраны в секции извлечения. Из графиков, представленных на рисунке видно, что площадь мембраны оказывает значительное влияние на степень выделения диоксида углерода. При этом графики демонстрируют взаимное влияние площадей секций извлечения и обогащения на характеристики процесса. Таким образом, при использовании мембраны площадью 4 500 м<sup>2</sup> в секции обогащения, для достижения целевой степени выделения CO<sub>2</sub> требуется ~ 53 000 м<sup>2</sup> мембраны в секции извлечения. В то же время, сокращая площадь мембраны в секции обогащения, требуемая площадь в секции извлечения увеличивается на 42.5 % и составляет ~ 75 400 м<sup>2</sup>. Кроме того, видно, что при использовании 1 500 м<sup>2</sup> мембраны в секции обогащения невозможно достичь требуемой степени выделения CO<sub>2</sub> в рассмотренном диапазоне площадей мембраны в секции извлечения. Полученные зависимости объясняются принципом функционирования мембранного каскада. Здесь, площадь секции извлечения определяет поток пермеата и содержание в нем диоксида углерода. Малый перепад парциальных давлений через мембрану из-за сравнительно низкого содержания CO<sub>2</sub> (17 мол.%) в питающем потоке требует проведения разделения в модуле M1 с высокой долей отбора, что может быть обеспечено большими площадями используемой мембраны. Поскольку в секцию обогащения мембранного каскада поступает поток обогащенный диоксидом углерода (вплоть до 63 мол.%) , то для его выделения требуется существенно меньшая площадь мембраны и, соответственно, разделение может проводиться при невысоких долях отбора. Однако, даже незначительное сокращение площади мембраны в секции обогащения (на 1 000 м<sup>2</sup>) ведет к неэффективному выделению CO<sub>2</sub> и возврату существенной его доли в секцию извлечения каскада и росту необходимой площади мембраны. Исходя из полученных результатов, целесообразно проводить оптимизацию технологической схемы через изменение площади мембраны в секции обогащения, т.к. сравнительно небольшое увеличение ее площади обеспечивает существенную экономию площади мембранного материала в секции извлечения.

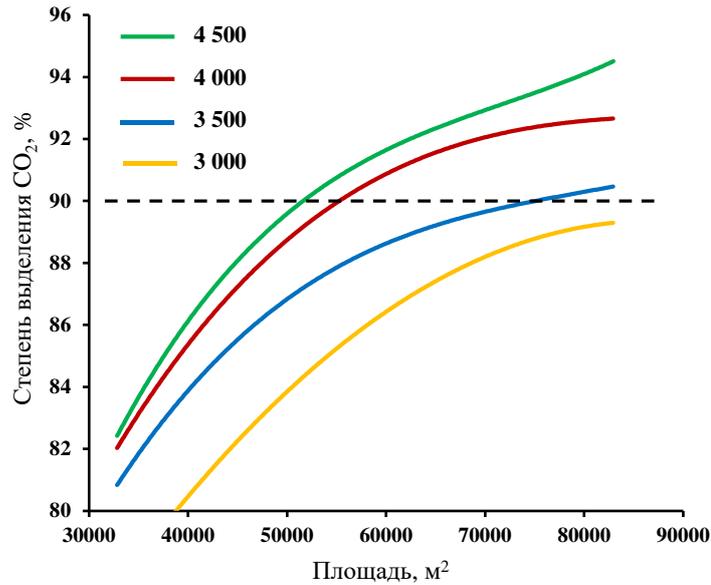


Рисунок 89. Зависимость степени выделения диоксида углерода от площади мембраны в секции извлечения (M1) для четырех фиксированных значений площади мембраны в секции обогащения (M2 и M3).

С целью определения диапазона значения площади мембраны в секции обогащения доступного для оптимизации мембранного каскада было определено влияние площади мембраны в этой секции каскада при различных фиксированных значениях площади мембраны в секции извлечения. Результаты представлены на рисунке 90. Как видно из графиков, и как было отмечено ранее, увеличение площади мембраны в секции обогащения позволяет существенно повысить степень выделения  $\text{CO}_2$ , однако такой подход эффективен лишь при использовании более 52 780  $\text{м}^2$  мембраны в секции извлечения. Для меньших площадей мембраны в секции извлечения увеличение площади мембраны в секции обогащения не позволяет достичь  $\geq 90\%$  степени выделения  $\text{CO}_2$ . Это объясняется тем, что меньшая площадь мембраны в секции извлечения не обеспечивает достаточного обогащения диоксидом углерода потока, поступающего в секцию обогащения. Что в свою очередь не позволяет создать необходимый перепад парциальных давлений для выделения более 90 %  $\text{CO}_2$  в секции обогащения мембранного каскада даже при высоких значениях доли отбора, обеспечиваемой увеличением площади мембраны. Таким образом, с точки зрения капитальных затрат, дальнейшую оптимизацию целесообразно проводить при использовании площади мембраны в секции извлечения равной 52 780  $\text{м}^2$ .

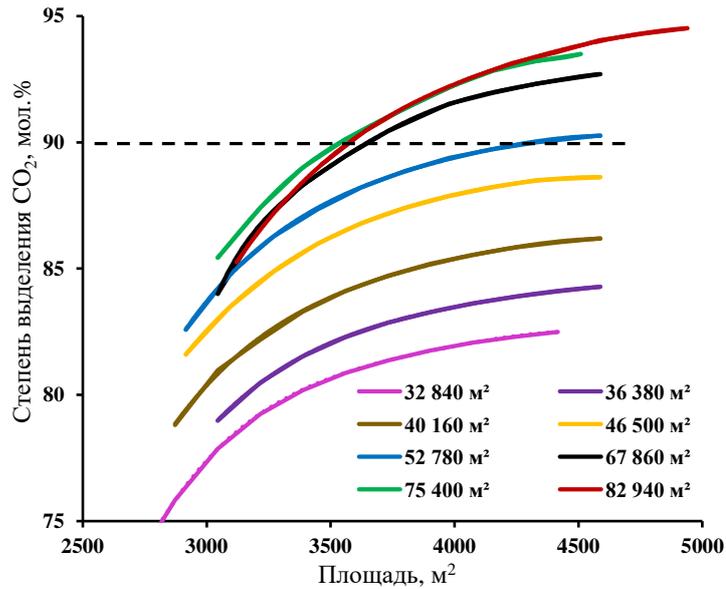


Рисунок 90. Зависимость степени выделения диоксида углерода от площади мембраны в секции обогащения (М2 и М3) для различных фиксированных значений площади мембраны в секции извлечения (М1).

