

УДК 66.081.6-278

## ВЛИЯНИЕ ПОДХОДА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Атласкин<sup>а, \*</sup>, С. С. Крючков<sup>а</sup>, А. Н. Степакова<sup>а</sup>, И. С. Моисеенко<sup>а</sup>, Н. С. Цивковский<sup>а</sup>, К. А. Смородин<sup>а</sup>, А. Н. Петухов<sup>а, б</sup>, М. Е. Атласкина<sup>а</sup>, И. В. Воротынцев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

\*e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В работе было выполнено исследование зависимости выходных характеристик газоразделительного мембранного процесса, определенных в ходе симуляции, от газотранспортных характеристик мембраны, заданных в качестве параметров модели мембранного модуля на примере лабораторного образца, содержащего полые волокна из полифениленоксида. Результатом такого комплексного исследования, включающего теоретический и экспериментальный подходы было определено, что при использовании газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов для моделирования процесса, ошибка, выраженная в достижимой концентрации целевого компонента в потоке продукта, составляет от 1.5 до 8.8% в сравнении с экспериментально полученными значениями для модуля той же геометрии и одинаковой площадью мембраны. Такое расхождение может привести как к постановке недостижимых целевых показателей при создании технологической линии, так и к неверной технико-экономической оценке процесса. Таким образом, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования следует опираться на газотранспортные характеристики материала и/или изделия, полученные для компонентов реальных или имитирующих реальные газовые смеси.

**Ключевые слова:** мембранное газоразделение, полифениленоксид, математическое моделирование, азот, кислород, диоксид углерода

**DOI:** 10.31857/S2218117223060032, **EDN:** HYEROY

### ВВЕДЕНИЕ

Использование методов математического моделирования в современной химической технологии позволяет значительно упростить и ускорить стадию планирования эксперимента, а также позволяет в целом оптимизировать процесс экспериментальных исследований на основе предлагаемых моделями предсказаний результатов этих экспериментов [1–4]. В настоящее время возможности математического моделирования позволяют детально оценивать эффективность, энергоёмкость и экономическую целесообразность использования процессов и аппаратов, основанных на методе мембранного газоразделения, которые применяются для решения задач разделения и очистки объектов (сред) нефтегазовой и химической промышленности:

- в процессах удаления примесей кислых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) из природного газа [5–7];
- в процессах выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ [8–12];
- в процессах выделения аммиака [13–16].
- для задач разделения углеводородов [17–19].

Тем не менее, возможности моделирования в некоторой мере ограничены параметрами, на которых основана модель – не всегда применяемые параметры адекватно соотносятся с реальными их значениями для моделируемых процессов. Наиболее широко распространённым подходом к расчету мембранных устройств является использование газотранспортных характеристик мембраны, полученных для чистых газовых компонентов. Эта особенность в значительной мере

ограничивает предсказательную силу применяемых моделей, что, в свою очередь, заметно снижает возможности применения методов математического моделирования для планирования экспериментов. Более того, ошибочно заданные параметры модели могут привести как к получению положительных предсказаний для нерабочих систем, так и, что не менее важно, привести к получению отрицательных предсказаний для потенциально рабочих систем.

Как уже было сказано, публикуемые работы часто содержат значительное количество допущений. Например, в работе [20] были разработаны модели двух- и трехстадийных мембранных каскадов с использованием двух различных мембран для выделения диоксида углерода с целью сравнения эффективности этих конфигураций с традиционной технологией химической абсорбции аминами. При этом величина селективности мембран для смесей  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  была указана со ссылкой на работы [21, 22], авторы которых проводили расчет селективностей через коэффициенты проницаемостей индивидуальных компонентов. При этом авторы работы [20] применяют газотранспортные характеристики из вышеназванных работ без учёта условий, при которых проводились измерения (температура и давление).

Подобных недостатков не лишены и наиболее цитируемые статьи, исследования в которых направлены на симуляцию мембранного газоразделительного процесса. Например, в работе [23], посвященной разработке технологической схемы на основе мембранного газоразделения для разделения биогаза рассматривается возможность очистки метана в случае разделения газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  с содержанием диоксида углерода 35 об. %. При этом выбранная для проведения симуляции процесса селективность мембраны обоснована экспериментальным измерением проницаемости и селективности на примере газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  с содержанием  $\text{CO}_2$  10 об. % [24].

Также, в литературе значительное количество работ посвящено зависимости свойств материалов мембран от условий протекания процесса и особенностей конкретного материала. Например, в работе [25] показана зависимость проницаемости, и как следствие, селективности мембран из ацетата целлюлозы от содержания диоксида углерода в исходной газовой смеси. В работе [26] проведено исследование микропористой гидроталцит-кремниевой композиционной мембраны для очистки водорода от примеси диоксида углерода.

