

На правах рукописи

КУДИНОВ АНТОН НИКОЛАЕВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНО-СЕЛЕКТИВНЫЙ МАССОПЕРЕНОС В
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАННО-СОРБЦИОННЫХ
ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

**Специальность 01.04.14 – Теплофизика
и теоретическая теплотехника**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Автор:



Москва 2015

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
доцент Лагунцов Н.И., НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Фомкин А.А., зав. лабораторией
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук» (ИФХЭ РАН), г. Москва

доктор технических наук, профессор Мухин В.М.,
начальник лаборатории ОАО «ЭНПО
«НЕОРГАНИКА», г. Электросталь, МО

Ведущая организация: НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

Защита состоится «28» октября 2015 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское ш., 31, тел.(499)3248498

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.
Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В современном мире широкое применение находят различные системы газоразделения. Достижения последних лет в области газоразделения связаны с проблемами повышения энергоэффективности разделительных процессов. В настоящее время для разделения газовых смесей используют в основном мембранные или сорбционные методы (метод короткоциклового адсорбции – КЦА или PSA от английского “Pressure Swing Adsorption”).

Каждый из методов обладает преимуществами, которые можно выгодно использовать при объединении этих методов в единую (гибридную) систему газоразделения. При этом возможно оптимальное сочетание преимуществ мембранного метода разделения (простота реализации, высокая степень извлечения) и адсорбционного (высокая степень обогащения).

Поэтому особым вниманием в последнее время пользуются гибридные мембранно-сорбционные методы разделения газовых смесей. Использование гибридных схем позволяет, с одной стороны, в полной мере использовать преимущества того и другого разделительных процессов, а с другой стороны, компенсировать их недостатки. Кроме того, гибридные мембранно-сорбционные системы могут быть использованы для уменьшения воздействия на окружающую среду и затрат на производственные процессы.

Нерешенной задачей в теории построения гибридных систем разделения газовых смесей остается вопрос описания закономерностей молекулярно-селективного массопереноса и поиска оптимальной схемы для получения обогащенных компонентов газовой смеси, которая должна обеспечить устойчивость процесса и минимальные энергозатраты при заданных значениях производительности и степени извлечения конечного продукта газовой смеси. Это определяет актуальность темы диссертационного исследования.

Цель научного исследования

Целью диссертационной работы явилось определение закономерностей массопереноса и условий эффективной организации процессов газоразделения в гибридных мембранно-сорбционных

системах и на этой основе поиск оптимальных условий селективного массопереноса, которые обеспечивают минимальные энергетические затраты при заданных значениях производительности и степени извлечения конечного продукта газовой смеси.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проанализированы гибридные мембранно-сорбционные системы с позиции общей теории многомодульных разделительных систем с рециркуляционными связями;
- на основе идеализированных моделей адсорбционной и мембранной ступеней разработана модель и методика расчета молекулярно-селективных массообменных процессов гибридной системы газоразделения;
- определены основные закономерности селективных массообменных процессов в гибридных рециркуляционных мембранно-сорбционных системах;
- на основе найденных закономерностей селективного массопереноса разработаны новые технические решения реализации эффективного процесса разделения.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- Разработана физическая модель массопереноса в гибридной мембранно-сорбционной системе, учитывающая обратные связи за счет рециклов.
- Установлены закономерности селективного массопереноса в гибридной рециркуляционной мембранно-сорбционной системе.
- Предложена новая гибридная рециркуляционная одноконтурная мембранно-сорбционная система с использованием газового эжектора, обеспечивающая заданную степень обогащения потока продукта при минимальных энергетических затратах.

Практическая ценность результатов исследования

Результаты работы позволяют выполнить оптимизацию энергетических показателей гибридной газоразделительной системы.

Предложенная гибридная система газоразделения может использоваться при разработке различных систем получения обогащенных газовых смесей, основанных на применении мембранных и адсорбционных технологий.

На основе анализа установленных закономерностей предложены новые технические решения организации стационарных процессов в гибридных рециркуляционных мембранно-сорбционных системах.

Анализ результатов моделирования молекулярно-селективного массопереноса в гибридной мембранно-сорбционной системе позволяет сделать вывод о возможности реализации подобных схем на практике для нужд специальных служб, МЧС, медицинских и экологических служб для обеспечения локальной дыхательной атмосферой заданного состава, оптимальной для жизнедеятельности человека.

Основные положения выносимые на защиту

1. Разработанная модель молекулярно-селективного процесса газоразделения в гибридной системе.
2. Выявленные закономерности молекулярно-селективного массопереноса в гибридной мембранно-сорбционной системе.
3. Разработанная новая гибридная одноконтурная мембранно-сорбционная система с применением газового эжектора.

Достоверность результатов

Достоверность и обоснованность научных результатов и выводов диссертации следует из корректности постановки задач, экспериментальной проверки применяемых приближений, сравнения с результатами других исследователей и их совпадении в частных случаях, а также на широкой апробации результатов работы.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих международных и российских конференциях: 3-й и 4-й Международные форумы по нанотехнологиям «RUSNANOTECH» (Москва, 2010 и 2011 гг.); Всероссийские научные

конференции с международным участием «МЕМБРАНЫ-2010» (Москва, 2010 г.) и «МЕМБРАНЫ-2013»; (Владимир, 2013 г.); XIV, XV и XVI Международные телекоммуникационные конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и наука» (Москва, 2010, 2012 и 2013 гг.); I, II и III Всероссийские научно-практические конференции с международным участием «БЕЗОПАСНОСТЬ» (Уфа, 2011, 2012 и 2013 гг.); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); VIII-й Международная научно-техническая конференция Экология-2011 (Уфа, 2011 г.); VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных работах, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых журналах из перечня ВАК. Получены 2 патента на полезную модель.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы, содержит 104 страницы машинописного текста, 25 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 101 наименования.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования закономерностей массопереноса и условий эффективной организации процессов газоразделения в гибридных мембранно-сорбционных системах.

