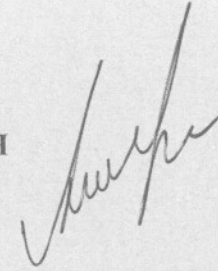


Автореферат
7-88

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ЧУКЛІН ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ



УДК 621.593

**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ І ЗБАГАЧЕННЯ СУМІШЕЙ
НЕОНУ І ГЕЛІЮ НА ОСНОВІ БАРОМЕМБРАННИХ МЕТОДІВ**

Спеціальність:

05.05.14 – «Холодильна, вакуумна та компресорна техніка,
системи кондиціонування»

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дисертація є рукописом

Робота виконана в Інституті холоду, криогенних технологій та екоенергетики імені В.С. Мартиновського Одеської національної академії харчових технологій Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор кафедри криогенної техніки Одеської національної академії харчових технологій
Бондаренко Віталій Леонідович

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, президент Української асоціації виробників технічних газів «УА-СІГМА»
Лавренченко Георгій Константинович

кандидат технічних наук, доцент, заступник директора з наукової роботи Інституту газу Національної академії наук України
Пятничко Олександр Іванович

Захист дисертації відбудеться “ 23 ” лютого 2015 р. в 14⁰⁰ г. в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д41.088.03 при ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 65082, Україна.

“ ” січня 2015 року.

В.І. Мілованов

ІНСТИТУТ ХОЛОДУ
ОНАХТ
Бібліотека

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Постійно зростаючий попит на рідкісні гази та їх суміші, обумовлений потребою технологічних процесів, створює передумови для пошуку нових методів та джерел їх отримання. Сировиною для вилучення рідкісних газів є атмосферне повітря, яке переробляється на повітродільних установках. Варто відзначити, що задача розділення і збагачення сумішей рідкісних газів на сьогоднішній день здебільшого вирішується адсорбційними і випарно-конденсаційними методами. Більшість технологічних схем виділення та збагачення сумішей рідкісних газів використовує рідкий азот як холодоагент. Поява останнім часом криогенних блоків з обмеженою видачою рідкого азоту вимагає розробки нових методів первинного збагачення неонгелієвої суміші та вилучення криптон-ксенонового концентрату. Застосування альтернативних технологій переробки побічних продуктів, що не потребують застосування штучного холоду на температурному рівні рідкого азоту, дозволить істотно збільшити обсяг видобутку неону за рахунок використання побічних продуктів установок низької і середньої потужності.

Одночасно з отриманням неону буде вироблятися значна кількість гелію. На сьогоднішній день головним джерелом гелію є газопереробні комбінати та заводи по виробництву зрідженого природного газу. Україна не має газових родовищ, які містять достатній рівень концентрації гелію. Постійно зростаючий внутрішній та загальносвітовий попит потребує розвитку альтернативних джерел гелію та збільшення обсягів його виробництва. Таку задачу можливо вирішити за рахунок отримання первинного гелієвого концентрату на установках, на яких криогенне забезпечення відсутнє або обмежено.

Виходячи з вищевказаного, тему даної роботи слід вважати актуальною, направленою на розроблення сучасних методів вилучення і збагачення сумішей неону і гелію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалася з урахуванням наступних законодавчих актів: «Основні положення енергетичної стратегії України на період до 2030р.», затверджені Кабінетом Міністрів 15.03.06; Виконання роботи входило в плани НДР ОНАХТ- і ТОВ «Айсблік».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка науково-технологічних основ комбінованих криогенних та баромембранних методів розділення і збагачення сумішей рідкісних газів при їх одержанні з низькопотенційних побічних потоків повітродільних установок та установок зрідження природного газу. Для її реалізації вирішувались наступні наукові завдання:

- Обґрунтування і вибір оптимальної конфігурації мембранного елементу і селективного матеріалу.
- Розробка математичної моделі процесу розділення сумішей рідкісних газів на непористих композитних полімерних мембранах з порожнистих волокон в режимах прямого, протитечі і повного змішування.
- Розробка алгоритму розрахунку двоступеневих процесів розділення багатокомпонентних сумішей, та процесів з рециркуляцією пермеатного потоку.
- Визначення коефіцієнтів проникності гелію, неону, криптону, ксенону, а також їх домішкових компонентів кисню, азоту, метану на мембранах з полісульфону в передбачуваному робочому діапазоні температур і тисків.
- Визначення основних параметрів процесу збагачення побічних потоків ПРУ на поволоконних композитних непористих полімерних мембранах.

– Розробка схемних рішень і енергетичний аналіз застосування баромембранних ступенів у складі криогенних установок отримання та збагачення сумішей неону та гелію.

Об'єктом дослідження даної роботи є побічні потоки повітророзподільних установок та установок зрідження природного газу.

Предмет дослідження – мембранні методи розділення сумішей рідкісних газів.

Методи дослідження – при виконанні наведених задач використовувались методи експериментальних та теоретичних досліджень, зокрема інтегральний експеримент, математичне моделювання, обчислювальні експерименти.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше отримані значення коефіцієнтів проникності для неону, криптону, ксенону на непористих композитних мембранах з полісульфону.

2. Показано, що включення мембран в криогенні системи вилучення та збагачення сумішей неону та гелію дозволяє створити схемні рішення щодо зниження витрат криоагенту.

3. Вперше показано зв'язок між долею вилучення неоногелієвої суміші та концентрацією домішкового азоту на мембранному модулі у прямоточному режимі та в режимі з рециркуляцією пермеатного потоку у діапазоні робочих тисків.

4. Встановлена залежність між долею рециркуляційного потоку R та ступенем вилучення неону та гелію, показано що економічно доцільні режими знаходяться в межах $R < 0,5$.

За результатами проведених досліджень сформульовано два наукових положення:

1. **Ефективні системи збагачення неоногелієвої суміші, що працюють у складі виробництв розділення повітря, можливо створювати без використання криоагенту (рідкого азоту) на базі мембранних установок з рециркуляцією пермеатного потоку.** Таким чином створюються можливості для значної оптимізації криогенних ступенів технологічного процесу завдяки зниженню концентрації домішкових компонентів.

2. **В комбінованих мембрано-криогенних процесах максимальна ефективність мембранного ступеню досягається при поділі сумішей, компоненти яких мають значну різницю в температурах кипіння та за наявності в технологічному процесі достатнього перепаду тиску.** Це, в свою чергу, створює передумови для подальшого удосконалення систем вилучення неону та гелію.

Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів забезпечується використанням сучасних високоякісних експериментальних стендів, вимірювальних приладів та підтверджується збігом експериментальних даних та даних отриманих за допомогою математичних моделей із величинами, приведеними в літературних джерелах.

Наукове значення мають наступні результати:

– Розроблені загальні принципи збагачення неоногелієвої суміші на полімерних непористих мембранах та схемні рішення щодо вилучення гелієвого концентрату на установках зрідження газу малої потужності.

– Отриманні характеристики коефіцієнтів проникності для Ne, He та N₂ у діапазоні робочих температур і тисків на мембрані із полісульфону, що, в свою чергу, дозволяє визначити області раціонального використання баромембранних методів щодо удосконалення існуючих технологічних процесів.

Практичне значення отриманих результатів

– Створені схемні рішення, що дозволяють отримувати суміші гелію та неону при обмеженому криогенному забезпеченні.

– Запропонована методика розрахунку процесу розділення багатокомпонентних сумішей рідкісних газів на полімерних мембранах.

– Результати роботи мають практичний інтерес для виробників технічних та інертних газів. Вони дозволяють розширити число сировинних джерел. Реалізація роботи сприятиме зміцненню експортного потенціалу України, що забезпечує від 30 до 60% світового об'єму виробництва рідкісних газів.