В работе [27] проведено исследование влияния содержания сероводорода (от 100 до 5000 ppm) на селективность мембран из полифениленоксида и полиэфируретанмочевины для смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ . В рамках этого исследования показано, что даже

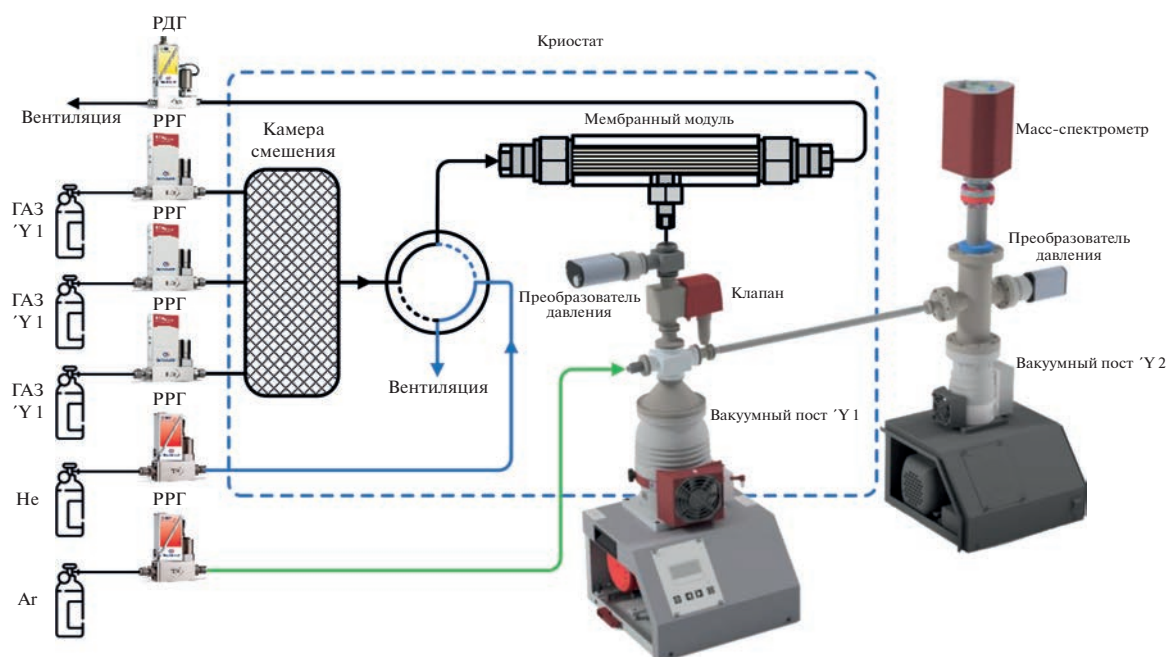
незначительное увеличение содержания  $\text{H}_2\text{S}$  (относительно основного компонента) приводит к изменению селективности рассмотренных мембран. Исследование [28] посвящено определению газотранспортных характеристик трех полифосфазеновых мембран для индивидуальных компонентов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) и в случае разделения смесей, содержащий сероводород и диоксид углерода ( $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ).

Анализ работ, посвященных определению газотранспортных характеристик полимерных материалов в случае разделения аммиак-содержащих газовых смесей показывает, что большинство исследовательских групп ограничивается измерением проницаемости полимера для индивидуальных газов. В рамках таких исследований были определены проницаемости таких полимерных материалов как ПДМС [29, 30], ПВТМС [31], ПТМСП [32], ацетат целлюлозы [29], ПМП [33], ПТФЭФ [34], Нафион 117 [35], PDCPD/PCOE-PSS [36]. При этом исходя из результатов, полученных в этих работах можно выделить четыре образца, продемонстрировавших очень высокие значения селективности для смесей  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ : ПТМСП (поли(триметилсилилпропин)) с селективностями 240 и 60; ацетат целлюлозы – 100 и 10; ПТФЭФ – 221 и 105; Нафион 117 – 702 и 452. Однако в работе [35], в которой была рассчитана селективность образца Нафион 117 через измерение проницаемостей компонентов газовой смеси было показано, что величина такой селективности составляет 1.3 для смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  и 1.2 для  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ . В случае газоразделительной мембраны из ацетата целлюлозы селективность для смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  снижается до значения 4.5, в то время как селективность, рассчитанная из значений проницаемостей чистых газов, равнялась 24 [33].

Как видно из приведенных выше примеров, достаточно часто результаты моделирования страдают ввиду использования примитивных методов расчетов. Целью настоящей работы является установление зависимости между используемыми газотранспортными характеристиками мембраны для симуляции процесса и схождением результатов такой симуляции с экспериментальными значениями.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе были использованы чистые газы  $\text{He}$  (99.9999 об. %),  $\text{N}_2$  (99.9995 об. %),  $\text{O}_2$  (99.9999 об. %), ( $\text{Ar}$  (99.9999 об. %),  $\text{CO}_2$  (99.95 об. %)), приобретенные в НИИ КМ (Россия, Москва). Газовые смеси, используемые в настоящей работе, готовились методом динамического смешения потоков, непосредственно в экспериментальной установке.