В первой главе приведен обзор литературы по процессам разделения газовых смесей, дан анализ процессов разделения газовых смесей мембранным методом и методом короткоциклового адсорбции (КЦА), рассмотрены их особенности. Описаны основные параметры мембранных и адсорбционных систем, влияющих на эффективность

процесса разделения. Показано, что для построения модели молекулярно-селективного процесса разделения при одновременном использовании мембранного и адсорбционного процессов необходимо определение изотерм адсорбции и физических параметров ступеней гибридной мембранно-сорбционной системы, влияющих на процесс газоразделения, анализ вклада физических явлений, происходящих на каждой стадии процесса газоразделения.

К недостаткам сорбционного метода газоразделения, основанного на избирательном поглощении того или иного компонента газовой смеси адсорбентами, следует отнести низкую степень извлечения ценного компонента газовой смеси и, как следствие, высокие энергетические затраты. Кроме того, существует проблема получения чистых, не загрязненных примесями, потоков продукта газовых смесей для использования, к примеру, в медицине. В традиционном процессе короткоциклового адсорбции в качестве адсорбента обычно используют углеродные молекулярные сита (например, угли) и гранулированные цеолиты, при этом вследствие истирания гранул продуктовый поток, как правило, загрязнен наночастицами.

Мембранные методы, основанные на преимущественной проницаемости одного из компонентов газовой смеси через мембрану, являются альтернативным вариантом для разделения газовых смесей. По сравнению с системами, работающими по методу КЦА, мембранные системы, состоящие из комбинации мембранных элементов, обладают большой гибкостью в работе, имеют компактную модульную конструкцию и просты в обслуживании. Недостатком мембранных систем для разделения воздуха является трудность получения высокого содержания целевого компонента при использовании одноступенчатых схем, либо высокие затраты электроэнергии и необходимость применения специального компрессорного оборудования при использовании рециркуляционных систем, что связано с недостаточно высокой селективностью мембран.

Особую важность имеет проблема определения оптимальных условий гибридного процесса газоразделения, решение которой возможно лишь на основе анализа физических закономерностей массопереноса в ступенях гибридных мембранно-сорбционных системах с учетом взаимосвязей этих ступеней, которые могут быть организованы, например, в виде рециклов. В настоящее время нельзя считать полностью

решенной задаче моделирования массопереноса в гибридных рециркуляционных системах, так как не изучено влияние основных физических процессов на разделительные характеристики гибридных систем.

Это приводит к тому, что в настоящее время потенциал гибридных процессов разделения в промышленных масштабах не полностью используется из-за отсутствия общей методологии организации и оптимизации процесса массопереноса. В связи с этим, теоретические и экспериментальные исследования селективного массопереноса в гибридных физических системах представляет как теоретический, так и практический интерес.

На основе анализа литературных данных в заключительном параграфе главы сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Во второй главе с позиции общей теории многомодульных разделительных систем с рециркуляционными связями рассмотрены основные подходы к построению новых гибридных систем, состоящих из ступеней в виде мембранных и сорбционных блоков, объединенных рециркуляционными связями. Использование гибридных систем позволяет с одной стороны в полной мере использовать преимущества того и другого разделительных процессов, а с другой стороны – компенсировать их недостатки. Исходя из установленных принципов построения оптимальных разделительных систем, проанализирована эффективность представленных мембранно-сорбционных систем. Установлено, что энергоэффективность процесса можно повысить за счет перехода к многоступенчатым рециркуляционным системам, имеющим ограниченное число контуров рециркуляции (один или два).

Близость многоступенчатых рециркуляционных систем без смещения к оптимальным по энергозатратам вариантам определяется тем, что разделительная способность системы в этом случае есть сумма разделительных способностей ступеней, а потери разделительной способности за счет смещения в узлах соединения потоков отсутствуют. Таким образом, многомодульные разделительные системы с рециркуляционными связями, состоящие из последовательно соединенных ступеней, в которых выполняются условия несмещения в

узлах соединения потоков (противоточные идеальные каскады) являются, как правило, близкими к оптимальным. Поскольку теория справедлива для произвольных функций обогащения, построение таких систем является возможным и для произвольной комбинации мембранных и КЦА ступеней. Однако такой способ построения разделительной системы обладает существенным недостатком, а именно – необходимостью использования большого числа разделительных ступеней и компрессоров, из которых состоят разделительные ступени, что не всегда удобно.

Достигнуть требуемого обогащения в разделительной системе можно с помощью использования одноконтурных рециркуляционных систем, которые бывают одномодульными либо многомодульными. В таких системах, независимо от количества ступеней, общим является наличие только одного циркуляционного контура, в котором рециркуляционный поток смешивается с потоком питания.

Одноконтурные рециркуляционные системы, как правило, проигрывают системам без смешения как по объему оборудования (например, общая площадь мембран), так и по энергозатратам. При этом количество единиц оборудования (количество компрессоров и ступеней) в них может быть существенно меньше, чем в противоточных каскадных системах. Вследствие этого одноконтурные рециркуляционные системы практически могут быть более выгодными, несмотря на наличие термодинамических потерь на смешения.