Для проверки ранее полученных результатов на соответствие другому критерию – остаточное содержание диоксида углерода в отводимом потоке  $\leq 2$  мол.% был выполнен анализ влияния используемой площади мембраны на эту характеристику. На рисунке 91 представлена зависимость содержания диоксида углерода в потоке, отводимом из секции извлечения (в качестве сброса) от площади мембраны в секции извлечения. Также как и в предыдущем случае видно, что обе секции мембранного каскада оказывают влияние на достижение целевой характеристики процесса разделения -  $\leq 2$  мол.% CO<sub>2</sub> в отводимом потоке. В отличие от ранее обсужденной зависимости, здесь весь рассмотренный диапазон площади мембраны в секции обогащения позволяет достичь целевого значения. При этом вновь, незначительное (в рамках всего мембранного каскада) увеличение площади мембраны в секции обогащения позволяет проводить процесс разделения при существенно меньшей площади мембраны в секции извлечения, а именно, реализуя процесс при использовании 4 500 м<sup>2</sup> мембраны в секции обогащения, требуемая площадь мембраны в секции извлечения составляет  $\sim 53\,000$  м<sup>2</sup>, а сокращение площади в секции обогащения до 3 000 м<sup>2</sup> ведет к увеличению требуемой площади в секции извлечения до 68 000 м<sup>2</sup>. Объяснение таких зависимостей сводится к обсуждению ранее полученных результатов. Здесь, содержание CO<sub>2</sub> в отводимом из секции извлечения потоке определяется количеством CO<sub>2</sub> отведенном в качестве пермеата в модуле М1, т.е. долей отбора в этом модуле и возможностью выделения большей части диоксида углерода в секции обогащения. Таким образом, было установлено, что ранее установленное минимальное значение площади

мембраны в секции извлечения полностью соответствует требованию по остаточному содержанию  $\text{CO}_2$  в отводимом потоке. Кроме того, совокупность полученных результатов позволяет предположить, что минимально необходимым значением площади мембраны в секции обогащения является величина  $4\,500\text{ м}^2$ .

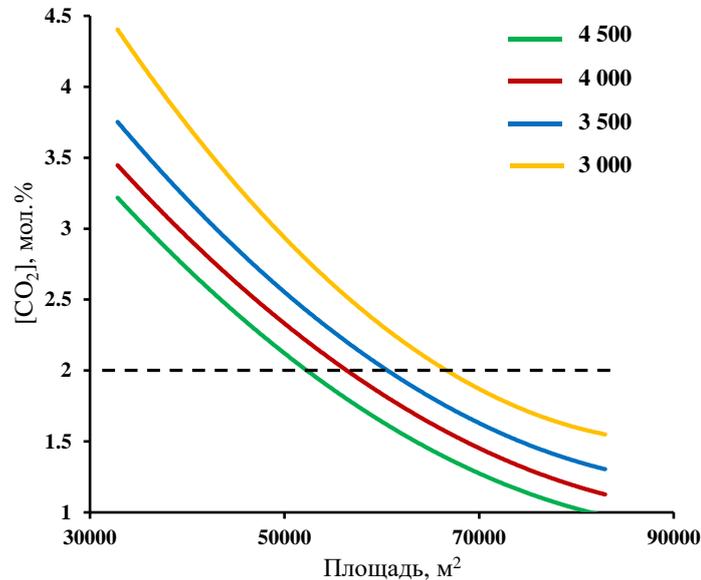


Рисунок 91. Зависимость содержания диоксида углерода в отводимом газовом потоке от площади мембраны в секции извлечения (M1) для четырех фиксированных значений площади мембраны в секции обогащения (M2 и M3).

Заключительным этапом определения влияния площади мембраны на характеристики процесса было проведен анализ влияния этого параметра на чистоту выделяемого диоксида углерода. Результаты, в виде зависимости чистоты выделяемого  $\text{CO}_2$  от площади мембраны в секции обогащения представлены на рисунке 92. Из представленных графиков видно, что при всех комбинациях площадей мембраны в секциях извлечения и обогащения достигается целевая чистота продукта ( $\geq 95$  мол.%). Такие зависимости объясняются тем, что все значения площади мембраны (из рассмотренного диапазона) позволяют осуществить концентрирование  $\text{CO}_2$  в секции извлечения достаточное для последующего выделения этого компонента с его содержанием более 95 мол.%. Кроме того, было установлено, что увеличение площади мембраны в секции обогащения приводит к снижению чистоты выделяемого  $\text{CO}_2$ . Это связано с увлечением значения доли отбора в модуле M3. По мере роста доли отбора и принимая во внимание степень выделения  $\text{CO}_2 > 90\%$ , в подмембранное пространство начинает проникать небольшая часть азота. С другой стороны, по мере уменьшения площади мембраны в секции обогащения наблюдается значительный рост чистоты выделяемого  $\text{CO}_2$  вплоть до 99.82 мол.% для площади мембраны  $75\,400\text{ м}^2$  и до 99.7 мол.% для площади мембраны  $52\,780\text{ м}^2$  (оптимальное значение) в

секции извлечения. Такие результаты позволяют сделать предположение о возможности выделения  $\text{CO}_2$  высшего сорта [127]. Принимая в расчет ранее полученные результаты, устанавливающие значения площадей мембраны в секциях извлечения и обогащения равными 52 780 и 4 500  $\text{m}^2$  исходя из степени выделения продукта можно заключить, что такие параметры являются оптимальными для проведения процесса выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. В рамках настоящей работы, расчет был выполнен для плоскосторонних мембранных модулей. Несмотря на то, что такая конфигурация модуля характеризуется наименьшей плотностью упаковки, ее использование позволяет сократить падение давления с обеих сторон мембраны. Так, в работах [128,129] было продемонстрировано, что плоскосторонний мембранный модуль характеризуется меньшим падением давления (на 20.7 кПа) в сравнении с рулонной конфигурацией, что обеспечивает сохранение до 10 МВт электроэнергии при масштабировании технологической схемы для выделения  $\text{CO}_2$  из дымовых газов ТЭЦ мощностью 500 МВт.