– Результати дисертаційної роботи у вигляді математичних моделей, програмного забезпечення, експериментальних стендів використані при проектуванні та модернізації комплексу отримання неону на виробничій лінії компанії «Айсблік» (м. Одеса). Промисловий прототип мембранної установки для збагачення неоногелієвої суміші пройшов дворічні випробування на Єнакіївському металургійному комбінаті. Окремі результати дисертації знайшли відображення в лекційних курсах. Розроблений стенд для проведення лабораторних робіт по розділенню газових сумішей.

Особистий внесок здобувача підтверджується підготовленими в співавторстві науковими працями, які відображають результати дисертаційної роботи. Безпосередньо здобувачем, зокрема:

– Вивчені технології розділення та збагачення сумішей неону і гелію, а також гелію і метану методом баромембранної сепарації на непористих полімерних мембранах.

– Розроблена математична модель процесу сепарації багатокомпонентних газових сумішей для випадку значних відмінностей коефіцієнтів проникності.

– Запропонована технологія отримання первинного гелієвого концентрату з побічних потоків установок зрідження природного газу малої продуктивності.

Постановка завдання, вибір методів досліджень і узагальнення отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником доктором технічних наук, професором Бондаренко В.Л. Комплекс експериментів по вивченню баромембранних процесів виконаний з використанням лабораторно-аналітичної бази ТОВ «Айсблік» м. Одеса.

Апробація результатів дисертації. Основні положення, результати і висновки представлялися на 8-й Міжнародній науково-технічній конференції «Сталий розвиток і штучний холод» у 2012 р. (Одеса), на 12-й міжнародній конференції «Cryogenics» 2012 (Дрезден), на XIII міжнародному семінарі «Підвищення ефективності та безпеки виробництв продуктів розділення повітря» у 2012 р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 7 наукових праць. З них 5 – в спеціалізованих виданнях, які відповідають вимогам МОН України і 2 – в матеріалах науково-технічних конференцій.

Обсяг і структура дисертації. Дисертація викладена на 140 сторінках друкованого тексту, включаючи 120 сторінок основного тексту, 49 рисунків і 12 таблиць. Дисертація включає вступ, п'ять розділів з висновками і список літератури, що складається з 155 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета та завдання досліджень, визначені наукова новизна та практична цінність наукових розробок, отриманих в роботі.

У першому розділі проведено аналіз сьогоденного стану ринку технічних та інертних газів, розглянута, зокрема, тенденція щодо можливого скорочення видобутку гелію, головним джерелом якого є природний газ. Постійне зростання загальносвітового попиту потребує розробки методів отримання гелієвого концентрату із сировини із низькою початковою концентрацією гелію, та побічних потоків. Також важливою є розробка некриогенних методів та схемних рішень вилучення гелієвого концентрату, які в свою чергу дозволять розглядати джерела для процесу вилучення гелію, в котрих криогенне забезпечення неможливе.

Наведені основні сучасні методи та схемні рішення вилучення неогелієвого концентрату: конденсаційно-випарний, адсорбційний та мембранний.

Розглянуто сепараційні властивості мембранних матеріалів, що використовуються для розділення газових сумішей. Обгрунтовано вибір для дослідження процесу сепарації та збагачення неогелієвої суміші мембран на основі полісульфону та тетраборомополікарбонату.

Описані сучасні теорії транспорту через непористі полімерні мембрани, зокрема здійснено вираз основного рівняння розділення газової суміші через положення теорії розчинення-дифузії. Показано, що рушійною силою транспорту через непористу полімерну мембрану є різниця хімічних потенціалів компонентів газової суміші.

Другий розділ дисертації присвячено розробці узагальненої методики розрахунку мембранного масопереносу при розділенні суміші рідкісних газів на непористих полімерних мембранах. В залежності від структури матриці, властивостей речовин і

термодинамічних параметрів процесу транспорт компоненту газової суміші через мембрану здійснюється водночас кількома механізмами переносу. Не всі види переносу рівнозначні за своїм вкладом в результуючий потік речовини, тому при обчисленні коефіцієнта проникності необхідно визначити умови, за яких ті чи інші форми руху речовини є домінуючими.

Сукупність факторів, що утворюють механізм переносу, для j -того компоненту суміші може бути виражена у вигляді окремої величини - проникності, що характеризує інтенсивність (швидкість) проходження компоненту через селективний шар.

Коефіцієнт проникності K_j може бути визначений з рівняння:

$$K_j = \sigma_j D_j \quad (1)$$

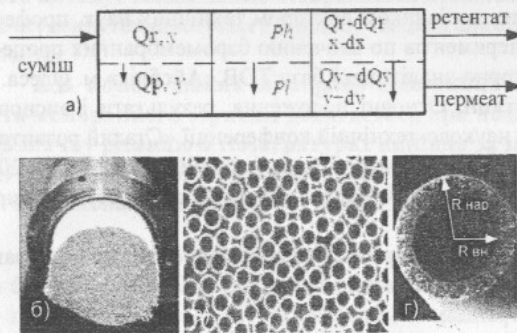


Рис. 1. Схема мембранного модуля (а); наповнення мембранного модуля (б); компоновка волокон до картриджу (в); основні розміри волокна (г)

характеризує інтенсивність (швидкість) проходження компоненту через селективний шар.

У рівнянні (1) σ_j, D_j коефіцієнти розчинності та дифузії газу в мембрані.

Транспорт компоненту j через мембрану площею F описується рівнянням:

$$Q_{pj} = \frac{K_j}{\delta} F (P h x_j - P l y_j) \quad (2)$$

Процес баромембранної сепарації характеризується наступними величинами: $\alpha = K_j / K_{j+1}$ - коефіцієнт селективності, $\varphi = P h / P l$ - відношення тисків у напірному та дренажному каналах, $\theta = Q_{pj} / Q_{r_{max}}$ - величина відбору пермеатного потоку.

Існуючі обчислювальні алгоритми та методики не дозволяють з необхідною точністю прогнозувати характеристики процесу мембранної сепарації багатокомпонентної газової суміші, компоненти якої мають значну різницю у коефіцієнтах проникності, та в режимах із значними величинами відбору пермеатного потоку.

Розроблений алгоритм дозволяє визначити основні параметри процесу поділу багатокомпонентної суміші на полімерній мембрані з порожнистих волокон. Розрахунок процесу баромембранного розділення багатокомпонентної суміші зводиться до вирішення рівнянь масового балансу по перерізах мембрани. У цьому випадку можна провести аналогію із визначенням температурного поля теплообмінного апарату по заданій поверхні.

Основні допущення розрахункової схеми:

1. Процес розділення – стаціонарний.
2. Гідралічний опір в дренажному каналі відсутній.
3. Гідралічний опір в напірному каналі описується рівнянням Хагена-Пуазейля.
4. У розрахунку розглядається продуктивність одного волокна. Продуктивність мембранного модуля отримана шляхом множення отриманого результату на число волокон.
5. Розміри волокон і товщина селективного шару по довжині незмінні.
6. Деформація волокон від дії внутрішнього тиску відсутня.

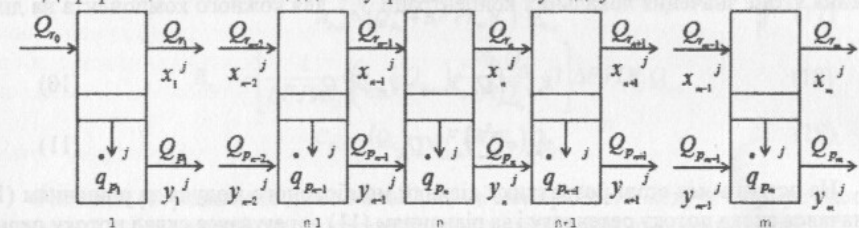


Рис. 2. Мембранний модуль, розрахункова схема (прямоточний режим)

Площа поверхні елементарної ділянки описується виразом:

$$\Delta F = 2\pi R_{\text{вн}} l_{\text{мем}} / m \quad (3)$$

Розхід j -того компоненту в напірному і дренажному каналах визначали з наступних співвідношень:

$$q_{r,j} = x_{n,j} Q_r \quad (4)$$

$$q_{p,j} = y_{n,j} Q_p \quad (5)$$

Кількість j -того компоненту на ділянці n , що проник з напірного в дренажний канал, залежить від селективної характеристики ділянки мембрани та визначається з співвідношення:

$$q_{p,j} = R_j \Delta F (P h_{n-1} x_{n-1,j} - P l y_{n,j}) \quad (6)$$

Для елементарної ділянки мембрани були зроблені допущення:

- Концентрація i -того компонента в потоці пермеата залежить виключно від значень проникності, концентрації компонента на вході в ділянку і тисків в напірному і дренажному каналах.