На основе вышеприведенного установлено, что с точки зрения экономии энергозатрат представляют интерес одноконтурные мембранно-сорбционные системы, состоящие из мембранного модуля и модуля КЦА, массообмен в которых имеет обратные связи за счет рециркуляционного контура. Введение мембранного модуля позволяет отказаться от подмешивания продуктового потока в сорбционном модуле и тем самым перейти от одномодульной системы к двухмодульной, что должно быть выгодным за счет уменьшения термодинамических потерь на смешение.

Предложена новая гибридная рециркуляционная одноконтурная мембранно-сорбционная система без сжатия рециркуляционного потока. В этой системе мембранный и сорбционный блоки соединены оптимальным образом, что дает экономию на сжатии рециркуляционных потоков, поскольку сжимается только поток питания. Тем самым,

появляется возможность обеспечивать высокую концентрацию и степень извлечения целевых компонентов в потоке продукта при относительно малых энергетических затратах.

В третьей главе представлены результаты изучения массообмена в ступенях гибридной мембранно-сорбционной системы. Рассмотрена одна из важнейших проблем газоразделения – получение газовой смеси, обогащенной кислородом. Предложено новое семейство гибридных систем, особенность которых заключается в том, что стадия заполнения адсорберов может осуществляться комбинированным способом в несколько стадий с использованием рециркуляционных потоков. Разработана физическая модель процесса разделения в гибридных мембранно-сорбционных системах. Сформулированы основные предположения и допущения модели, важной особенностью которой является пренебрежение эффектами, не оказывающими принципиального влияния на процесс разделения. В рамках модели линейной сорбции предполагалось, что: изотермы носят линейный характер; кинетические процессы адсорбции и десорбции проходят достаточно быстро; адсорбция протекает с образованием «острого» стационарного фронта; все стадии процесса, кроме стадии адсорбции и вытеснения, проходят равновесно; процесс изотермический; течение газа в адсорбере одномерно, продольный перепад давлений мал.

Первоначально исследовались различные варианты процесса разделения в одиночной двухадсорберной ступени КЦА гибридной мембранно-сорбционной системы, в которой стадия заполнения осуществляется в отличие от известных вариантов процесса не потоками питания и продукта, а потоком непроникшей через мембрану фракции (рис. 1).

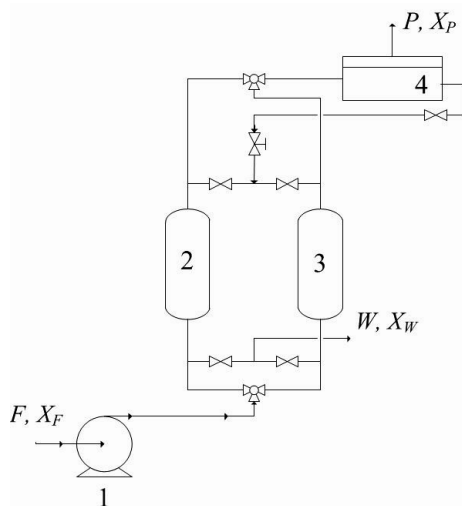


Рис. 1. Схема гибридной системы с рециклом без сжатия:
 1 – воздушный компрессор; 2, 3 – адсорберы; 4 – мембранный модуль.

Для сорбционной ступени считалось, что процесс состоит из следующих последовательных стадий. В начальный момент времени происходит стадия десорбции адсорбера до давления p_{des} , после чего осуществляется стадия первоначального заполнения потоком продукта с этой ступени до промежуточного давления p_{int} (в гибридной схеме первоначальное заполнение осуществляется потоком непроникающей через мембрану фракцией). Далее происходит дозаполнение потоком питания до давления p_{ads} , затем протекает стадия адсорбции с последующим вытеснением потоком питания продуктового газа из адсорбера при давлении p_{ads} . Далее процесс повторяется.

В случае использования одиночной двухадсорберной ступени КЦА адсорбер обычно заполняют частью потока отбора с другого адсорбера. В гибридных мембранно-сорбционных системах оптимальные варианты проведения стадии заполнения адсорбера зависят от конкретной схемы соединения ступеней. Следовательно, возможны различные варианты проведения стадии заполнения адсорбера.

Существенно то, что процесс разделения в сорбционной ступени является нестационарным, в то время как в мембранной ступени проходит стационарный процесс. Таким образом, важной задачей являлось согласование процессов в ступенях гибридной системы.

Согласование этих процессов осуществляется за счет того, что в сорбционной ступени при сохранении общей нестационарности поток отбора продукта во времени слабо меняется по составу и величине. Это достигается за счет того, что продолжительность стадии вытеснения равна продолжительности всех остальных стадий. Кроме того, стадия вытеснения проводится при малых перепадах давлений, в результате чего адсорбция протекает с образованием «острого» стационарного фронта, что позволяет стабилизировать состав потока продукта.