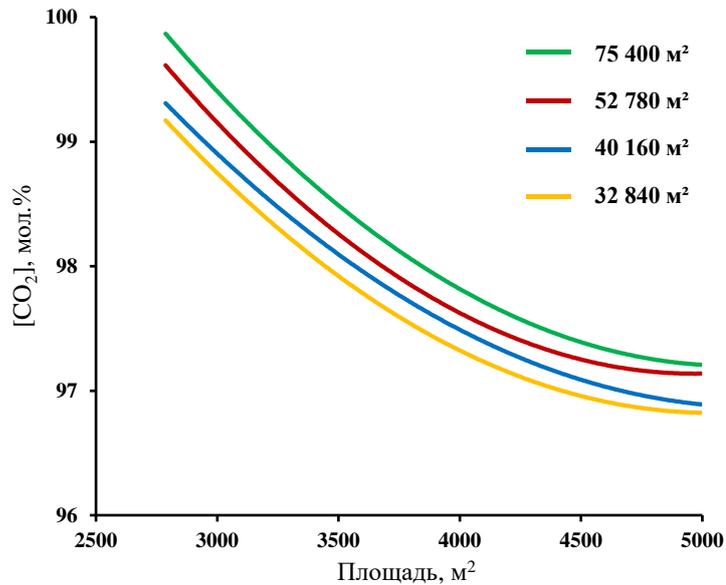


Рисунок 92. Зависимость содержания диоксида углерода в продуктивном потоке (отбираемом из секции обогащения каскада) от площади мембраны в секции обогащения (M1 и M2) для четырех фиксированных значений площади мембраны в секции извлечения.

### 5.3. Техничко-экономический расчет мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ

В результате параметрического анализа предложенной технологической схемы трехмодульной конфигурации мембранного каскада было установлены основные технологические параметры проведения процесса (Таблица 24).

Для расчета себестоимости выделения тонны CO<sub>2</sub> была использована следующая формула [92]:

$$C_c = \frac{(P \times T \times E) + (0.2 \times C)}{F_{CO_2} \times T}, \quad (44)$$

где,  $C_c$  – стоимость выделения тонны, Р / тонна CO<sub>2</sub> (\$ / тонна CO<sub>2</sub>);  $P$  – работа компрессии, кВт;  $T$  – коэффициент функционирования ТЭЦ (время функционирования за год) ч / год;  $E$  – стоимость электроэнергии, Р / кВт·ч (\$ / кВт·ч);  $C$  – капитальные затраты на оборудование, Р (\$);  $F_{CO_2}$  – массовый поток выделенного CO<sub>2</sub>, тонн / ч.

Таблица 24. Основные технологические параметры мембранного каскада для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

Параметр	Значение	Единица измерения
Давление в полостях высокого давления, МПа	0.15	МПа
Давление в полостях низкого давления, МПа	0.02	МПа
Площадь мембраны, м <sup>2</sup>		
Секция извлечения	52 780	м <sup>2</sup>
Секция обогащения	4 500	м <sup>2</sup>
Проницаемость мембраны, GPU	1 000	GPU
Селективность мембраны для CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	50	
Содержание CO <sub>2</sub> , мол.%		
Продуктовый поток	97.2	мол.%
Отводимый поток	1.87	мол.%

Капитальные затраты на оборудование рассчитаны из следующей упрощенной формулы:

$$C = (A_{str} + A_{enr}) \times S_M + S_{C1} + S_{C2} + S_{VC}, \quad (45)$$

где  $A_{str}$  и  $A_{enr}$  – площадь используемой мембраны в секции извлечения и обогащения, соответственно, м<sup>2</sup>;  $S_M$  – стоимость 1 м<sup>2</sup> мембраны, Р / м<sup>2</sup> (\$ / м<sup>2</sup>) (~ 4 000 Р / м<sup>2</sup> исходя из данных производителя мембраны MTR Polaris™ [92]);  $S_{C1}$  – стоимость компрессорной установки К1, Р (\$);  $S_{C2}$  – стоимость компрессорной установки К2, Р (\$);  $S_{VC}$  – стоимость вакуум-компрессора ВК, Р (\$).

Работа компрессии рассчитывается согласно формуле:

$$P = P_{C1} + P_{C2} + P_{VC}, \quad (46)$$

где  $P_{C1}$ ,  $P_{C2}$  и  $P_{VC}$  – работа компрессии компрессора К1, К2 и вакуум-компрессора соответственно. Каждая из величин  $P_{C1}$ ,  $P_{C2}$  и  $P_{VC}$  рассчитывается отдельно согласно формуле:

$$P_i = L_{in} \times \frac{\gamma}{(\gamma-1)} \times \frac{RT_{in}}{n_v} \times \left[ \left( \frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] / 1000, \quad (47)$$

где  $P_i$  – работа компрессии, кВт;  $L_{in}$  – входящий в компрессор поток, моль / с;  $\gamma$  – коэффициент адиабатического расширения газовой смеси;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_{in}$  – температура входящего газа, К;  $n_v$  – КПД компрессора;  $P_{out}$  и  $P_{in}$  – давление на входе и выходе из компрессора.

Коэффициент адиабатического расширения газовой смеси был рассчитан из формулы:

$$\gamma = \frac{C_p^{CO_2} \times y_{CO_2} + C_p^{N_2} \times y_{N_2}}{C_v^{CO_2} \times y_{CO_2} + C_v^{N_2} \times y_{N_2}}, \quad (48)$$

где  $C_p$  и  $C_v$  – теплоемкость чистых компонентов при постоянном давлении и температуре, соответственно; Дж / (моль К);  $y_{CO_2}$  и  $y_{N_2}$  – мольные доли  $CO_2$  и  $N_2$  во входящем потоке, соответственно. Значения теплоемкостей чистых компонентов были получены из базы данных Aspen™ Properties.