- Концентрація j -то компонента в ретентаті на ділянці залишається незмінною. Перераховані допущення коректні, коли кількість ділянок розбиття досить велика.

$$y_{n,j} = \frac{R_j \Delta F (Ph_{n-1} x_{n-1,j} - Pl y_{n,j})}{\sum_{j=1}^K R_j \Delta F (Ph_{n-1} x_{n-1,j} - Pl y_{n,j})} \quad (7)$$

Процес рішення рівняння (7) був реалізований ітераційним методом Ньютона. Для початкових наближень задавалися значення концентрацій компонентів в потоці пермеата, розраховані на попередній ділянці. Для ділянки № 1 початковими наближеннями є значення концентрацій компонентів у вихідній суміші. Ітераційні процедури пошуку рішення для 3-х компонентної суміші тривають до виконання наступної умови: $|y_{n,1}[i] - y_{n,1}[i+1]|, |y_{n,2}[i] - y_{n,2}[i+1]|, |y_{n,3}[i] - y_{n,3}[i+1]| < 10^{-5}$, $[i]$ - номер ітерації.

Слідом за розрахунком локальних концентрацій компонентів суміші, за рівнянням (6) визначалися локальні потоки кожного з компонентів $\dot{q}_{p,n,j}$, що проникли з напірного каналу в дренажний через елементарну ділянку мембрани. Далі по рівняннях (8) і (9) розраховувалися повні потоки пермеата і ретентата:

$$Q_p = Q_{p,n} - \sum_{j=1}^K \dot{q}_{p,n,j} \quad (8)$$

$$Q_r = Q_{r,n} + \sum_{j=1}^K \dot{q}_{p,n,j} \quad (9)$$

Вираз (7) формує систему з K рівнянь (K - кількість компонентів), результатом вирішення якої є значення локальних концентрації $y_{n,j}$ для кожного компонента на ділянці.

$$x_{n,j} = \left(Q_{r,n-1} x_{n-1,j} - \dot{q}_{p,n,j} \right) / Q_r \quad (10)$$

$$y_{n,j} = \sum_{j=1}^K \dot{q}_{p,n,j} / Q_p \quad (11)$$

На останньому етапі розрахунку ділянки мембранного модуля за рівнянням (10) визначався склад потоку ретентату і за рівнянням (11) корегувався склад потоку пермеата на виході з ділянки з урахуванням кількості речовини, що проникла під мембрану на попередніх елементарних ділянках.

Втрати тиску в напірному каналі описували рівнянням Хагена-Пуазейля:

$$Ph_{n-1} - Ph_n = \frac{8\mu \Delta l Q_{r,n-1}}{\pi R_m^4} \quad (12)$$

Для врахування впливу напрямку руху потоків усередині мембранного модуля був розроблений розрахунковий алгоритм для випадку протитечії.

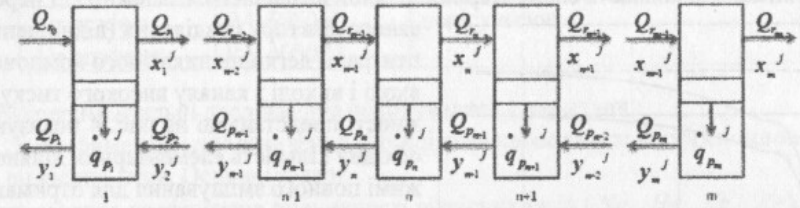


Рис. 3. Мембранний модуль, розрахункова схема (режим протитечії)

Рівняння масового балансу для j -того компонента на ділянці n :

$$q_{r,n-1,j} - q_{r,n,j} + q_{p,n-1,j} - q_{p,n,j} = 0 \quad (13)$$

Витрата j -того компонента на ділянці n , що проник з напірного в дренажний канал, обумовлена селективною характеристикою ділянки мембрани, визначається з наступного співвідношення:

$$\dot{q}_{p,n,j} = q_{r,n-1,j} - q_{r,n,j} \quad (14)$$

Вираз $q_{p,n,j}$ локального розходу компоненту нонпермеату на ділянці n через локальний розхід компоненту $q_{r,n-1,j}$ на попередній ділянці:

$$q_{p,n,j} = \frac{Q_{p,n}}{\Delta F} \left[q_{r,n-1,j} \left(\frac{Ph_n \Delta F R_j}{Q_n} + 1 \right) - q_{r,n-1,j} \right] \quad (15)$$

Об'єднання виразів (15) та (13) дозволяє створити рекурентне рівняння зміни локальних розходів компонентів нонпермеату по довжині волокна

$$A_{n,j} q_{r,n-1,j} + B_{n,j} q_{r,n,j} + C_{n,j} q_{r,n+1,j} = 0 \quad (16)$$

Коефіцієнти $A_{n,j}$, $B_{n,j}$ и $C_{n,j}$:

$$A_{n,j} = (Q_{p,n} + \Delta F Ph_n R_j) \cdot Q_{r,n-1} \quad (17)$$

$$B_{n,j} = - \left[\frac{1}{\Delta F Pl R_j} (Q_{p,n} + Q_{p,n+1}) + \frac{Ph_n Q_{p,n}}{Pl Q_n} + 1 \right] \Delta F Pl R_j Q_{r,n-1} \quad (18)$$

$$C_{n,j} = (Q_{r,n-1} + \Delta F Ph_n R_j) Q_{p,n-1} \quad (19)$$

Рівняння (16) записане для кожної ділянки мембранного модуля формує систему з m рівнянь, які можуть бути представлені у вигляді тридіагональної матриці

Зазначені матриці вирішувалися для кожного компонента методом матричної прогонки. Результатом рішення є розподіл розходів компонентів в напірному каналі. Після чого визначалися повні розходи потоку ретентату, що входять до складу коефіцієнтів рівнянь. Величини p потоку пермеата визначаються з рівняння матеріального балансу на кожній ділянці. На наступному етапі перераховуються коефіцієнти A , B і C , і повторюється процес вирішення тридіагональних матриць до тих пір, доки не буде досягнута задана величина похибки. Початкові наближення необхідні для першого кола інтеграцій, були взяті з результатів розрахунків прямої моделі.

Мінімальна кількість елементарних ділянок визначається залежно від передбачуваного фактору розділення (відношення концентрації легкопроникаючого компоненту на вході і виході з каналу високого тиску). Залежності представлені на рис. 4 показують необхідну кількість елементарних ділянок у режимі повного змішування для отримання фактору розділення еквівалентного одиничному мембранному елементу в режимі витіснення.

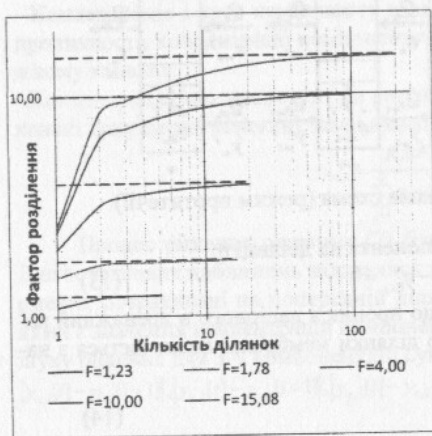


Рис 4. Залежність фактору розділення від кількості елементарних ділянок

Запропонований розрахунковий алгоритм дозволяє передбачати показники процесу баромембранного поділу багатокомпонентних газових сумішей в широких діапазонах режимів роботи з високою точністю. Обчислювальна стійкість зберігається в граничних режимах з повним виходом потоку в пермеатний канал (нескінченна мембранна площа).