Как правило, адсорбция газов на микропористых адсорбентах описывается в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) с использованием уравнения Астахова-Дубинина. Различают шесть основных типов изотерм адсорбции, каждая из которых имеет линейный участок. Были проведены экспериментальные исследования, в результате которых было показано, что для рабочих давлений вплоть до 8 атмосфер изотермы кислорода и азота практически линейны, а временем установления стационарного состояния можно пренебречь, т.е. кинетические процессы адсорбции и десорбции проходят достаточно быстро. Результаты проведенных исследований дали возможность предположить, что изотермы адсорбции имеют вид, близкий к линейным, поэтому допущено использование линеаризованных изотерм, которые описываются уравнением Генри. Другими словами, отсутствуют нелинейные эффекты, связанные с объемной сорбцией. Предполагалось, что компоненты сорбируются независимо друг от друга с вероятностью, пропорциональной константам Генри. Пренебрегалось изменением температуры в процессе сорбции, т.е. процесс считался изотермическим. При этих предположениях газосодержание Γ_i адсорбера объема V определяется формулой:

$$\Gamma_i = k_i c_i V, \quad (1)$$

где $k_i = \varepsilon + \sigma_i(1 - \varepsilon)$, ε – пористость сорбента, σ_i – константа Генри i -го компонента; $c_i = \frac{x_i p}{RT}$, x_i – мольно-долевая концентрация i -го компонента, p – текущее значение давления в адсорбере, R – газовая постоянная, T – температура процесса.

При рассмотрении стадии вытеснения газовой смеси из адсорбера предполагалось, что адсорбция протекает с образованием «острого»

стационарного фронта, т.е. его протяженностью можно пренебречь, течение газа в адсорбере одномерно, а продольный перепад давлений мал.

Указанные предположения можно удовлетворить выбором параметров процесса и конструкции адсорбера.

В результате проведенных численных исследований были изучены зависимости внешних потоков ступени КЦА и концентрации кислорода в них от давления десорбции p_{des} для различных давлений после стадии адсорбции и первоначального заполнения (p_{ads} и p_{int}). Показано, что с уменьшением значения p_{des} значительно растет обогащение по кислороду x_{P1}^{psa} и падает его содержание в сбросном потоке x_{W1}^{psa} . Показано, что поток продукта, обогащенный кислородом Y_{Gpsa} , увеличивается с ростом p_{ads} , но не зависит от p_{des} .

Были исследованы характеристики ступени КЦА в зависимости от давления p_{int} для различных значений p_{des} при $p_{ads}=6 \cdot 10^5$ Па. Показано, что сбросной поток Y_{Wpsa} и концентрация кислорода в нем x_{W1}^{psa} зависят только от значений p_{ads} , p_{des} и состава потока питания, но не зависят от давления p_{int} , т.е. от заполнения адсорбера.

Рост значений x_{P1}^{psa} при увеличении p_{int} объясняется увеличением доли заполнения адсорбера потоком продукта. При этом поток продукта Y_{Gpsa} не зависит ни от p_{des} , ни от p_{int} . Отметим, что эффект разделения не зависит от порядка заполнения адсорбера потоками продукта и питания.

Совокупность отмеченных закономерностей массопереноса приводит к выводу о том, что концентрация продукта определяется только величинами потоков, входящего в систему и выходящих из нее. Действительно, при заданных давлениях p_{ads} и p_{des} величина потока продукта, выходящего из системы, однозначно определяется долей его возврата на заполнение адсорбера. Из шести параметров, определяющих внешние условия работы системы, четыре (Y_{Wpsa} , Y_{Gpsa} , x_{W1}^{psa} , x_{Fi}^{psa}) известны, а остальные два (Y_{Fpsa} и x_{Pi}^{psa}) определяются из уравнений баланса.

Найденные закономерности массопереноса в ступени КЦА приводят к необычным на первый взгляд свойствам гибридной системы. В частности, гибридная система с заполнением адсорберов потоком непроникшей через мембрану фракции полностью идентична по значениям параметров внешних условий с одиночной ступенью КЦА с комбинированным заполнением адсорберов потоками продукта и

питания, которая имеет ту же величину потока продукта. Другими словами, составы потоков, выходящих из гибридной системы, не зависят от селективности мембраны и перепада давления на ней, а зависят только от величины коэффициента деления потока θ мембранной ступени и полностью совпадают с составами потоков, выходящих из одиночной ступени КЦА с такими же выходными потоками.

Из анализа результатов численных исследований следует, что независимо от параметров мембранной ступени при одних и тех же значениях относительного отбора значения концентрации кислорода в потоке продукта равны значениям концентрации в одиночной ступени КЦА. Также соответственно равны все входящие и выходящие потоки и их составы, как в гибридной системе, так и в одиночной ступени КЦА. Отметим также, что от параметров мембранной ступени (селективность мембраны и перепад давления на ней) зависят лишь значения давления первоначального заполнения p_{int} непроникушем через мембрану потоком и составы потоков, входящего на мембранную ступень x_{r1}^m , и выходящего из нее непроникущего потока x_{w1}^m . Величины же потоков в мембранной ступени (Y_{Fm} , Y_{Pm} , Y_{Wm}), концентрация продукта x_{r1}^m , коэффициент деления потока θ , зависят лишь от значения относительного отбора.

Установлено, что гибридные системы, построенные по принципу возврата потока непроникушей через мембрану фракции для заполнения адсорберов, не могут быть использованы для увеличения концентрации ценного компонента или для снижения энергозатрат при заданной концентрации продукта. В то же время наличие мембранной ступени с использованием непористых мембран позволяет решить ряд других задач без потери производительности системы, в частности, проблему полной очистки потока продукта от аэрозолей и продуктов истирания сорбентов.

В четвертой главе изучены разделительные характеристики гибридных систем при эжекторном смешении рециркуляционного потока и потока питания на выходе единого компрессора. Показано, что способом обеспечения минимальных энергетических затрат при заданной степени обогащения в гибридной системе является изменение состава потока смеси, подаваемой в адсорбер на стадии вытеснения.