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

Исследование газотранспортных характеристик проводилось для коммерчески доступных газоразделительных полволоконных мембран, предоставленных НПО «Гелиймаш». Исследуемые мембраны представляют собой полые волокна на основе полифениленоксида с тонким внешним селективным слоем. Из предоставленных полых волокон был изготовлен лабораторный мембранный модуль, который представляет собой трубку из нержавеющей стали (AISI 316 аналог 08X17H13M2) с двумя тройниками, служащими для ввода питающей смеси с одной стороны и отбора потока ретентата с другой. Герметизация торцов лабораторного модуля осуществлялась с помощью эпоксидной смолы. Лабораторный мембранный модуль содержал 20 волокон длиной 270 мм. Для сравнения расчетных и экспериментальных показателей разделительного процесса при использовании величин газотранспортных характеристик мембраны, полученных для чистых газов и компонентов смеси, таковые были определены для ряда чистых газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) и двух газовых смесей ( $N_2/O_2 = 79/21$  об. % и  $N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$  об. %).

Определение газотранспортных характеристик мембраны проводилось с использованием специально разработанной экспериментальной установки для определения газотранспортных характеристик полимерных мембран сопряженной с масс-спектрометром.

Расчет разделительного процесса был выполнен в технологической среде Aspen Plus, в кото-

рую был внедрен разработанный в Aspen Custom Modeler пользовательский блок, основанный на модели полволоконного мембранного модуля.

#### *Определение проницаемости чистых газов и компонентов газовой смеси*

Тестирование полволоконных мембран проводилось на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром. Принципиальная схема такой установки приведена на рис. 1. Газораспределительная система включает в себя 3 регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) используются для подачи в систему гелия и аргона (если не предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов). Гелий используется для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырехпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Также, полость высокого давления модуля соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле. По-

лость низкого давления мембранного модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разряжение в подмембранном пространстве. Определение давления в полости низкого давления осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

Экспериментальная процедура включает в себя несколько этапов. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ( $50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объемный расход составляет до  $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). В вакуумную часть газораспределительной системы подается аргон ( $4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$ ). Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывается согласно формуле:

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p A}, \quad (1)$$

где  $J_i$  – объемный поток компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$ ;  $\Delta p$  – разница парциальных давлений газа через мембрану,  $\text{см рт. ст.}$ ;  $A$  – площадь мембраны,  $\text{см}^2$ .

**Таблица 1.** Условия проведения эксперимента и расчета для мембранного модуля

| Параметр  | Величина   |
|---|------------|
| Объемный расход питающего потока, $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$ | 15–65      |
| Площадь, $\text{см}^2$  | 84.5       |
| Давление питающей смеси, кПа                                    | 100        |
| Давление потока пермеата, кПа                                   | 1          |
| Доля отбора   | 0.1–0.9    |
| Организация потоков   | Противоток |

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

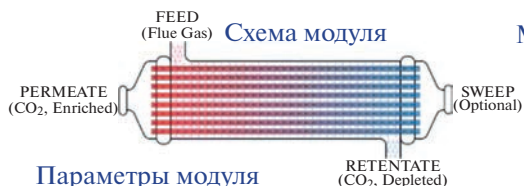
$$\frac{J_i}{J_{\text{Ar}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Ar}}}, \quad (2)$$

где  $J_{\text{Ar}}$  – объемный расход аргона,  $\text{см}^3\text{ мин}^{-1}$ ;  $p_i$  – парциальное давление компонента  $i$  в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$ ;  $p_{\text{Ar}}$  – парциальное давление аргона в пермеате,  $\text{см рт. ст.}$

#### Расчет разделительного процесса

Расчет разделительного процесса, протекающего в полволоконном мембранном модуле, был выполнен в технологической среде Aspen Plus, в которую был внедрен разработанный пользовательский блок в Aspen Custom Modeler, основанный на модели полволоконного мембранного модуля [37]. Модель описывает мембранный перенос газовых смесей в полволоконном мембранном модуле, основана на дифференциальных уравнениях, применима для мембранных материалов, где разделение реализуется по механизму растворения-диффузии. Учитывается падение давления в каналах модуля в соответствии с уравнением Хагена–Пуазейля (рис. 2). Принципиальная схема процесса в технологической среде Aspen Plus представлена на рис. 3.