Третій розділ дисертації присвячений

експериментальному дослідженню мембранних модулів із полими волокнами. Рішення задачі збагачення сумішей рідких газів на непористих полімерних мембранах вимагає, насамперед, визначення коефіцієнтів проникності для кожного з компонентів.

На сьогоднішній день відсутні обчислювальні методи, що дозволяють з високою точністю визначити коефіцієнт проникності, єдиним достовірним засобом залишається експеримент.

Експериментальні дослідження проводилися на мембранних модулях з порожнистих волокон, які застосовуються для одержання азоту високої чистоти з атмосферного повітря. Технічні характеристики досліджуваних мембранних модулів наведені в таблиці 3.1. Для досліджень були обрані мембранні модулі двох виробників Generon і Air products з наступних причин:

- Низька проникність по відношенню до азоту, який в разі розгляду суміші $N_2 - Ne - He$, є домішковим компонентом і концентруватиметься в потоці ретентату.
- На відміну від рулонних модулів, даний тип розрахований на роботу при низькому тиску з подачею суміші всередину порожнього волокна, що дозволяє використовувати даний тип мембран без початкового компресорного ступеня, при розгляді суміші $N_2 - Ne - He$, яка надходить безпосередньо з блоку розділення.
- Розглянуті суміші рідкісних газів отримані з атмосферного повітря, попередньо очищеного, в них повністю відсутні компоненти, які можуть привести до пластифікації мембрани, зокрема CO_2 . Таким чином селективність мембран буде залишатися постійною протягом усього терміну служби.

Таблиця 1. Характеристики досліджуваних мембранних волоконних модулів

Виробник	Модель	Матеріал
Generon	210	тетрабомополікарбонат

Generon	4100	полісульфон
Air products	PA-6050N1	
Air products	PA-4050P3	

Експериментальні дослідження виконувались у два етапи:

Етап 1: Експериментальне визначення коефіцієнтів проникності чистих компонентів сумішей рідкісних газів. Основні задачі:

- визначення коефіцієнтів проникності рідкісних газів (Ne , He , Kr , Xe) та їх домішкових компонентів (O_2 , N_2);
- визначення точності експериментальної методики шляхом, зіставлення отриманих результатів з результатами, наведеними в джерелах;
- виявлення залежностей коефіцієнтів проникності від зміни робочих режимів установки і наявності домішок важкопроникаючих компонентів.

Етап 2: Вивчення процесу мембранного поділу багатокомпонентних сумішей рідкісних газів. Дослідження роботи модулів на сумішах-імітаторах та експериментальне дослідження рециркуляційних схем. Основні задачі:

- отримання основних характеристик процесу баромембранного розділення суміші азот-неон-гелій в діапазоні робочих параметрів;
- порівняння отриманих даних з результатами розрахункової моделі;
- визначенні впливу рециркуляції пермеатного потоку на ступінь вилучення неон-гелієвої суміші.

Для визначення коефіцієнтів проникності чистих компонентів застосовувався манометричний метод, який полягає у вимірюванні об'єму речовини, що пройшла через ділянку мембрани за певний момент часу при постійному перепаді тиску між напірним і дренажним каналами. Головною відмінністю проведених експериментів є те, що вимірювання проводилися не для ділянки мембранного матеріалу з подальшою апроксима-

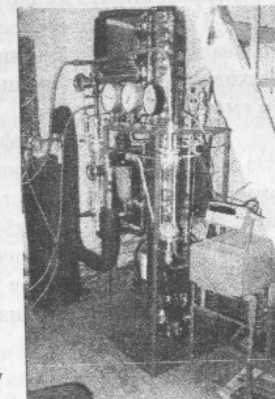
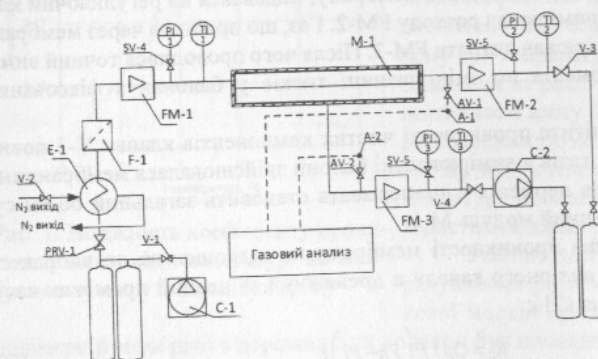


Рис. 5. Схема та фотографія експериментального стану
цією результатів на весь мембранний елемент, а навпаки, експерименти проводилися на серійному волоконному модулі.

Таким чином, крім визначення коефіцієнтів проникності, були розглянуті реальні робочі характеристики (гідрравлічний опір і дроселювання в напірному каналі, теплообмін з навколишнім середовищем) в режимах, близьких до експлуатаційних.

Недоліком даного методу є висока складність обробки результатів експериментів при дослідженні процесів поділу багатокомпонентних сумішей. Так як в цьому випадку виникає необхідність обліку градієнта парціальних тисків уздовж мембранного волокна та обліку виду конфігурації потоків і режиму течії всередині модуля, що, в свою чергу вимагає застосування чисельних методів.

Таблиця 2. Склад експериментального стенду

Обладнання		
Обознач.	Найменування	Призначення
F-1	Вугільний фільтр	Очищення потоку перед мембраною
E-2	Теплообмінник	Охолодження газу перед мембраною
M-1	Мембранний модуль	Поділ початкової суміші
Арматура		
PRV-1	Редуктор	Регулювання тиску в напірному каналі
V-1	Клапан регулюючий	Регулювання розходу потоку високого тиску
V-2	Клапан регулюючий	Регулювання розходу холодоагенту
V-3	Клапан регулюючий	Регулювання розходу потоку нонпермеату
V-4	Клапан регулюючий	Регулювання розходу потоку пермеату
Контрольно-вимірювальні прилади		
PI,1-3	Манометр	
T-3	Термометр	
A-1,2	Відбір проби	Відбір проби на хроматограф

Чистий газ або газова суміш подавалася в редуктор PRV-1, потім газ охолоджувався, до потрібної температури за допомогою регулювання клапана V-2. У фільтрі F1, відбувалася очистка газу від мікродомішок, після чого потік прямував в модуль M-1. Поточне значення розходу газу, що надходило в мембранний модуль, вимірювалося розходоміром FM-1. Газ, що не пройшов через мембрану, подавався на регулюючий клапан V-3 і далі на попередній вимірювач розходу FM-2. Газ, що пройшов через мембрану подавався на попередній вимірювач витрати FM-3. Після чого проводився точний вимір розходів пермеата і нонпермеата по зміні різниці тисків у балонах з фіксованим об'ємом.

При визначенні коефіцієнта проникності чистих компонентів клапан V-3 повністю закривався. Закачування газів в вимірювальні балони здійснювалася мембранними компресорами. Сума розходів пермеата і нонпермеата становить загальний об'єм суміші, що надходила в мембранний модуль M-1.

Кількість газу (величина проникності мембрани по відношенню до вибраного компоненту), що пройшов з напірного каналу в дренажний за певний проміжок часу, визначалося зі співвідношення (21):

$$R_p = Q_p / F (P_h - P_l) \tau \quad (20)$$

Q_p - кількість газу [н.м³/с], що пройшла через мембрану за час τ , приведене до нормальних умов; F - Площа мембранного елемента [м²]; P_h - середній тиск в напірному каналі мембранного елемента [Па].