Для реализации такого молекулярно-селективного процесса предложена гибридная одноконтурная мембранно-сорбционная система с рециркуляционным контуром по типу противоточного каскада с

применением газового эжектора в узле смешения рециркуляционного потока мембранной ступени с потоком питания гибридной системы. Особенностью такой системы является то, что не требуется сжатия рециркуляционного потока, и, соответственно, дополнительных энергетических затрат. Принципиальная схема эжекторной гибридной мембранно-сорбционной системы изображена на рис. 2.

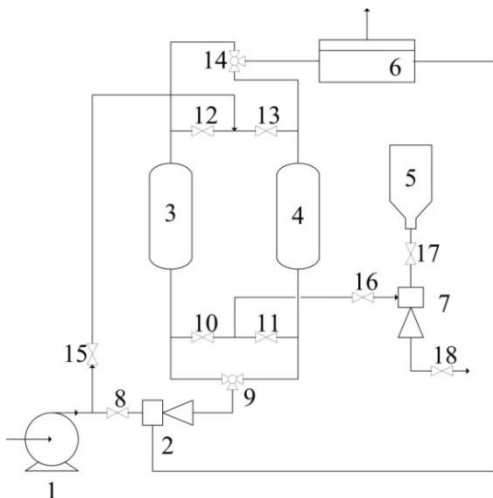


Рис. 2. Принципиальная схема эжекторной гибридной системы: 1 – воздушный компрессор; 2, 7 – эжекторы; 3, 4 – адсорберы; 5 – ресивер; 6 – мембранный модуль; 8–18 – регулируемые клапаны.

Процесс разделения в ступени КЦА содержит стадии десорбции за счет сброса давления, заполнения адсорбера в двух вариантах: потоком с компрессора F_{fill} (тип F) и потоком с выхода эжекционного смесителя G_{fill} (тип G), адсорбция и вытеснение продукта потоком с выхода эжекционного смесителя G_{psa} . Возможность изменения состава потока питания ступени КЦА за счет смешения в эжекторе дает возможность уменьшить энергозатраты на получение продукта требуемой чистоты. Сравнение эффективности предложенной системы проводили с гибридной схемой, в которой стадию заполнения проводили рециркуляционным потоком мембранной ступени (тип R), при одних и тех же концентрациях кислорода в потоке продукта. Параметры адсорберов и адсорбентов в обоих случаях выбирались одинаковыми.

В качестве начальных условий для расчета процесса задаются следующие параметры: объем адсорбера (V), молярные концентрации в потоке питания (c_{Fi}^{psa}), давления после стадии адсорбции и десорбции (p_{ads} , p_{des}). В рамках сделанных предположений процессы, происходящие на каждой стадии, можно описать следующим образом.

Материальный баланс вещества на стадии десорбции имеет вид:

$$k_i c_{Fi}^{psa} V = k_i c_{Wi}^{psa} V + c_{Wi}^{psa} W_{psa}, \quad (2)$$

В левой части уравнения начальное состояние – колонна заполнена смесью питания с давлением p_{ads} . Конечное состояние – после сброса смеси до давления p_{des} во внешний объем. Молярные концентрации c_{Wi}^{psa} кислорода ($i=1$) и азота ($i=2$) в равновесии с внешним объёмом связаны соотношением:

$$\frac{c_{W1}^{psa} + c_{W2}^{psa}}{c_{F1}^{psa} + c_{F2}^{psa}} = \frac{p_{des}}{p_{ads}}, \quad (3)$$

Из уравнений (2)–(3) можно определить концентрации c_{Wi}^{psa} и сбросной поток W_{psa} ступени КЦА. Эти же параметры являются внешними параметрами гибридных схем.

Уравнения, описывающие стадию заполнения, в случае, когда заполнение проводят потоком питания F_{fill} , имеют вид:

$$k_i c_{Wi}^{psa} V + F_{fill} c_{Fi} = k_i c_{Pi}^{psa} V, \quad (4)$$

$$\frac{c_{P1}^{psa} + c_{P2}^{psa}}{c_{W1}^{psa} + c_{W2}^{psa}} = \frac{p_{ads}}{p_{des}}. \quad (5)$$

В случае заполнения адсорберов потоком с выхода эжекционного смесителя G_{fill} , с концентрациями c_{Gi}^{psa} уравнение (4) переписывается следующим образом:

$$k_i c_{Wi}^{psa} V + G_{fill} c_{Gi}^{psa} = k_i c_{Pi}^{psa} V. \quad (6)$$

Из уравнений (4) и (5), либо (5) и (6) определяются величины потоков заполнения F_{fill} (или G_{fill}), а также молярные концентрации c_{Pi}^{psa} в конце стадии заполнения при давлении p_{ads} .

Отметим, что в случае заполнения адсорбера фракцией, непроникшей через мембранный модуль (тип R), стадия заполнения проводится в два этапа. На первом этапе осуществляется первоначальное заполнение до промежуточного давления, а на втором этапе происходит дозаполнение потоком питания системы. Из установленной закономерности транзитивности заполнения следует, что оба этапа можно объединить в одну стадию. Для расчета используются уравнения, аналогичные выражениям (4) и (5).