КПД вакуумной и компрессионной части, как правило, различается. Поэтому для расчета КПД была применена формула, устанавливающая соответствие между КПД и отношением давления на входе и выходе ступени аппарата:

$$n_v = 0.1058 \times \ln \left( \frac{P_{in}}{P_{out}} \right) + 0.8746. \quad (49)$$

В результате расчета работы компрессии было установлено, что  $P_{C1} = 360$ ,  $P_{C2} = 900$  и  $P_{VC} = 1270$ . Таким образом, общая работа компрессии  $P$  составляет 2530 кВт.

Стоимость компрессорного оборудования, обеспечивающего производительность  $\sim 100$  м<sup>3</sup> мин<sup>-1</sup> варьируется в довольно широком диапазоне, поэтому целесообразно осуществлять расчет стоимости этого оборудования через привязку к его мощности и исходить из соответствия 1 кВт = 40 000 Р ( $\sim 500$  \$) [92]. Отсюда, стоимость каждой компрессорной установки составляет: 14 248 000 Р ( $\sim 178$  000 \$), 50 932 000 Р ( $\sim 635$  700 \$) и 36 048 000 Р (450 600 \$) для К1, ВК и К2, соответственно. Принимая стоимость 1 м<sup>2</sup> мембраны (включая затраты на корпус) равной 4 000 Р ( $\sim 50$  \$), капитальные затраты составляют 330 348 000 Р ( $\sim 4$  129 350 \$). Таким образом, принимая коэффициент функционирования ТЭЦ равным 7 446 ч год<sup>-1</sup>, а стоимость электроэнергии 3.1 Р / кВт ( $\sim 0.04$  \$ / кВт), себестоимость выделения тонны  $CO_2$  составляет 2455 Р (31 \$).

## Заключение

В результате выполнения диссертационной работы были сформулированы следующие выводы:

1. Разработана математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» для бинарных газовых смесей. Проведена экспериментальная верификация разработанной математической модели на примере разделения разбавленных газовых смесей и смеси с сопоставимым концентрациями компонентов.

2. Выполнено экспериментальное изучение особенностей функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы, определена динамика установления стационарного состояния.

3. Выявлены зависимости динамического функционирования мембранного каскада от величины и соотношения потоков отбора, объемов и скорости отбора, продолжительности циклов отбора и безотборного периода для систем с эффективной селективностью по компонентам от 2 до 78.

4. Экспериментально определено взаимное влияние разделительных процессов в секциях извлечения и обогащения мембранного каскада. Показано, что для достижения высокой чистоты труднопроникающего компонента процесс следует проводить при максимально возможной доле отбора из секции обогащения; при выделении диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ процесс следует проводить при низких значениях доли отбора из секции обогащения.

5. Определено влияние селективности используемой мембраны на эффективность разделения газовых смесей в мембранном каскаде. В случае проведения глубокой очистки труднопроникающего компонента определяющее влияние селективности мембраны на достигаемую чистоту продукта наблюдается в диапазоне от 2.5 до 25. При выделении диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ целевое содержание  $\text{CO}_2$  может быть достигнуто при использовании мембраны с селективностью для  $\text{CO}_2/\text{N}_2 > 32$ .

6. Экспериментально и теоретически определены зависимости эффективности разделения различных газовых смесей (для процессов глубокой очистки и выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ) от производительности мембранного каскада. Продемонстрирована перспективность применения мембранного каскада для решения этих задач. При глубокой очистке была продемонстрирована возможность достижения содержания целевого компонента 99.999995 об.%; при выделении диоксида углерода -  $> 97$  об.%.

7. Получены экспериментальные данные о зависимости эффективности разделения в мембранном каскаде в нестационарном режиме работы от параметров процесса в широком

диапазоне рабочих условий для секции извлечения и секции обогащения. Проведено сравнение со стационарным вариантом проведения процесса разделения. Продемонстрировано, что эффективность разделения в нестационарном режиме работы секции извлечения превосходит эффективность стационарного режима во всем рассмотренном диапазоне производительностей.

8. Выполнен расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада на базе трехмодульной конфигурации для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Проведена многопараметрическая оптимизация предложенной технологической схемы. Представлено технико-экономическое обоснование целесообразности применения рассчитанной технологической схемы в промышленности.

## Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Буковский М.В., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Безотборный режим работы аппаратов типа мембранная колонна в процессе удаления легкопроникающей примеси при глубокой очистке газов // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8, № 3. С. 196 – 206.

(*Petroleum Chemistry*. 2018. Vol. 58, No. 6. p. 508 – 517.)

2. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Крючков С.С., Чадов А.А., Смородин К.А., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Экспериментальная оценка эффективности мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в задачах выделения CO<sub>2</sub> // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10, № 1. С. 42 – 53. (*Membranes and Membrane Technologies*. 2020. Vol. 2, No. 1. p. 35 – 44.)

3. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Vorotyntsev A.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of «continuous membrane column» for gases high-purification // *Journal of Membrane Science*. 2019. Vol. 572. p. 92 – 101.

4. Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Vorotyntsev A.V., Sazanova T.S., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V. Dynamic behavior of unsteady-state membrane gas separation: Modelling of a closed-mode operation for a membrane module // *Journal of Membrane Science*. 2019. Vol. 587. 117173.

Тезисы докладов и материалов конференций:

5. Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Атласкин А.А., Пузанов Е.С., Дроздов П.Н. Непрерывная однокомпрессорная мембранная колонна для глубокой очистки газов от легкопроникающих примесей // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны 2016». Тезисы докладов. Нижний Новгород. 2016. С. 296 – 297.

6. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Membrane cascade type of «Continuous membrane column» // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». Conference proceedings. Krasnodar. 2017. p. 64 – 66.