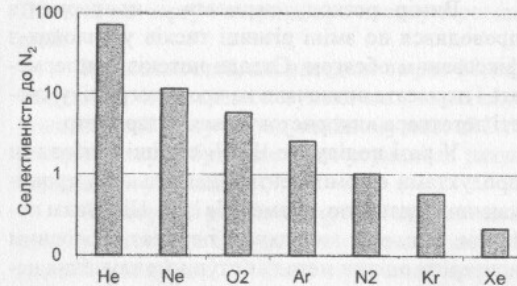


Рис. 6. Усереднена селективність мембранного модулю з полісульфону до рідкісних газів та їх домішкових компонентів по відношенню до азоту

чергу підтвердило правильність обраної методики.

Для оцінки впливу температури газу на величину коефіцієнта проникності, проводився ряд експериментів, в яких газ, що надходив на мембранний елемент попередньо охолоджувався потоком азоту з випарника. Після термостатування системи здійснювались вимірювання за описаною вище методикою. Досліди з визначення впливу температури газу на коефіцієнт проникності проводилися для високоцихистих азоту, неону та гелію.

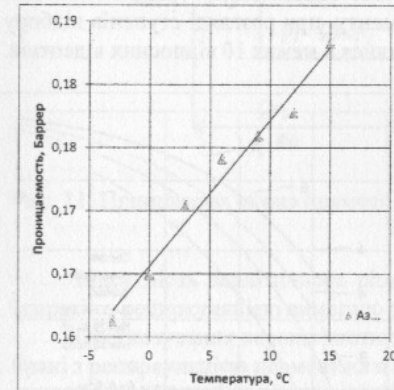


Рис. 7. Залежність коефіцієнту проникності азоту від температури на мембранному модулі з полісульфону

полімерній мембрані з порожнистих волокон був проведений ряд експериментів на сумішах імітаторах. У цих експериментах на мембрану подавалася азот-неон-гелієва суміш в діапазоні тисків і концентрацій, відповідних умовам на виході з блоку розділення ПРУ.

Основна відмінність проведених експериментів другого етапу полягає в тому, що ключовим параметром був не коефіцієнт проникності, а склад і розхід потоків на виході з напірного і дренажного каналів.

Результати експериментальних вимірювань приведені в розділі 3 дисертації.

Після визначення коефіцієнтів проникності індивідуальних компонентів розраховувалася величина ідеального коефіцієнта селективності із співвідношення:

$$\alpha = \frac{R_{j,n}}{R_{j,n+1}} \quad (21)$$

Значення коефіцієнту селективності з високою точністю узгоджувалося з відношенням коефіцієнтів проникності для кисню та азоту для розглянутих мембранних матеріалів, що в свою

Для гелію зміна температури подачі газу практично не впливала на величину коефіцієнта проникності, відмінності в результатах вимірювань були в межах похибки приладів.

Найбільший вплив зміна температури надає на коефіцієнт проникності азоту, в діапазоні 20 °C зміна коефіцієнта проникності складала 12%, по відношенню до коефіцієнта проникності, отриманому при температурі 15 °C. Із залежностей, представлених на рис.8 видно, що зміну величини селективності азоту / гелію обумовлено температурної залежністю коефіцієнта проникності азоту. У той же час, селективність пари азот / неон, від температури не залежить, через співпадаючі характеристики коефіцієнтів проникності.

З метою дослідження передбачуваних розрахункових режимів і відлагодження розрахункової моделі процесу поділу газової суміші на

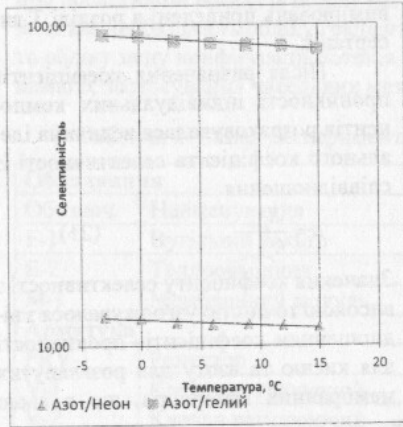


Рис. 8. Залежність коефіцієнту селективності мембрану з полісульфону від температури

При порівняльних розрахунках максимальне відхилення розрахункових значень від значень, отриманих в результаті експерименту, при розгляді ступенів відбору $\theta < 0,7$, відхилення між двома величинами знаходилися в межах 10 відсоткових.

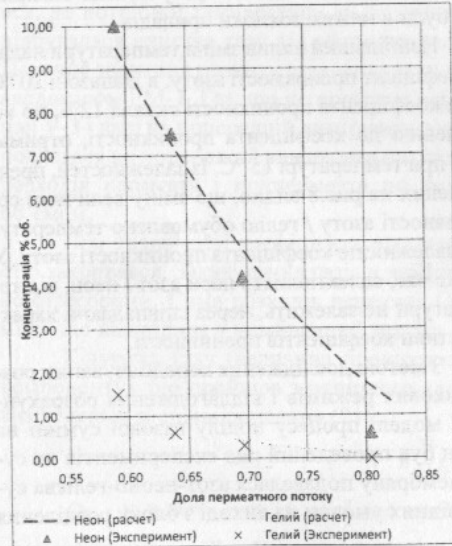


Рис. 9. Залежність остаточних концентрацій неону та гелію в потоці непермеату від загальної долі пермеатного потоку

Вимір розходу пермеата і непермеата проводився по зміні різниці тисків у балонах з фіксованим обсягом. Склади потоків непермеата і пермеата визначали на хроматографі, у якості детектора використовувався катарометр.

У разі поділу Ne-He-N₂ суміші цільовими продуктами є компоненти з найбільшою проникаючою здатністю, а саме - Ne і He. Цільовим потоком, в цьому випадку, є пермеат. Головним критерієм оцінки методу є ступінь вилучення неону і гелію в порівнянні з традиційним методом первинного збагачення - дефлегмацією.

На рис. 9 представлені залежності отримані з даних експерименту з розділення трикомпонентної суміші Ne-He-N₂ і результати розрахунку за програмою, в основі якої лежить алгоритм описаний раніше (протоколи експерименту наведені в додатках дисертації).

Відхилення від експериментальних даних зростає з ростом ступеня відбору пермеатного потоку.

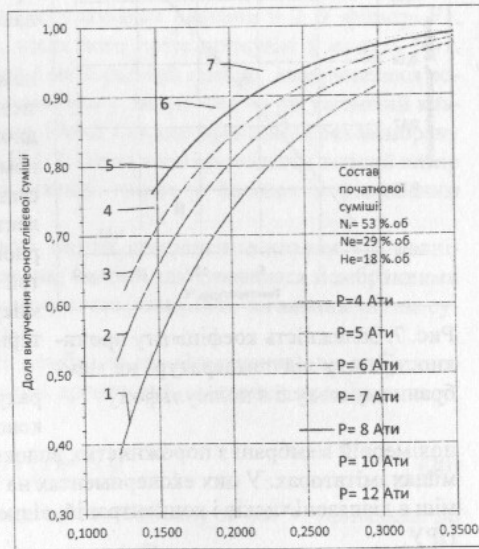


Рис. 10. Концентрація домішкового азоту в потоці неонгелієвої суміші у залежності від загальної долі вилучення: 1 - 4 ат; 2 - 5 ат; 3 - 6 ат; 4 - 7 ат; 5 - 8 ат; 6 - 10 ат; 7 - 12 ат;

Що в свою чергу говорить про високу вірогідність запропонованої розрахункової моделі.

Із залежностей, які наведені на рис 10, видно, що у разі одиничного мембранного модуля високі значення ступеня вилучення цільових компонентів відповідають значній концентрації азоту в продукційному потоці. Експлуатаційні недоліки мембранних сепараторів можуть бути частково усунені за рахунок використання ступінчастих і рециркуляційних установок.