Стадию вытеснения газа из колонки проводят потоком, поступающим с эжектора G_{psa} при давлении p_{ads} . Из уравнения материального баланса вещества определяются потоки вытеснения питанием (G_{psa}) и продукта (P_{psa}) ступени КЦА:

$$k_i c_{P_i}^{psa} V + G_{psa} c_{F_i}^{psa} = P_{psa} c_{P_i}^{psa} + k_i c_{F_i}^{psa} V, \quad (7)$$

$$c_{P_1}^{psa} + c_{P_2}^{psa} = c_{F_1}^{psa} + c_{F_2}^{psa}. \quad (8)$$

Расчет мембранной ступени осуществлялся в предположении, что в полости высокого давления мембранной ступени пренебрегают вкладом продольной молекулярной диффузии (предположение идеального вытеснения), процесс проникания компонентов через мембрану в текущей точке определяется только значениями концентраций компонентов в этой точке полости высокого давления и величинами давлений в обеих полостях ступени (предположение перпендикулярного оттока). При этом пренебрегают влиянием изменения давления в полости высокого давления, считают течение в полости высокого давления одномерным и изотермичным, а проницаемости компонентов через мембрану постоянными. При этих предположениях расчет сводится к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений относительно парциальных мольных потоков компонентов в полости высокого значения. Граничными условиями в начале интервала интегрирования являются парциальные мольные потоки на входе в ступень, поток непроникшей через мембрану фракции и его состав определяются в результате интегрирования, а поток фракции, проникшей через мембрану, и его состав находятся по уравнениям баланса.

В результате расчета при заданном мольном потоке питания Y_{Fm} и его составе $x_{F_i}^m$ определялись величины мольных потоков непроникшей Y_{wm} и проникшей Y_{pm} через мембрану фракций, а также их

составы x_{Fi}^m и x_{Pi}^m . Из рис. 2 видно, что проникший через мембрану поток является отбором продукта системы в целом, то есть выполняются равенства $Y_{Pm}=Y_P$, $x_{Pi}^m=x_{Pi}$. Пересчет объемных потоков в мольные осуществляется с использованием уравнения состояния идеального газа, а молярных концентраций в мольные доли по формуле $x_j = \frac{c_j}{\sum_{i=1}^N c_i}$.

В случае заполнения смесью питания, мольный поток, поступающий на компрессор Y_F (поток питания системы в целом), определится по формуле:

$$Y_F = Y_{F_{fill}} - Y_{W_m} + Y_{G_{psa}}. \quad (9)$$

В случае заполнения адсорберов потоком с эжектора уравнение (9) переписывается в виде:

$$Y_F = Y_{G_{fill}} - Y_{W_m} + Y_{G_{psa}}. \quad (10)$$

Расчет газового эжектора проводится таким образом, чтобы при заданных начальных параметрах обеспечивалась наиболее эффективная работа узла смешения потоков, а падение давления в узле было мало. Характеристики потока на выходе из камеры смешения рассчитываются из законов сохранения массы, импульса и энергии. Предполагается, что теплопередача через стенки камеры невелика. Кроме того отношение температур торможения смешивающихся потоков равно единице. Погрешность расчета, вызванная различием скоростей смешивающихся потоков, не превышает 3÷5%.

На вход ступени КЦА поступает газовый поток из эжектора при давлении p_{ads} с концентрацией i -го компонента x_{Gi}^{psa} , определяемой из выражений:

$$x_{Gi}^{psa} = \frac{Y_{F_{psa}} x_{Fi} + Y_{W_m} x_{Fi}^m}{Y_{G_{psa}} + Y_{G_{fill}}}, \quad (11)$$

$$Y_{F_{psa}} = Y_F - Y_{F_{fill}}. \quad (12)$$

Поскольку энергопотребление компрессора пропорционально величине сжимаемого потока Y_F , энергоэффективность гибридной

системы с потоком продукта Y_P определяется величиной относительного отбора, которая для всех схем рассчитывается по формуле:

$$\psi = Y_P/Y_F. \quad (13)$$

Расчет предложенной гибридной системы проводился интервально-итерационными методами, которые аналогичны численному интегрированию дифференциальных уравнений баланса с изменяющимися в ходе каждой итерации граничными условиями.

На рис. 3 приведены зависимости относительного отбора от концентрации потока продукта для различных типов гибридных систем. На рисунок нанесена такая же зависимость для одиночной мембранной ступени (кривая 1). Видно, что эффективность мембранной ступени быстро уменьшается по сравнению с гибридными системами.

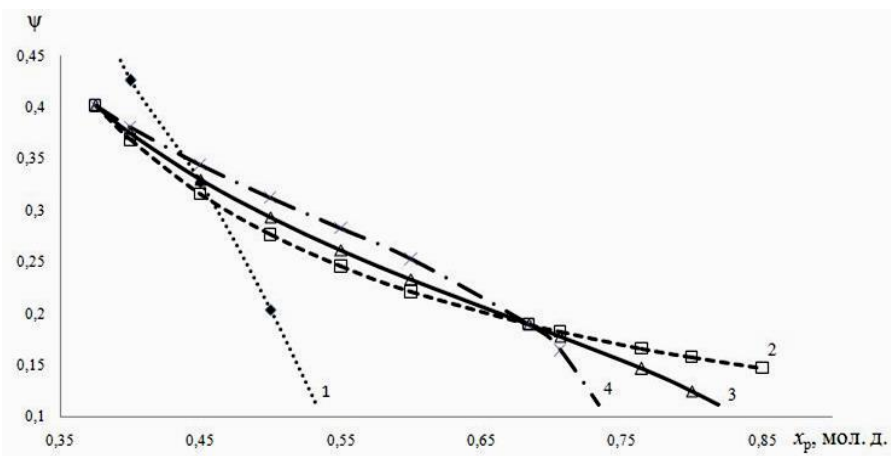


Рис. 3. Зависимости относительного отбора от концентрации потока продукта для различных типов гибридных систем: 1 – тип M (одиночная мембранная ступень); 2 – тип R (заполнение потоком непроникающей фракции мембранной ступени); 3 – тип G (заполнение потоком с выхода эжекционного смесителя); 4 – тип F (заполнение потоком с компрессора).