7. Атласкин А.А., Кочетков Р.А., Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» // XVI Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2017. С. 563.

8. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Continuous membrane column configurations for gases high purification: comprehensive experimental study and efficiency evaluation // 7<sup>th</sup> European Young Engineers Conference. Monograph. Warsaw, Poland. 2018. p. 448.
9. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Shablikin D.N., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascade configurations of continuous membrane column type for high purification of gases // International scientific conference «Network Yong Membrains 16<sup>th</sup> conference». Book of Abstracts. Valencia, Spain. 2018. p. 1521 – 1522.
10. Vorotyntsev V.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Shablikin D.N., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascade configurations of continuous membrane column type for high-purification of gases // International scientific conference «Euromembrane 2018». Book of Abstracts. Valencia, Spain. 2018. p. 12 – 13.
11. Янбиков Н.Р., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Разработка энергоэффективной технологии удаления кислых газов в мембранном аппарате типа «Мембранная колонна» // XVII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2018. С. 350 – 351.
12. Янбиков Н.Р., Трубянов М.М., Атласкин А.А., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Экспериментальная верификация процесса удаления легкопроникающих примесей в мембранных каскадах типа «Мембранная колонна» // XVII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. Сборник материалов. Нижний Новгород. 2018. С. 279 – 280.
13. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Experimental evaluation of gas separation process in membrane cascade configurations of continuous membrane column type under steady-state and unsteady conditions // 6<sup>th</sup> International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation, and Membrane Distillation. Book of Abstracts. Torun, Poland. 2019. p. 34 – 35.
14. Смородин К.А., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Разработка энергоэффективной технологии выделения диоксида углерода из топочных газов в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» // XVIII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2019. С. 379 – 380.
15. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Кириллов С.Ю., Кириллов Ю.П., Воротынцев И.В. Экспериментальное определение эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» в стационарных и нестационарных условиях

работы // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник тезисов докладов. Москва – Казань – Уфа – Йошкар-Ола. 2020. С. 16 – 18.

## Список литературы

1. Bahadori A. Natural Gas Processing: Technology and Engineering Design.: Gulf Professional Publishing. 2014. 896 p.
2. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification.: Gulf Professional Publishing. 1997. 900 p.
3. Kerry F.G. Industrial gas handbook: Gas separation and purification.: CRC Press, Boca Raton. 2007. 552 p.
4. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 241. 116696.
5. Ahmad M.Z., Peters T.A., Konnertz N.M., Visser T., Téllez C., Coronas J., Fila V., de Vos W.M., Benes N.E. High-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation of Zr-MOFs based mixed matrix membranes // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 230. 115858.
6. Bozorg M., Ramírez-Santos Á.A., Addis B., Piccialli V., Castel C., Favre E. Optimal process design of biogas upgrading membrane systems: Polymeric vs high performance inorganic membrane materials // Chemical Engineering Science. 2020. Vol. 225. 115769.
7. Friess K., Lanč M., Pilnáček K., Fila V., Vopička O., Sedláková Z., Cowan M.G., McDanel W.M., Noble R.D., Gin D.L., Izak P. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of ionic-liquid-based epoxy-amine ion gel membranes under mixed feed conditions relevant to biogas processing // Journal of Membrane Science. 2017. Vol. 528. p. 64 – 71.
8. Hamad F., Qahtani M., Ameen A., Vaidya M., Duval S., Bahamdan A., Otaibi F. Treatment of highly sour natural gas stream by hybrid membrane-amine process: Techno-economic study // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 237. 116348.
9. Ding J., Freeman B., Rochelle G.T. Regeneration Design for NGCC CO<sub>2</sub> Capture with Amine-only and Hybrid Amine/Membrane // Energy Procedia. 2017. Vol. 114. p. 1394 – 1408.
10. Kundu P.K., Chakma A., Feng X. Effectiveness of membranes and hybrid membrane processes in comparison with absorption using amines for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // International Journal of Greenhouse Gas Control. 2014. Vol. 28. p. 248 – 256.
11. Trubyanov M.M., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A., Sergeeva M.S., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev V.M. A hybrid batch distillation/membrane process for high purification part 1: Energy efficiency and separation performance study for light impurities removal // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 241. 116678.
12. Ghaffour N., Soukane S., Lee J.G., Kim Y., Alpatova A. Membrane distillation hybrids for water production and energy efficiency enhancement: A critical review // Applied Energy. 2019. Vol. 254. 113698

13. Shaulsky E., Wang Z., Deshmukh A., Karanikola V., Elimelech M. Membrane distillation assisted by heat pump for improved desalination energy efficiency // *Desalination*. 2020. 114694.
14. Das P., Dutta S., Singh K.K.K., Maity S. Energy saving integrated membrane crystallization: A sustainable technology solution // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 228. 115722.
15. Sparenberg M.C., Ruiz Salmón I., Luis P. Economic evaluation of salt recovery from wastewater via membrane distillation-crystallization // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 235. 116075.
16. He X., Chen R., Zhu X., Liao Q., Li S. Laser assisted microfluidic membrane evaporator for sample crystallization separation // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 242. 116817.
17. Sheng L., Li J., He G., Xiao W., Yan X., Li X., Ruan X., Jiang X. Visual study and simulation of interfacial liquid layer mass transfer in membrane-assisted antisolvent crystallization // *Chemical Engineering Science*. 2020. Vol. 228. 116003.
18. Flaherty E., Herold C., Wojciak J., Murray D., Amato A., Thompson S. Reducing the effects of moisture in semiconductor gas systems // *Solid State Technology*. 1987. Vol. 30, No. 7. p. 69 – 75.
19. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.И. // Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. 320 с.
20. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
21. Виллани С. Обогащение урана. М.: Энергоатомиздат. 1983. 320 с.
22. Ramírez-Santos Á.A., Bozorg M., Addis B., Piccialli V., Castel C., Favre E. Optimization of multistage membrane gas separation processes. Example of application to CO<sub>2</sub> capture from blast furnace gas // *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 566. p. 346 – 366.
23. Ohs B., Lohaus J., Wessling M. Optimization of membrane based nitrogen removal from natural gas // *Journal of Membrane Science*. 2016. Vol. 498 p. 291 – 301.
24. Agrawal R., Xu J. Gas separation membrane cascades II. Two-compressor cascades // *Journal of Membrane Science*. 1996. Vol. 112. p. 129 – 146.
25. Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Karaseva M.D. Use of two-stage membrane countercurrent cascade for natural gas purification from carbon dioxide // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 751. 012040.
26. Avgidou M.S., Kaldis S.P., Sakellariopoulos G.P. Membrane cascade schemes for the separation of LPG olefins and paraffins // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 233 p. 21 – 37.