Расчет разделительного процесса в среде Aspen Plus с использованием пользовательского блока полволоконного мембранного модуля позволяет определить ряд ключевых показателей процесса (табл. 1), определяющих эффективность моделируемой технологической схемы, что позволяет провести сравнение с экспериментально полученными данными. Так, в ходе расчета были установлены значения давления, температуры и состав питающей смеси. Для модели мембранного модуля были учтены геометрические характери-

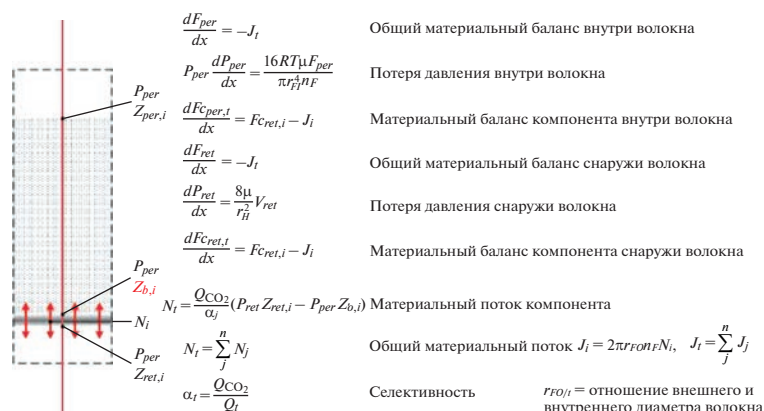


**Параметры модуля**

| Переменная                       | Диапазон  |
|----------------------------------|-----------|
| Внутренний диаметр волокна (мкм) | 100–700   |
| Внешний диаметр волокна (мкм)    | 200–800   |
| Длина волокна (м)                | 0.15–1.50 |
| Проницаемость (GPU)              | 10–10000  |

- Противоточная организация потоков
- Ассиметричная мембрана
- Одномерная модель
- Изотермические условия
- Идеальные газы
- Отсутствие сопротивления пористой подложки потоку газа
- Уравнение Хагена–Пуазейля для расчета потери давления

**Математическая модель полволоконного мембранного модуля**



**Рис. 2.** Параметры модели полволоконного мембранного модуля и основные соотношения.

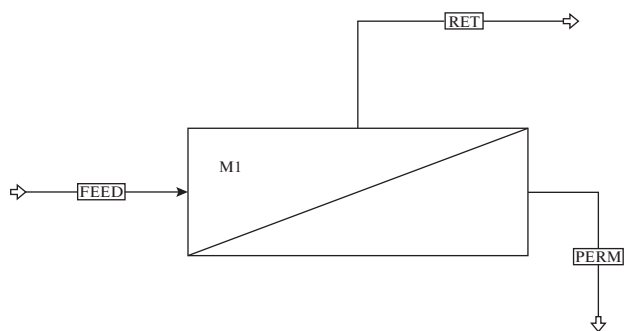
стики волокна (внутренний и внешний диаметры, эффективная длина волокна и общий диаметр пучка), давление на входе в мембранный модуль определялось величиной, заданной для питающего потока, давление потока ретентата определялось через расчет падения давления в канале, а давление потока пермеата устанавливалось равным экспериментальному значению. Первый расчет проводился с использованием газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, затем, расчет процесса повторялся с использованием значений проницаемости и селективности, которые были определены для компонентов газовой смеси. Так, были установлены значения концентрации азота в потоке ретентата для случая разделения бинарной смеси азота и кислорода, имитирующей воздух, и по концентрации диоксида углерода в потоке пермеата в случае разделения тройной газовой смеси азота,

кислорода и диоксида углерода. Значения этих величин были определены с помощью расчета в широком диапазоне величины доли отбора. Поскольку площадь мембраны определяется числом волокон и их геометрическими параметрами, то эта величина была неизменной. Поэтому для варьирования значения доли отбора менялся расход питающей газовой смеси. Экспериментальные значения были получены аналогичным образом.

**Определение разделительных характеристик лабораторного полволоконного мембранного модуля**

Для данного этапа исследования была создана экспериментальная установка, позволяющая оценить разделительные характеристики процесса через определение изменения концентраций компонентов в результате разделения смеси в лабораторном полволоконном мембранном модуле. Принципиальная схема установки представлена на рис. 4. Такой экспериментальный стенд состоит из исследуемого мембранного модуля, газового баллона, содержащего смесь, газового хроматографа и комплекса контрольно-измерительных приборов, включающего регулятор давления, регулятор расхода газа, регулятор давления газа “до себя”, измерителя расхода газа и преобразователя давления.

Экспериментальная процедура включает в себя напуск смеси из баллона под давлением, поддерживаемым регулятором давления (Drastar 072S-0100C-1S), установленным на линии подачи питающей смеси. С помощью регулятора расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-201AV) контролировался объемный расход питающей смеси.