Кривые для гибридных систем пересекаются в двух точках: левая точка соответствует предельному случаю, когда коэффициент деления потока мембранной ступени стремится к единице, правая точка

пересечения соответствует «гибридному идеальному каскаду», в котором составы смешивающихся потоков равны составу потока питания. Интересно, что в этой точке различные системы обладают равной энергоэффективностью. Слева от точки «гибридного идеального каскада» наибольшей эффективностью обладает система типа F , в которой стадия заполнения осуществляется потоком питающей смеси, а стадия вытеснения – потоком с выхода эжектора. Справа от точки «гибридного идеального каскада» эффективность системы типа F становится наименьшей, а наиболее эффективной является система типа R , в которой стадия заполнения осуществляется фракцией, непроникшей через мембранную ступень. Такое поведение кривых объясняется перераспределением концентраций ценного компонента в потоках заполнения и вытеснения, причем стадия заполнения оказывает гораздо большее значение для энергоэффективности, чем стадия вытеснения. Применение системы типа F в диапазоне между точками пересечения кривых оптимально и позволяет получить выигрыш по энергозатратам около 20%. Правее от точки «гибридного идеального каскада» оптимальной является система типа R . Вместе с тем необходимо отметить, что система типа G намного проще и удобнее для реализации процесса, чем система типа R . Поэтому в случаях, когда энергозатраты не имеют особого значения, можно рекомендовать использовать систему типа G справа от точки «идеального каскада».

Очевидно, что точка соответствующая «идеальному каскаду» играет важную роль при выборе оптимальной гибридной системы. На рис. 4 представлены зависимости концентрации продукта (рис. 4, *a*) и относительного отбора (рис. 4, *б*) гибридных систем от параметров мембранной ступени в точке «идеального каскада». Данные представлены для различных значений параметров мембранной ступени (селективность α , отношение давлений на мембране Pr) при фиксированных параметрах ступени КЦА ($p_{ads}=8 \cdot 10^5$ Па, $p_{des}=10^5$ Па). Изменения параметров «идеального каскада» уменьшаются как при увеличении селективности мембраны, так и отношения давления на мембране.

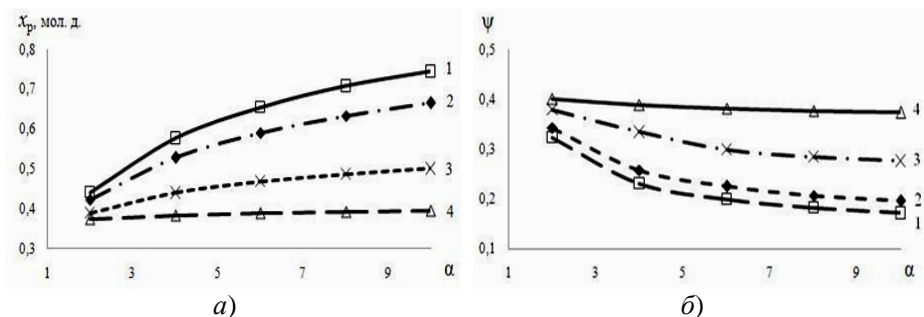


Рис. 4. Зависимости концентрации кислорода в потоке продукта (а) и относительного отбора (б) в гибридном идеальном каскаде от параметров мембранной ступени: 1 – $Pr=0,125$; 2 – $Pr=0,25$; 3 – $Pr=0,5$; 4 – $Pr=0,666$.

На рис. 5 эти же данные представлены для различных значений параметров ступени КЦА (давление десорбции p_{des} , давление адсорбции p_{ads}) при фиксированных параметрах мембранной ступени ($\alpha=7$, $Pr=1/p_{ads}$). Видно, что изменения концентрации продукта (рис. 5, а) и относительного отбора «идеального каскада» (рис. 5, б) в основном происходят при малых значениях p_{ads} . Отметим также слабые изменения исследуемых параметров от давления десорбции.

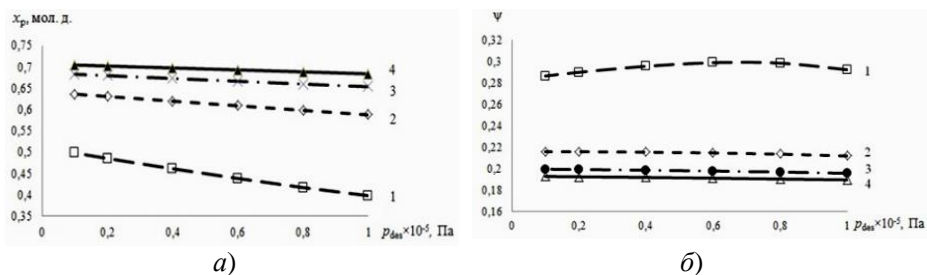


Рис. 5. Зависимости концентрации кислорода в потоке продукта (а) и относительного отбора (б) в гибридном идеальном каскаде от параметров КЦА: $p_{ads} = 2 \cdot 10^5$ (1); $4 \cdot 10^5$ (2); $6 \cdot 10^5$ (3) и $8 \cdot 10^5$ Па (4).