Четвертий розділ дисертації присвячений вивченню впливу рециркуляції пермеатного потоку на процес збагачення неонгелієвої суміші на полімерній мембрані. В газовій суміші, що пройшла через мембрану, концентрація легкопроникаючого компонента збільшується. Якщо повертати газову суміш, що пройшла через мембрану, знову на вхід мембранного елемента (тобто проводити рециркуляцію), то концентрація легкопроникаючого компонента в апарату зростає.

Розглянуті суміші рідких газів містять як мінімум 3 компоненти, причому відмінною особливістю, при розгляді процесу розділення суміші Ne-He-N₂, є те, що обидва цільових компонента - неон і гелій є легкопроникаючими, що в свою чергу поставило задачу визначення співвідношень між концентраціями продукційних компонентів в режимах з рециркуляцією пермеатного потоку.

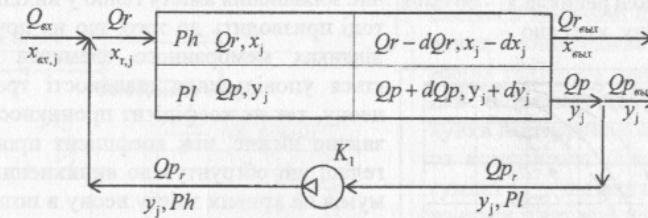


Рис. 11. Принципова схема прямоточного мембранного елемента з рециркуляцією пермеатного потоку

Відсутність аналітичного рішення для визначення ступеня поділу мембранних апаратів з рециркуляцією вимагало розробки окремої розрахункової методики.

Прогнозування характеристик процесу поділу газової суміші на полімерній мембрані з рециркуляцією пермеатного потоку було виконано методом послідовних наближень при вирішенні системи нелінійних алгебраїчних рівнянь в точці розриву потоків. Рівняння матеріального балансу для мембранного модулю має вигляд:

$$\begin{cases} Q_{ex} + Q_p - Q_r - (1-R)Q_p = 0 \\ \sum_i Q_{ex,i} x_{ex,i} + Q_p y_j - Q_r x_{r,j} - (1-R)Q_p y_j = 0 \end{cases} \quad (22)$$

В основі ітераційної процедури лежить модуль розрахунку, описаний раніше. Для характеристики мембранних схем з рециркуляцією потоків була введена величина відношення потоку подачі до рециркуляційного потоку.

Визначено, що залежно від частки рециркулювального потоку відбувається перерозподіл поля концентрацій вздовж мембранного елемента наступним чином: Із збільшенням величини R концентрація важкопроникаючого компонента - азоту в потоці подачі знижується з 50% об. (R=0) до 33% об. (R=0,60), одночасно зростає концентрація легкопроникаючих компонентів (гелію і неону).

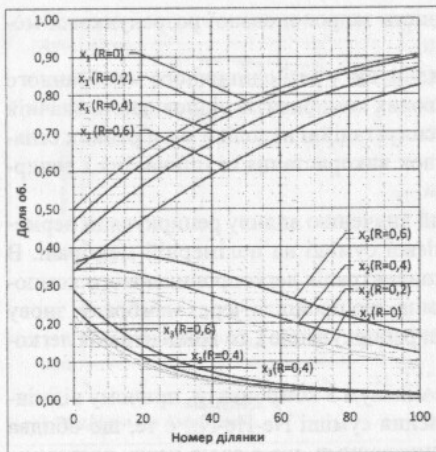


Рис. 12. Розподіл концентрацій вздовж мембранного елемента в потоці ретентату залежно від доли рецикла. x_1 - об'ємна доля азоту, x_2 -неону, x_3 -гелію

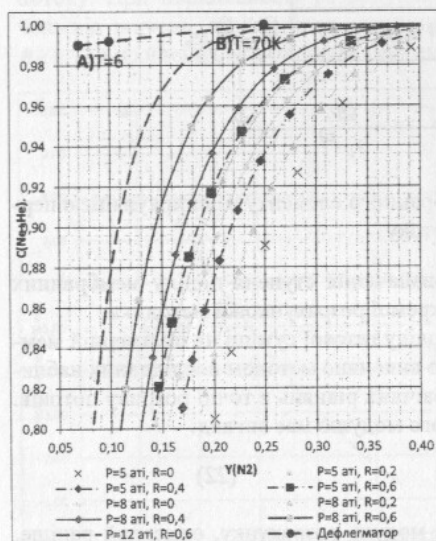


Рис. 3 Залежність ступеня вилучення компонентів (Ne + He) від вмісту домішкового азоту в продукційному концентраті

ється зниження концентрації домішкового азоту при тиску 5 аті з 20 % об. при $R=0$ до 14 % об. при $R=0,6$, а при тиску 8 аті с 16 % об. при $R=0$ до 11 % об. при $R=0,6$. За

Концентрація гелію зростає з 20 % об. ($R=0$) до 29 % об. ($R=0,60$). Було показано, що зростання концентрації неону значно менш виявлене: вміст неону збільшився з 30% об. ($R=0$) до 36,5 ($R=0,60$).

Залежності, представлені на рис.12, показують, що зі збільшенням частки потоку рециркулю, відбувається збагачення газової суміші найбільш легкопроникаючим компонентом (в даному випадку гелієм) за рахунок зниження вмісту найбільш важкопроникаючого компонента - азоту. Дане явище пояснюється тим, що транспорт для кожного з компонентів суміші відбувається незалежно від інших компонентів, причому інтенсивність переносу залежить від величини парціального тиску компонента та його коефіцієнту проникності. Таким чином, навіть незначне збільшення вмісту гелію у вихідному потоці призводить до того, що на початкових ділянках мембранного елемента відбувається уповільнення швидкості транспорту неону, так як коефіцієнт проникності неону значно нижче, ніж коефіцієнт проникності гелію, що обгрунтувало виникнення максимумів на кривих вмісту неону в потоці ретентату (рис. 13). Поява максимумів говорить про те, що на початкових ділянках мембранного елемента відбувається перенесення переважно гелію, і в міру переходу гелію з напірного каналу в дренажний, концентрація неону починає зростати

Було здійснено порівняння продуктивності одиничного мембранного модуля з мембранним модулем в режимі рециркуляції пермеата і показані залежності частки домішкового компонента - азоту, при однакових для обох режимів ступенях вилучення. На рис. 13 показані залежності вмісту домішкового азоту в продукційному концентраті Ne-Ne від ступеня вилучення Ne і He з вихідної суміші. Показано, що збільшуючи частку R рециркуляційного потоку при сумарному для Ne + He ступені вилучення 0,80 відбувається

тиском 8 аті при ступені вилучення 95% вміст азоту збільшиться з 11% об. до 18, що на 8% менше, ніж при режимі без рециркуляції пермеату.

Підвищуючи тиск у напірному каналі мембранного елемента з одночасним збільшенням долі рециркулю пермеатного потоку можна отримати величину ступеню вилучення $C(Ne + He) = 0,95$ при концентрації залишкового азоту $y(N_2) = 13,5\%$ об. Для порівняння на рис. 12 наведені характеристики дефлегматора, в діапазоні робочих температур 66К-70К. Дефлегматор забезпечує найвищі показники ступеня вилучення, при концентрації домішкового азоту $y(N_2) = 5-7\%$ об. Такі значення, для одиничного мембранного модуля не досяжні, навіть в режимі з рециркуляцією пермеата, але при розгляді режиму з вмістом азоту в продукційному концентраті на рівні $y(N_2) = 10-12,5\%$ ступінь вилучення мембранного елемента може бути порівняна з такою ж у дефлегматора. Головною відзнакою, в даному випадку, є температурні рівні реалізованого процесу. У разі дефлегматора - робоча температура 66-70К, що досягається за рахунок вакуумної відкачки парів азоту, для мембранного елемента - 300К. Ця відмінність дозволяє розглядати мембранний засіб первинного концентрування неонгелієвої суміші в якості альтернативи методу дефлегмації.