27. Pathare R., Agrawal R. Design of membrane cascades for gas separation // *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 364. p. 263 – 277.
28. Stern S.A., Wang S.-C. Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmospheres // *AIChE Journal*. 1980. Vol. 26, No. 6. p. 891 – 901.
29. Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture // *Science*. 2009. Vol. 325, No. 5948. p. 1652 – 1654.
30. Hasan M.M.F., Baliban R.C., Elia J.A., Floudas C.A. Modeling, Simulation, and optimization of postcombustion CO<sub>2</sub> capture for variable feed concentration and flow rate. 2. pressure swing adsorption and vacuum swing adsorption processes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51. p. 15665 – 15682.
31. Zhang X., Singh B., He X., Gundersen T., Deng L., Zhang S. Post-combustion carbon capture technologies: Energetic analysis and life cycle assessment // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2014. Vol. 27. p. 289 – 298.
32. Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R.D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2008. Vol. 2. p. 9 – 20.
33. Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Volume 1: Bituminous Coal and Natural Gas to Electricity Revision 2.: National Energy Technology Laboratory. 2010. 600 p.
34. Xu J., Wang Z., Qiao Z., Wu H., Dong S., Zhao S., Wang J. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with membrane process: Practical membrane performance and appropriate pressure // *Journal of Membrane Science*. 2019. Vol. 581. p. 195 – 213.
35. Akan A.P., Chau J., Sirkar K.K. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture and recovery by pure activated methyldiethanolamine in crossflow membrane contactors having coated hollow fibers // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 244. 116427.
36. Lee S., Yun S., Kim J.K. Development of novel sub-ambient membrane systems for energy-efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *Applied Energy*. 2019. Vol. 238. p. 1060 – 1073.
37. Giordano L., Roizard D., Favre E. Life cycle assessment of post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2018. Vol. 68. p. 146 – 163.
38. Vorotyntsev V., Drozdov P.N. Ultrapurification of gases in a continuous membrane column cascade // *Separation and Purification Technology*. 2001. Vol. 22 – 23. p. 367 – 376.
39. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Kolotilov E.Y. Efficient removal of condensable impurities from gases in cascades of the continuous membrane column type // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2001. Vol. 35. p. 260 – 265.

40. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N. Ultrapurification of gases in a continuous membrane column cascade // *Desalination*. 2002. Vol. 147 p. 433 – 438.
41. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Сравнение разделительной способности каскадов типа «непрерывная мембранная колонна» при глубокой очистке веществ // *Высокоочищенные вещества*. 1991. Т. 5. С. 51 – 56.
42. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Медведев П.Г. Глубокая очистка газов в каскадах типа «непрерывная мембранная колонна» // *Высокоочищенные вещества*. 1993. Т. 5. С. 29 – 36.
43. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Медведев П.Г. Эксергетический анализ процессов глубокой очистки газов на каскадах типа «непрерывная мембранная колонна», *Высокоочищенные вещества*. 1994. Т. 6. С. 77 – 83.
44. Hwang S.-T., Thorman J.M. The continuous membrane column // *AIChE Journal*. 1980. Vol. 26, No. 4. p. 558 – 566.
45. Hwang S.-T., Yuen K.H., Thorman J.M. Gas Separation by a Continuous Membrane Column // *Separation Science and Technology*. 1980. Vol. 15, No. 4. p. 1069 – 1090.
46. Weller S., Steiner W.A. Separation of gases by fractional permeation through membranes // *Journal of Applied Physics*. 1950. Vol. 21. p. 279 – 283.
47. PRISM Membrane separators generate gas onsite in the following industries: aerospace, oil and gas, food and beverage, marine, and many others. [электронный ресурс]. <https://www.airproducts.com/Products/Gases/supply-options/prism-membranes> (Дата обращения 15.09.2020).
48. Mores P., Arias A., Scenna N., Caballero J., Mussati S., Mussati M. Membrane-based processes: optimization of hydrogen separation by minimization of power, membrane area, and cost // *Processes*. 2018. Vol. 6. 221.
49. Haider S., Lindbråthen A., Lie J.A., Hägg M.B. Carbon membranes for oxygen enriched air – Part II: Techno-economic analysis // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 205. p. 251 – 262.
50. Habib M.A., Nemitallah M.A., Afaneh D., Mezghani K. Characteristic of air separation in hollow-fiber polymeric membrane for oxygen enriched air clean combustion applications // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 143. p. 960 – 972.
51. Meriläinen A., Seppälä A., Kauranen P. Minimizing specific energy consumption of oxygen enrichment in polymeric hollow fiber membrane modules // *Applied Energy*. 2012. Vol. 94. p. 285 – 294.