**Рис. 3.** Принципиальная схема рассчитываемого разделительного процесса, протекающего в мембранном модуле, созданном в Aspen Custom Modeler с использованием технологической среды Aspen Plus.

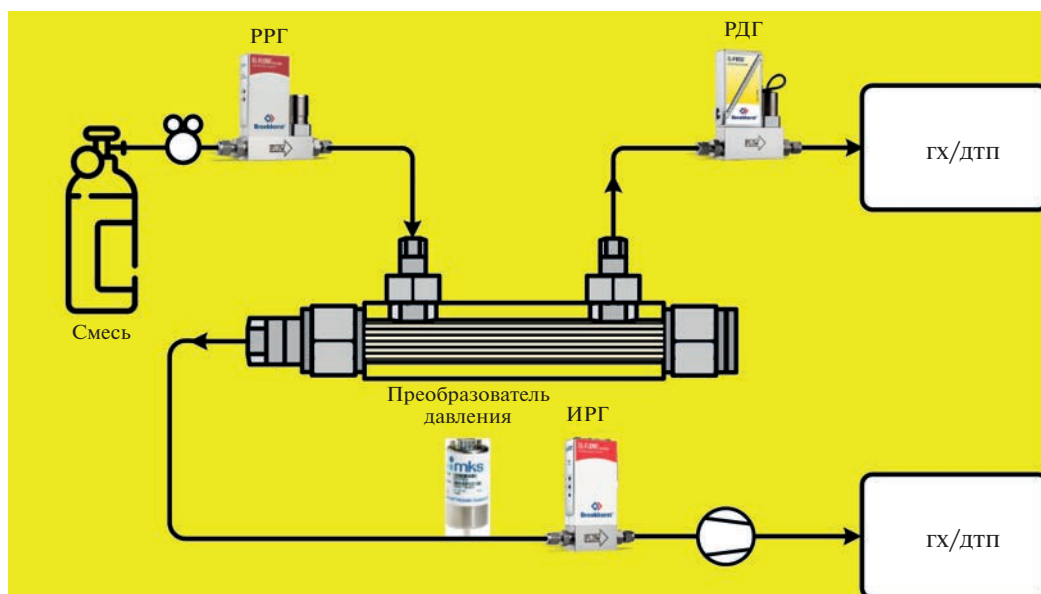


Рис. 4. Принципиальная схема установки для определения разделительных характеристик лабораторного полиимидного мембранного модуля.

Питающий поток подавался со стороны кожуха мембранного модуля, а поток ретентата был представлен потоком газа с противоположной стороны мембранного модуля, выходящим из ниппеля, расположенного также со стороны кожуха. Давление в модуле на постоянном уровне поддерживалось с помощью регулятора давления газа (Bronkhorst El-Flow Prestige P-702CM), функционирующем в режиме работы “до себя”. Поток пермеата отбирался со стороны кожуха мембранного модуля через ниппель, установленный ближе к стороне подачи питающей смеси. Таким образом, мембранный модуль функционировал в режиме противотока. Давление газа в потоке пермеата определялось с помощью преобразователя давления (WIKA A-10), а объемный расход потока пермеата определялся с помощью измерителя расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-110CP), установленного на этой линии. Для определения состава анализируемого газового потока использовался газовый хроматограф (Хромос ГХ-1000). В случае разделения бинарной азотно-кислородной смеси анализировался поток ретентата, в случае разделения тройной газовой системы, состоящей из азота, кислорода и диоксида углерода, с помощью ГХ определялся состав потока пермеата.

Таким образом, в рамках этого исследования определялась концентрация интересующего компонента (азот или диоксид углерода) в зависимости от доли отбора ( $\theta$ ) при постоянном значении площади мембраны. Условия эксперимента идентичным тем, что были определены при проведении симуляции процесса. Условия проведе-

ния ГХ анализа не приводятся ввиду тривиальности этой процедуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе настоящей работы были определены газотранспортные характеристики изготовленного лабораторного полиимидного мембранного модуля для чистых газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) и компонентов бинарной ( $N_2/O_2 = 79/21$  об. %) и тройной ( $N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$  об. %) газовых смесей. Результаты этого исследования представлены в табл. 2 и 3. Несмотря на то, что табл. 3 частично дублирует информацию, представленную в табл. 2, экспериментальные данные систематизированы по рассмотренным газовым системам. Так, в табл. 2 представлены данные для компонентов бинарной газовой смеси, а табл. 3 содержит информацию для компонентов тройной газовой смеси.

Таблица 2. Газотранспортные характеристики лабораторного полиимидного мембранного модуля, определенные для чистых газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ) и компонентов газовой смеси ( $N_2/O_2 = 79/21$  об. %)

| Газ   | $Q$ , GPU   |       | $\alpha(O_2/N_2)$ |       |
|-------|-------------|-------|-------------------|-------|
|       | чистые газы | смесь | чистые газы       | смесь |
| $O_2$ | 48.7        | 50.2  | 5                 | 3.7   |
| $N_2$ | 9.8         | 13.6  |                   |       |

Примечание. 110 кПа, 1 GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см. пр. ст.}^{-1}$ .