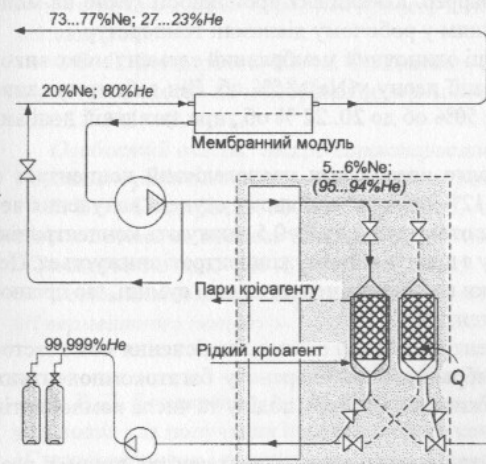


Рис. 14. Технологічна схема блоку адсорберів з попереднім ступенем мембранної сепарації

У п'ятому розділі викладені розробка та впровадження мембранних систем в криогенні процеси для збагачення неону-гелієвої суміші та отримання гелієвого концентрату. Проведені експерименти і варіантні розрахунки підтвердили можливість поділу на компоненти бідної неону-гелієвої суміші (отдувочного газу), яка одержується у вигляді побічного продукту в ректифікаційних установках, які виробляють чистий неон.

Потік отдувочного газу з концентрацією неону 70-80% об. (решта гелій) подається в блок адсорберів, де за допомогою адсорбції неону на температурному рівні 77К отримують гелій високої чистоти. Для криогенного забезпечення процесу адсорбції використовується рідкий азот.

Була проведена оцінка впливу мембранного модуля 5 на параметри роботи блоку адсорберів 19. Встановлено, що поглинаюча здатність адсорбера по неону в середовищі гелію становить $a_{Ne}(I) = 0,1215 \text{ м}^3\text{Ne/кг}$ (сорбента). Установка мембранного модуля знижує концентрацію неону в потоці отдувки до величини 5% об, таким чином змінює загальну поглинаючу здатність адсорбера до величини $a_{Ne}(II) = 0,0409 \text{ м}^3\text{Ne/кг}$ (сорбента). При цьому час захисної дії збільшується з $\tau(I) = 3,04$ години (7,9 циклів на добу) до $\tau(II) = 5,24$ години (4,6 циклів на добу).

Сукупне використання блоку установки мембранного розділення і блоку адсорберів, дозволяє підвищити загальну продуктивність і економічність, досягається скорочення числа циклів роботи адсорберів і зниження витрат на їх криогенне і енергетичне

забезпечення на 30 ... 40%. Цей ефект забезпечується багатостадійним розділенням неонгелієвої суміші в самому мембранному модулі і працюючих в сукупності з ним блоках.

Окремо розглянуті системи вилучення гелієвого концентрату з отдувочного газу установок зрідження природного газу малої потужності. Встановлено залежність між тиском сепарації та долею гелію в потоці несконденсованих домішок та проведено порівняльний аналіз мембранних схем виділення гелієвого концентрату.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

В дисертації розв'язана актуальна проблема підвищення ефективності вилучення і збагачення сумішей неону і гелію шляхом впровадження мембранних систем в існуючі кріогенні процеси та розробки технологічних рішень вилучення неонгелієвого концентрату при обмеженій наявності кріогенного забезпечення. По результатам роботи можна зробити наступні висновки:

1. Коефіцієнти проникності гелію і неону на мембрані з полісульфону не змінюються в робочому діапазоні тисків, в той час як для азоту коефіцієнт проникності змінюється в діапазоні від 0,165 до 0,186 баррер. Коефіцієнт проникності гелію на мембрані з полісульфону залишається постійним у робочому діапазоні температур.

2. Для збагачення неонгелієвої суміші одиночний мембранний елемент може використовуватись при початковій концентрації неону $y(\text{Ne}) > 35\%$ об. Він забезпечує зниження концентрації домішкового азоту з 50% об до 20..22 % об., при загальній долі вилучення неонгелієвої суміші $C=0,9$.

3. Рецикл пермеатного потоку дозволяє одержувати неонгелієвий концентрат с концентрацією остаточного азоту $y(\text{N}_2)=12\%$ об. при загальному ступені вилучення неону та гелію $C=0,9$. Високі значення долі потоку рециркуляції $R > 0,5$ знижують концентрацію домішкового азоту, при цьому доля неону в продукційному концентраті знижується. Це, в свою чергу, дозволяє створити установки вилучення неонгелієвої суміші, що працюють при обмеженому забезпеченні кріоагентом.

4. Схема з послідовно з'єднаних елементів в режимі повного витіснення може застосовуватись для розрахунку процесу мембранного масопереносу багатокомпонентних сумішей, кількість ділянок розбиття залежить від фактору поділу та числа компонентів суміші.

5. Запропонована узагальнена методика прогнозування характеристик процесу розділення багатокомпонентних газових сумішей на непористих полімерних мембранах, яка зберігає обчислювальну стабільність при долях відбору пермеатного потоку $\theta \rightarrow 1$.

6. Отримані експериментальним шляхом коефіцієнти проникності рідкісних газів (Ne, He, Kr, Xe) на непористих поліволоконних мембранах з полісульфону дозволяють визначити раціональні області застосування процесу мембранної сепарації в установках одержання рідкісних газів для підвищення їх ефективності.

7. Для виділення гелієвого концентрату з потоку отдувки установки зрідження природного газу малої продуктивності слід використовувати двоступеневу схему мембранного розділення, що забезпечує загальну долю вилучення гелію $C=0,9$.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. В. Л. Бондаренко, Н. П. Лосяков, Ю. М. Симоненко, И. Ф. Кузьменко, О. Г. Талакин, А. П. Чуклин Применение мембранных процессов в технологиях разделения и обогащения газовых смесей на основе компонентов воздуха // Технические газы – 2012. - №2.- С. 19-30.

Особистий внесок: розробка математичної моделі, аналіз експериментальних даних.

2. В. Л. Бондаренко, Н. П. Лосяков, Ю. М. Симоненко, И. Ф. Кузьменко, О. Г. Талакин, А. П. Чуклин Мембранное разделение газовых смесей на основе компонентов воздуха // Вестник МГТУ. Сер. «Машиностроение». – Спецвыпуск «Холодильная и криогенная техника, системы кондиционирования и жизнеобеспечения».

Особистий внесок: розрахунок сепарації сумішей на основі компонентів повітря, аналіз експериментальних даних.

3. В. Л. Бондаренко, А. П. Чуклин Расчет баромембранных процессов извлечения редких газов // Технические газы – 2012. - №6 – С. 26-33.

Особистий внесок: розрахунок профілю концентрації уздовж мембранного елемента, визначення характеристик процесу сепарації неонгелієвої суміші на поліволоконній мембрані.

4. В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко, А. П. Чуклин Расчет сепарации многокомпонентных смесей на мембранах из полых волокон // Холодильная техника та технологія – 2013. - №5 – С. 4-11.

Особистий внесок: аналіз характеристик процесу збагачення неонгелієвої суміші у діапазоні робочих тисків, обробка експериментальних даних.

5. В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко, А. П. Чуклин Влияние рециркуляции пермеатного потока на процесс обогащения неон-гелиевой смеси на полимерной мембране // Технические газы – 2013. - №5 – С. 51-55.

Особистий внесок: Розробка обчислювального алгоритму, аналіз впливу рециркуляції пермеатного потоку на процес збагачення неонгелієвої суміші.

Публікації апробаційного характеру

1. В. Л. Бондаренко, Ю. М. Симоненко, А. П. Чуклин Проектирование мембранных установок для получения неонгелиевого концентрата // Материалы научно-техн. конф. «Сталий розвиток і штучний холод». – Одеса ОНАХТ. – 2012. С. 336-341

Особистий внесок: Виконання експерименту, розробка обчислювального алгоритму.