Таким образом, применение гибридных мембранно-сорбционных систем с использованием газового эжектора позволяет обеспечить заданную степень обогащения потока продукта при минимальных

энергетических затратах. При этом возможно получение наилучших индикаторных показателей рабочего цикла гибридной системы.

Установлены области наибольшей энергоэффективности различных гибридных систем. Показано, что эти области разделяются точкой «гибридного идеального каскада», в которой составы смешивающихся потоков равны составу потока питания системы. Проанализированы значения концентрации продукта и относительного отбора «идеального каскада» в зависимости от параметров ступени КЦА и мембранной ступени.

Основные выводы

1. На основе идеализированных моделей адсорбционной и мембранной ступеней разработана модель массообменных процессов гибридной системы газоразделения, которая позволила разработать методику и алгоритм расчета параметров однокомпрессорной гибридной схемы с рециклом, позволяющие рассчитывать стационарный процесс обогащения воздуха кислородом.

2. В ходе численных исследований процесса разделения в ступени КЦА для вариантов заполнения абсорберов питающей смесью и частью потока продукта установлено свойство транзитивности заполнения, когда эффект разделения не зависит от порядка заполнения абсорбера потоками продукта и питания.

3. На основе исследования идеализированных одиночной системы КЦА с комбинированным заполнением абсорберов и гибридной системы с возвратом рециркуляционного потока мембранной ступени на заполнение абсорберов, показано:

- сбросной поток и его состав зависят только от значений давлений на стадии адсорбции и десорбции и состава потока питания, но не зависят от давления на стадии первоначального заполнения;
- поток продукта на выходе сорбционного блока зависит только от состава смеси питания и от рабочего давления в абсорбере после стадии заполнения;
- состав потока продукта при комбинированном заполнении абсорберов не зависит от порядка их заполнения;

- гибридная система с заполнением адсорберов рециркуляционным потоком мембранной ступени полностью идентична по значениям параметров внешних условий с одиночной ступенью КЦА с комбинированным заполнением адсорберов потоками продукта и питания, которая имеет ту же величину потока продукта.

4. Предложена новая принципиальная схема гибридной системы с использованием газового эжектора для разделения газовой смеси, обеспечивающая заданную степень обогащения потока продукта при минимальных энергетических затратах.

5. Проведено исследование гибридного идеального каскада и установлено, что:

- области наибольшей энергоэффективности различных гибридных систем разделяются точкой «гибридного идеального каскада», в которой составы смешивающихся потоков одинаковы;
- в точке, соответствующей «гибридному идеальному каскаду», все рассмотренные системы обладают равной энергоэффективностью.

Основные публикации по теме диссертации

1. Kudinov A., Timofeev D., Laguntsov N. Use of the hybrid recirculation scheme for lower power expenses // Journal of Physics: Conference Series 345 012031, 2012 (Ссылка <http://iopscience.iop.org/1742-6596/345/1/012031/>).
2. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И. Мобильная универсальная гибридная воздухоразделительная установка для создания искусственных атмосфер. Проблемы безопасности и защиты населения и территории от чрезвычайных ситуаций (Безопасность-2011) // В сб.: Научные статьи Всероссийской научно-практической конф. с международным участием, Уфа: ГОУ ВПО УГАТУ – Главное Управление МЧС России по Республике Башкортостан, 2011, т. 1, с. 308–311.
3. Кудинов А.Н. Подходы к созданию энергоэффективных гибридных схем газоразделения // В сб.: Доклады XIV Междунар. телекоммуникационной конф. студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», г. Москва, 2011, с. 154–155.
4. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И. Энергоэффективная гибридизация газоразделительных мембранных и сорбционных технологий // В сб.: Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Том 4. Химические аспекты современной энергетики и

- альтернативные энергоносители. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011, с.75.
5. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И. Адсорбционно – мембранная установка для разделения газовых смесей. Патент на полезную модель № 122907 по заявке № 2012129321 от 12 июля 2012 г., бюл. № 35 от 20.12.2012 г.
 6. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И., Нешименко Ю.П. О возможности повышения энергоэффективности газоразделительных процессов за счет применения гибридных мембранно-сорбционных технологий // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» 2013, № 02/2 (120), с. 68–74.
 7. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И., Курчатов И.М. Закономерности селективного массопереноса в гибридных мембранно-сорбционных системах // В сб.: Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «МЕМБРАНЫ-2013», Владимир, 2013, с. 233–234.
 8. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И., Тимофеев Д.В. Гибридные системы для создания и регулирования дыхательной атмосферы // Проблемы безопасности и защиты населения и территории от чрезвычайных ситуаций (Безопасность-2013) // В сб.: Научные статьи Всероссийской научно-практической конф. с международным участием, Уфа: ГОУ ВПО УГАТУ – Главное Управление МЧС России по Республике Башкорстан, 2013, т. 2, с. 18–20.
 9. Кудинов А.Н., Курчатов И.М., Лагунцов Н.И. Особенности селективного массопереноса в гибридных мембранно-сорбционных системах // Теоретические основы химической технологии, 2014, т. 48, № 4, с. 378–386.
 10. Кудинов А.Н., Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Нешименко Ю.П. О разделительных характеристиках эжекторной мембранно-сорбционной гибридной системы // Теоретические основы химической технологии, 2014, т. 48, № 6, с.685–690.
 11. Кудинов А.Н., Лагунцов Н.И., Курчатов И.М. Эжекторное мембранно-сорбционное устройство для разделения газовых смесей. Патент на полезную модель № 139877 по заявке №2013143693 от 27.09.2013, бюл. №12 от 27.04.2014.