**Таблица 3.** Газотранспортные характеристики лабораторного волоконного мембранного модуля, определенные для чистых газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) и компонентов газовой смеси ( $N_2/O_2/CO_2 = 78/11/11$  об. %)

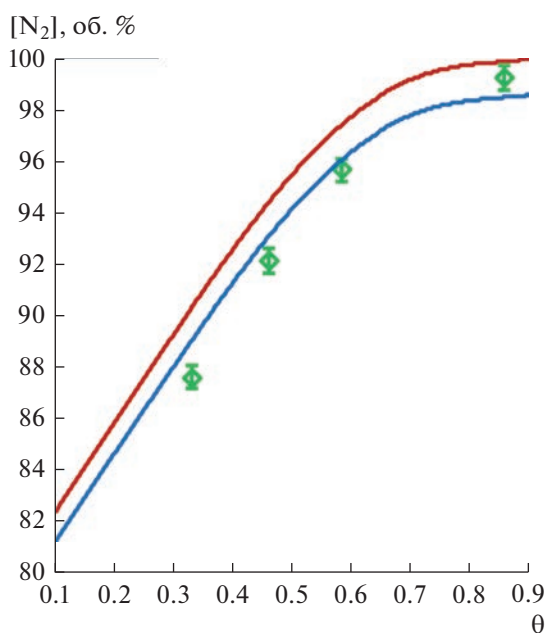
| Газ    | $Q$ , GPU   |       | $\alpha(CO_2/x^*)$ |       |
|--------|-------------|-------|--------------------|-------|
|        | чистые газы | смесь | чистые газы        | смесь |
| $CO_2$ | 185.8       | 164.1 | —                  | —     |
| $O_2$  | 48.7        | 58.6  | 3.8                | 2.8   |
| $N_2$  | 9.8         | 10.2  | 19                 | 16.1  |

Примечание. 110 кПа,  $1 GPU = 1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см рт. ст.}^{-1}$ , \* другие компоненты тройной газовой смеси.

Из полученных результатов видно, что проницаемость рассмотренной системы составляет 185.8, 48.7 и 9.8 GPU для чистых диоксида углерода, кислорода и азота соответственно. Таким образом, селективность составляет 19 и 3.8 для пар чистых газов  $CO_2/O_2$  и  $CO_2/N_2$ . Все измерения были осуществлены при перепаде давления 110 кПа при функционировании мембранного модуля в режиме противотока, при этом объемный расход

потока ретентата многократно превышал объемный расход потока пермеата. На следующем этапе работы были определены те же значения для компонентов двух газовых смесей. Так, было установлено, что при разделении бинарной газовой смеси, состоящей из 79 об. % азота и 21 об. % кислорода, проницаемость мембраны для этих газов составляет 13.6 и 50.2 GPU соответственно, то есть наблюдается рост проницаемости по обоим компонентам. При этом, селективность существенно снижается и составляет 3.7. Рост проницаемости мембраны по тем же компонентам был зафиксирован и для тройной газовой смеси, содержащей 78 об. % азота, 11 об. % кислорода и 11 об. % диоксида углерода. Так, для этого случая проницаемость мембраны составила 58.6 и 10.2 GPU для кислорода и азота, соответственно, в то время как, проницаемость мембраны по диоксиду углероду снизилась более чем на 10% и составила 164.1 GPU.