2. V. L. Bondarenko, N. P. Losyakov, Yu. M. Simonenko, A. P. Chuklin Enrichment of rare gases concentrates with application of diaphragm technologies // Proc. 12 Int. Conf. «Cryogenics 2012». – Dresden, Germany. – 2012 С. 309-315.

Особистий внесок: розробка математичної моделі, аналіз експериментальних даних.

АННОТАЦІЯ

Чуклин А.П. Повышение эффективности извлечения и обогащения смесей неона и гелия на основе баро-мембранных методов. –Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05. 05. 14 – «Холодильная вакуумная и компрессорная техника, системы кондиционирования» - Одесская

национальная академия пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Одесса 2015 г.

Диссертационная работа посвящается решению актуальной научной задачи повышения эффективности извлечения и обогащения смесей неона и гелия путем внедрения мембранных систем в существующие криогенные процессы и разработки технологических решений извлечения неонгелиевого концентрата при ограниченном наличии криогенного обеспечения. Значительные различия в коэффициентах проницаемости производственных и примесных компонентов смеси и требование к обеспечению высокой степени извлечения целевых фракций обусловили необходимость разработки универсальной расчетной методики, обеспечивающей высокую степень достоверности в режимах со значительными долями отбора пермеатного (производственного) потока ($\theta \rightarrow 1$). Коэффициенты проницаемости чистых Ne, He, Kr, Xe были определены на экспериментальном стенде манометрическим методом для мембран из полисульфона. Для отладки расчетных алгоритмов и подтверждения рабочих режимов установок обогащения неонгелиевой смеси были проведены исследования на смесях-имитаторах, компонентный состав которых соответствует таковому на выходе из блока разделения ВРУ. Определено, что единичный мембранный модуль, при работе на располагаемом перепаде давлений, обеспечивает снижение концентрации примесного азота с 50% об до 20..22 % об при степени извлечения неонгелиевой смеси $C=0,9$. Определено, что рециркуляция пермеатного потока, увеличивает содержание легкопроницающих компонентов в потоке высокого давления, что в свою очередь позволяет добиться концентрации примесного азота $y(N_2) = 12\%$ об.

Показано, что включение мембранного модуля для предварительной сепарации неонгелиевой смеси перед криогенным адсорбером позволяет снизить концентрацию неона в потоке отдувки с 20% об до 5% об, позволяя при этом увеличить время защитного действия. Разработаны технологические схемы включения двухступенчатых мембранных систем в установки сжижения природного газа малой производительности, показано, что в случае начальной концентрации гелия в природном газе $y(He) > 0,3\%$ об. возможно получать гелиевый концентрат $y(He) > 90\%$ об, при общей степени извлечения $C=0,9$.

Ключевые слова: полволоконный мембранный модуль; обогащение смесей неона и гелия; рециркуляционные схемы; снижение затрат криогенного хладагента.

АНОТАЦІЯ

Чуклін А.П. Підвищення ефективності вилучення та збагачення сумішей неону і гелію на основі баромембранних методів. - Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05. 05. 14 - «Холодильна вакуумна та компресорна техніка, системи кондиціонування» - Одеська національна академія харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Одеса 2015 р.

Дисертаційна робота присвячується вирішенню актуальної наукової задачі підвищення ефективності вилучення та збагачення сумішей неону і гелію шляхом впровадження мембранних систем в існуючі криогенні процеси і розробки технологічних рішень вилучення неонгелієвого концентрату при обмеженому наявності криогенного забезпечення. Значні відмінності в коефіцієнтах проникності продукційних і домішкових компонентів суміші та вимога щодо забезпечення високого ступеня вилучення зумовили необхідність розробки універсальної розрахункової методики, що забезпечує

високий ступінь достовірності в режимах зі значними частками відбору пермеатного (продукційного) потоку. Коефіцієнти проникності чистих Ne, He, Kr, Xe були визначені на експериментальному стенді манометричним методом для мембран з полісульфона. Для налагодження розрахункових алгоритмів і підтвердження робочих режимів установок збагачення неонгелієвої суміші були проведені дослідження на сумішах-імітаторах, компонентний склад яких відповідає такому на виході з блоку розділення ВРУ. Визначено, що одиничний мембранный модуль, при роботі на наявному перепаді тисків, забезпечує зниження концентрації домішкового азоту з 50% об до 20..22% об при ступеня вилучення неонгелієвої суміші $C = 0,9$. Визначено, що рециркуляція пермеатного потоку, збільшує вміст легкопроникаючих компонентів в потоці високого тиску, що в свою чергу дозволяє домогтися концентрації домішкового азоту у $(N_2) = 12\%$ об.

Показано, що включення мембранного модуля для попередньої сепарації неонгелієвої суміші перед криогенним адсорбером дозволяє знизити концентрацію неону в потоці отдувки з 20% об до 5% об, дозволяючи при цьому збільшити час захисної дії. Розроблено технологічні схеми включення двоступеневих мембранних систем в установки скраплення природного газу малої продуктивності, показано, що у разі початкової концентрації гелію в природному газі у $(He) > 0,3\%$ об. можливо отримувати гелієвий концентрат у $(He) > 90\%$ об, при загальній ступеня вилучення $C = 0,9$.

Ключові слова: полволоконний мембранный модуль; збагачення сумішей неону і гелію; рециркуляційні схеми, зниження витрат криогенного холодоагенту.

ABSTRACT

Chuklin A.P. Improvement of the extraction and enrichment efficiency of a neon and helium mixture based on baromembrane methods. -Manuscript. Thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05. 05. 14 - "Refrigeration vacuum and compressor equipment, air-conditioning system" - Odessa National Academy of Food Technologies, Ministry of Education and Science of Ukraine, Odessa 2015.

The thesis is devoted for solving of an actual scientific task, which is the following: increase of the efficiency of extraction and enrichment of neon and helium mixture through the introduction of membrane systems in existing cryogenic processes and the development of technological solutions for extraction of crude neon-helium concentrate on a limited availability of cryogenic supply. Significant differences in the permeability coefficients of productional and impurity components of the mixture and requirement to ensure a high degree of extraction necessitated the development of a universal calculation procedure, ensuring a high degree of confidence predicting regimes with high stage cuts of permeate (production) stream.

Permeability coefficients of pure Ne, He, Kr, Xe were determined on the experimental unit with the application of manometric method on polysulfone membranes. Conducted experiments have shown a good convergence between experimental and calculation values, discrepancy between them, is growing with a values of a stage cuts and reaches 10 % at stage cut equals 0,7.

A key figure in this process is the recovery of target components (neon and helium) as well as concentration of nitrogen impurity in the production stream . Presented calculations of neon helium mixture enrichment process on the membrane in a wide range of conditions. The

dependence neon-helium mixture extraction degree from nitrogen impurity concentration at different recycle ratios is obtained. It is determined that a single membrane module, when operating in disposable pressure drop, reduces the concentration of impurity nitrogen from about 50% of 20..22% with recoveries neon helium mixture $C = 0.9$. It is determined that recycle of permeate stream increases concentration of highly penetrating components on the high-pressure side, which in turn allows to reduce concentration of nitrogen impurities to the values of $(N_2) = 12\% \text{ vol.}$

It is shown that the inclusion of a membrane separation module prior cryogenic adsorber reduces the concentration of neon in a stream from 20% to about 5%, thus allowing to increase the time of protective action. Technological schemes which include two-stage membrane systems were developed for the production of crude helium mixture on low capacity natural gas liquefaction plant, it is shown that in case the initial concentration of helium in the natural gas $y(\text{He}) > 0,3\% \text{ vol.}$ is possible to obtain a concentrate $y(\text{He}) > 90\% \text{ vol.}$ and a total recovery rate $C = 0.9$.

Keywords: hollow fiber membrane module; enrich mixtures of helium and neon; recirculation circuits; reduction the costs of the cryogenic refrigerant.