52. Belaiassaoui B., Moullec Y. Le, Hagi H., Favre E. Energy efficiency of oxygen enriched air production technologies: Cryogeny vs membranes // *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 125. p. 142 – 150.
53. Schaedel S.G. Technical Communications.: Gas Research Institute, Chicago. 1984.
54. Delano M.A., Largee D., Kwan Y. Evaluation of advanced PSA and oxygen combustion system for industrial furnace applications (Houston, 1988): Proceedings of the X Industrial Energy Technology Conference.
55. Kimura S.G., Browall W.R. Membrane oxygen enrichment. I. Demonstration of membrane oxygen enrichment for natural gas combustion // *Journal of Membrane Science*. 1986. Vol. 29. p. 69 – 77.
56. Bhasin D., Liebeison M.S., Chapman G.J. Oxygen increases FCC throughput // *Hydrocarbon Processing*. 1983. Vol. 62. p. 85 – 88.
57. Bhide B.D., Stern S.A. A new evaluation of membrane processes for the oxygen-enrichment of air. I. Identification of optimum operating conditions and process configuration // *Journal of Membrane Science*. 1991. Vol. 62. p. 13 – 35.
58. Hwang S.T., Choi C.K., Kammermeyer K. Gaseous transfer coefficients in membranes // *Separation Science*. 1974. Vol. 9. p. 461 – 478.
59. Robb W.L. Thin silicone membranes-their permeation properties and some applications // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1968. Vol. 146. p. 119 – 137.
60. Process for capturing nitrogen from air using gas separation membranes: pat. US4894068A; заявл. 27.12.1988; опубл. 16.01.1990.
61. Multistage cascade sweep-process for membrane gas separation: pat. US5383957A; заявл. 01.06.1993; опубл. 24.01.1995.
62. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Крючков С.С., Чадов А.А., Смородин К.А., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Экспериментальная оценка эффективности мембранного каскада типа «непрерывная мембранная колонна» в задачах выделения CO<sub>2</sub> // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2020. Т. 10, № 1. С. 42 – 53.
63. The future of coal.: Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts. 2007. 175 p.
64. Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050.: U.S. Department of Energy, Washington. 2019. 165 p.
65. Belaiassaoui B., Favre E. Membrane Separation Processes for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: State of the Art and Critical Overview // *Oil & Gas Science and Technology*. 2014. Vol. 69. p. 1005 – 1020.

66. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review // *Polymer*. 2013. Vol. 54. p. 4729 – 4761.
67. Skorek-Osikowska A., Kotowicz J., Janusz-Szymańska K. Comparison of the energy intensity of the selected CO<sub>2</sub>-capture methods applied in the ultra-supercritical coal power plants // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26. p. 6509 – 6517.
68. Wang L., Corriou J.P., Castel C., Favre E. A critical review of cyclic transient membrane gas separation processes: State of the art, opportunities and limitations // *Journal of Membrane Science*. 2011. Vol. 383. p. 170 – 188.
69. Ho M.T. , Leamon G., Allinson G.W., Wiley D.E., Economics of CO<sub>2</sub> and mixed gas geosequestration of flue gas using gas separation membranes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 45. p. 2546-2552.
70. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48. p. 4638 – 4663.
71. Venna S.R., Carreon M.A. Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation // *Chemical Engineering Science*. 2015. Vol. 124. p. 3 – 19.
72. Vinh-Thang H., Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A Review // *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113. p. 4980 – 5028.
73. Luis P., Van Gerven T., Van der Bruggen B. Recent developments in membrane-based technologies for CO<sub>2</sub> capture // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. Vol. 38. p. 419 – 448.
74. Hussain A., Farrukh S., Minhas F.T. Two-stage membrane system for post-combustion CO<sub>2</sub> capture application // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29. p. 6664 – 6669.
75. He X., Hägg M.-B. Membranes for Environmentally Friendly Energy Processes // *Membranes*. 2012. Vol. 2. p. 706 – 726.
76. Dai Z., Noble R.D., Gin D.L., Zhang X., Deng L. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation // *Journal of Membrane Science*. 2016. Vol. 497. p. 1 – 20.
77. Baker R.W. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002. Vol. 41, No. 6. p. 1393 – 1411.
78. Brinkmann T., Pohlmann J., Bram M., Zhao L., Tota A., Jordan Escalona N., de Graaff M., Stolten D. Investigating the influence of the pressure distribution in a membrane module on the cascaded membrane system for post-combustion capture // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015. Vol. 39. p. 194 – 204.

79. Hussain A., Hägg M.-B. A feasibility study of CO<sub>2</sub> capture from flue gas by a facilitated transport membrane // *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 359. p. 140 – 148.
80. Hägg M.-B., Lindbråthen A. CO<sub>2</sub> Capture from Natural Gas Fired Power Plants by Using Membrane Technology // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44. p. 7668 – 7675.
81. Tessendorf S., Gani R., Michelsen M.L. Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems // *Chemical Engineering Science*. 1999. Vol. 54. p. 943 – 955.
82. Fárková J. The pressure drop in membrane module with spacers // *Journal of Membrane Science*. 1991. Vol. 64. p. 103 – 111.
83. Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L., Stolten D. A parametric study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture // *Journal of Membrane Science*. 2008. Vol. 325. p. 284 – 294.
84. Zhao L., Riensche E., Weber M., Stolten D. Cascaded membrane processes for post-combustion CO<sub>2</sub> capture // *Chemical Engineering & Technology*. 2012. Vol. 35. p. 489 – 496.
85. Anselmi H., Mirgaux O., Bounaceur R., Patisson F. Simulation of post-combustion CO<sub>2</sub> capture, a comparison among absorption, adsorption and membranes // *Chemical Engineering & Technology*. 2019. Vol. 42. p. 797 – 804.
86. Bounaceur R., Berger E., Pfister M., Ramirez Santos A.A., Favre E. Rigorous variable permeability modelling and process simulation for the design of polymeric membrane gas separation units: MEMSIC simulation tool // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 523. p. 77 – 91.
87. Lin H., Freeman B.D. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide) // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 239. p. 105 – 117.
88. Pfister M., Belaissaoui B., Favre E. Membrane gas separation processes from wet postcombustion flue gases for carbon capture and use: A critical reassessment // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. p. 591 – 602.
89. Zhao L., Riensche E., Blum L., Stolten D. Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses // *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 359. p. 160 – 172.
90. Car A., Stropnik C., Yave W., Peinemann K.V. Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 62. p. 110 – 117.
91. Zhao L., Menzer R., Riensche E., Blum L., Stolten D. Concepts and investment cost analyses of multi-stage membrane systems used in post-combustion processes // *Energy Procedia*. 2009. Vol. 1, No. 1. p. 269 – 278.

92. Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes // *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 359. p. 126 – 139.
93. Van Der Sluijs J.P., Hendriks C.A., Blok K. Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases // *Energy Conversion and Management*. 1992. Vol. 33. p. 429 – 436.
94. Favre E. Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption? // *Journal of Membrane Science*. 2007. Vol. 294. p. 50 – 59.
95. Bhide B.D., Stern S.A. Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions // *Journal of Membrane Science*. 1993. Vol. 81. p. 209 – 237.
96. Yang D., Wang Z., Wang J., Wang S. Parametric study of the membrane process for carbon dioxide removal from natural gas // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48. p. 9013 – 9022.
97. Baker R.W. *Membrane Technology and Applications*.: John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. 2004. 543 p.
98. Pan C.Y. Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane // *AIChE Journal*. 1986. Vol. 32. p. 2020 – 2027.
99. Narinsky A.G. Applicability conditions of idealized flow models for gas separation by asymmetric membrane // *Journal of Membrane Science*. 1991. Vol. 55. p. 333 – 342.
100. Baker R.W., Lokhandwala K. Natural Gas Processing with Membranes: An Overview // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47, No. 7. p. 2109-2121.
101. Membrane process and apparatus for removing vapors from gas streams: pat. US5071451A; заявл. 28.12.1990; опубл. 10.12.1991.
102. Scholes C.A., Kanehashi S., Stevens G.W., Kentish S.E. Water permeability and competitive permeation with CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in perfluorinated polymeric membranes // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 147. p. 203–209.
103. Song S., Gao F., Zhang Y., Li X., Zhou M., Wang B., Zhou R. Preparation of SSZ-13 membranes with enhanced fluxes using asymmetric alumina supports for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. p. 946–954.
104. Zhao S., Feron P.H.M., Deng L., Favre E., Chabanon EYan., S., Hou J., Chen V., Qi H. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments // *Journal of Membrane Science*. 2016. Vol. 511. p. 180–206.
105. Cao X., Lee H.S., Feng X. Extraction of dissolved methane from aqueous solutions by membranes: Modelling and parametric studies // *Journal of Membrane Science*. 2020. Vol. 596 117594.

106. Process for the dehydration of a gas: pat. US5641337A; заявл. 8.12.1995; опубл. 24.06.1997.
107. Laguntsov N.I., Kurchatov I.M., Karaseva M.D., Solomahin V.I. On the use of membrane technology for helium extraction from high-pressure natural gas // *Petroleum Chemistry*. 2014. Vol. 54. p. 673–679.
108. ГОСТ Р 53521-2009 Переработка природного газа. Термины и определения.
109. Laguntsov N.I., Kurchatov I.M., Karaseva M.D., Solomakhin V.I., Churkin P.A. Influence of membrane selectivity on helium recovery from natural gas // *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56. p. 344–348.
110. Lokhandwala K.A., Pinnau I., He Z., Amo K.D., DaCosta A.R., Wijmans J.G., Baker R.W. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment // *Journal of Membrane Science*. 2010. Vol. 346, No. 2. p. 270–279.
111. Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes // *Journal of Membrane Science*. 1991. Vol. 62, No. 2. p. 165–185.
112. Hwang S.-T., Ghalchi S. Methane separation by a continuous membrane column // *Journal of Membrane Science*. 1982. Vol. 11, No. 2. p. 187–198.
113. Hatch L.F., Matar S. *From Hydrocarbons to Petrochemicals*: Gulf Publishing Company. 1981. 220 p.
114. D'Aquino R., Ondrey G. Refiners get cracking on petrochemicals // *Chemical Engineering*. 1999. Vol. 106, No. 5, p. 30-32.
115. Belfort G. *Membrane Processes in Biotechnology: An Introduction* // *Membrane Processes in Separation and Purification*. 1994. Vol. 272. p. 3–7.
116. Eldridge R.B. Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32, No. 10. p. 2208–2212.
117. Yuan B., Sun H., Wang T., Xu Y., Li P., Kong Y., Niu Q.J. Propylene/propane permeation properties of ethyl cellulose (EC) mixed matrix membranes fabricated by incorporation of nanoporous graphene nanosheets // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. 28509.
118. Sridhar S., Khan A.A. Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethylcellulose membrane // *Journal of Membrane Science*. 1999. Vol. 159, No. 1-2. p. 209–219.
119. Lee K.R., Hwang S.T. Separation of propylene and propane by polyimide hollow-fiber membrane module // *Journal of Membrane Science*. 1992. Vol. 73, No. 1. p. 37–45.
120. McCandless F.P., Herbst S. Counter-current recycle membrane cascades for the separation of the boron isotopes in BF<sub>3</sub> // *Journal of Membrane Science*. 1990. Vol. 54, No. 3. p. 307–319.

121. Barrer R.M., Rideal E.K. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1939. Vol. 35. p. 628 – 643.
122. Daynes H.A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1920. Vol. 97, No. 685. p. 286–307.
123. Class P. *Polymer Data Handbook 2nd Edition*.: Oxford University Press. 1999. 1264 p.
124. Merkel T. Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures // *Journal of Membrane Science*. 2001. Vol. 191, No. 1-2. p. 85–94.
125. Tsuru T., Hwang S.-T., Permeators and continuous membrane columns with retentate recycle // *Journal of Membrane Science*. 1995. Vol. 98, No. 1-2. p. 57–67.
126. Rautenbach R., Albrecht R. *Membrane Processes*.: John Wiley & Sons, UK. 1989. 459 p.
127. ГОСТ 8050-85 Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия
128. Hao P., Wijmans J.G., Knief J., Baker R.W. Gas/gas membrane contactors - An emerging membrane unit operation // *Journal of Membrane Science*. 2014. Vol. 462. p. 131–138.
129. Knief, J., Baker, R., Casillas, C., Chan, K., Huang, I., Merkel, T., Nguen, V., Sun, Z., Wang, X. Small Pilot Test Results from a Polaris Membrane 1 MWe CO<sub>2</sub> Capture System (Melbourne, 2018): *Proceedings of the 14th Greenhouse Gas Control Technologies Conference*. p. 1–10.