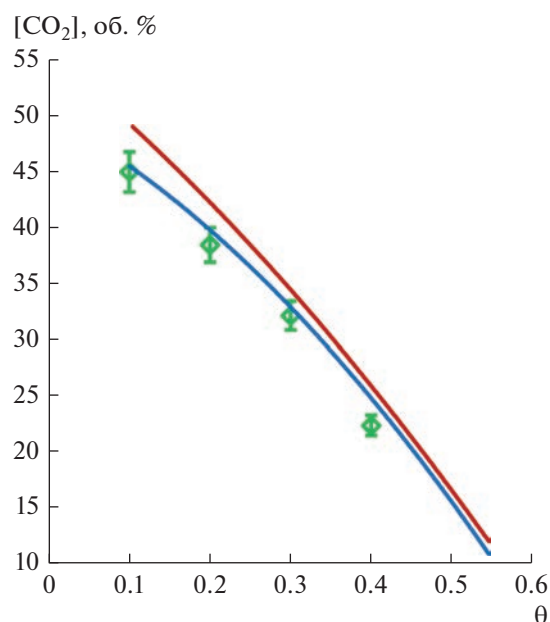
Эти величины далее были использованы при расчете разделительного процесса, реализуемого в таком мембранном модуле. Симуляция процесса была выполнена в технологической среде Aspen Plus в соответствии с процедурой, описанной в разделе “*Расчет разделительного процесса*”. Так, в результате моделирования были установлены зависимости содержания азота в потоке ретентата (для случая разделения бинарной газовой смеси) и диоксида углерода в потоке пермеата (для случая разделения тройной газовой смеси), которые представлены в виде графиков зависимости концентрации компонента от доли отбора на рис. 5, 6. На обоих графиках представлены две кривые, полученные расчетным методом и набор точек, иллюстрирующих экспериментально определенные значения. Сравнивая две кривые, полученные в результате моделирования и представленные на рис. 5, видно, что значение концентрации азота в потоке ретентата, полученное при использовании газотранспортных характеристик мембраны, определенных для чистых газов, превосходит то же значение, полученное в результате моделирования на основе смесевых газотранспортных характеристик, во всем рассмотренном диапазоне величин доли отбора. Так, при расчете на основе смесевых газотранспортных характеристик значение концентрации азота на ~1.5% ниже относительно значений, полученных для идеальных газотранспортных характеристик. При этом, кривая, полученная на основе значений проницаемости мембраны для компонентов газовой смеси, коррелирует с экспериментально полученными значениями. Таким образом, несмотря на незначительное расхождение в 1.5%, при расчете мембранного газоразделительного процесса для переработки потока воздуха с некоторым постоянным значени-



**Рис. 5.** Зависимость концентрации азота в потоке ретентата волоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.

ем расхода, для достижения, например, концентрации азота в потоке ретентата на уровне 95 об. %, при расчете с использованием газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, будет установлено, что процесс необходимо проводить при доле отбора равной  $\sim 0.48$ . Однако фактически процесс необходимо проводить при значении доли отбора  $\sim 0.54$ . В условиях отсутствия возможности влиять на расход перерабатываемого питающего потока для увеличения доли отбора необходимо увеличивать площадь мембраны и/или давление этого потока, что, в первом случае, приведет к росту капитальных расходов, а во втором – к росту операционных расходов. Таким образом, при некорректном проведении расчета (при использовании газотранспортных характеристик, которые не отражают реальные условия проведения процесса) будет неверно выполнен технико-экономический анализ разрабатываемой технологической схемы.

Эти выводы подтверждаются результатами, полученными для тройной газовой смеси, содержащей азот, кислород и диоксид углерода (рис. 6). Анализируя полученные результаты видно, что разница между значениями концентрации диоксида углерода в потоке пермеата, определенные при использовании газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, превосходят те же значения, полученные на базе смесевых проницаемостей мембраны, составляет от  $\sim 4.6$  до  $\sim 8.8\%$ . При этом, как и в предыдущем случае, величины концентрации диоксида углерода в потоке пермеата, определенные в ходе эксперимента хорошо согласуются с расчетными значениями, определенными при использовании газотранспортных характеристик мембраны, полученными для компонентов смеси. Так, при использовании газотранспортных характеристик мембраны по чистым газам, концентрация  $\text{CO}_2$  на уровне 45 об. % может быть достигнута при проведении газоразделительного процесса со значением доли отбора 0.15. Однако экспериментально установлено, что такая концентрация может быть достигнута при проведении процесса с долей отбора равной 0.1. При улавливании диоксида углерода, критически важными параметрами являются содержание  $\text{CO}_2$  в отбираемом из системы потоке и степень его извлечения. Таким образом, ошибка при проектировании первой разделительной ступени, может повлиять на итоговое значение степени извлечения, что приведет, во-первых, к потере целевого продукта, а во-вторых, к загрязнению сбросного потока, содержание  $\text{CO}_2$  в котором не должно превышать 2 об. %. В таком случае, использование газотранспортных характеристик, которые не отражают реальное поведение системы в конкретных условиях проведения процесса, приведет

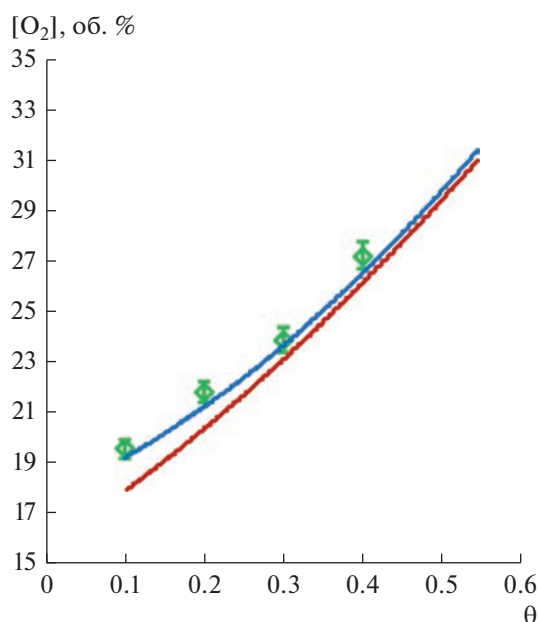


**Рис. 6.** Зависимость концентрации диоксида углерода в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая – результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая – результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры – экспериментальные значения.

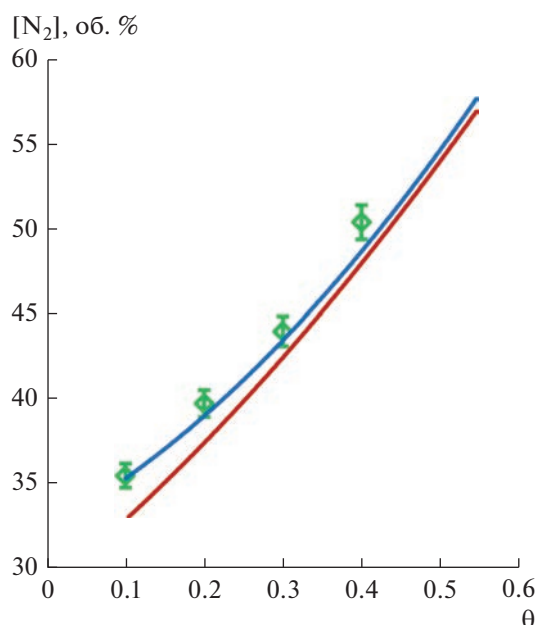
не только к неверной технико-экономической оценке разрабатываемой технологической схемы, но также к невозможности достижения целевых показателей процесса в целом.

На рис. 7 и 8 представлены зависимости концентрации кислорода и азота в потоке пермеата от величины доли отбора, определенные теоретически при использовании газотранспортных характеристик мембраны для чистых газов и компонентов смеси. Также, на этих рисунках представлены значения концентрации кислорода и азота, определенные для разных значений доли отбора в ходе эксперимента. Из представленных графиков зависимостей видно, что зависимость, полученная в результате моделирования процесса с использованием смесевых газотранспортных характеристик, коррелирует с экспериментальными установленными значениями в точках, соответствующих значению доли отбора 0.1, 0.2 и 0.3. При этом, для обоих случаев, значение концентрации кислорода и азота в потоке пермеата, полученное для доли отбора равной 0.4 выше, чем то же значение, полученное в результате симуляции процесса. В абсолютных значениях разница в величинах концентрации кислорода и азота в потоке пермеата, полученных с использованием раз-





**Рис. 7.** Зависимость концентрации кислорода в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.



**Рис. 8.** Зависимость концентрации азота в потоке пермеата полволоконного мембранного модуля от доли отбора. Красная кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для чистых газов; синяя кривая — результат расчета при использовании газотранспортных характеристик волокон из ПФО, полученных для компонентов смеси; зеленые маркеры — экспериментальные значения.

ных газотранспортных характеристик составляет от 1.06 до 1.21% и от 1.95 до 2.20%, соответственно. Такая разница в значениях согласуется с результатами, полученными при разделении воздушной смеси.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования, например, в случаях масштабирования лабораторного образца до пилотного и/или промышленного образца, стоит опираться на газотранспортные характеристики мембранных элементов, определенных для компонентов реальных или имитирующих реальные газовые смеси, чтобы избежать ошибок при технико-экономической оценке целой линии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы была исследована зависимость выходных характеристик газоразделительного процесса, получаемых в результате математического моделирования, от газотранспортных характеристик полволоконной мембраны, определенных в качестве параметров модели на

примере лабораторного мембранного модуля, содержащего полые волокна из полифениленоксида. Так, в результате проведенного исследования, представленного совокупностью теоретического и экспериментального подходов было установлено, что использование газотранспортных характеристик, полученных для чистых газов, при симуляции процесса ошибка, выраженная в достижимой концентрации целевого компонента в потоке продукта, составляет от 1.5 до 8.8%. Такое расхождение может привести как к недостижимости целевых показателей при создании технологической линии, так и к неверной технико-экономической оценке процесса. Таким образом, при проектировании технологических линий с привлечением средств математического моделирования следует опираться на газотранспортные характеристики материала и/или изделия, полученные для компонентов реальных или имитирующих реальные газовых смесей.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, прикладной научно-исследовательский проект молодых штатных работни-

ков РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” № ВИГ-2022-079.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alsawaftah N., Abuwatfa W., Darwish N., Husseini G.* // Water. 2021. V. 13. I. 9. P. 1327.
2. *Chaturvedi P., Moehring N.K., Cheng P., Vlassioux I., Boutilier M.S.H., Kidambi P.R.* // J. Materials Chemistry A. 2022. V. 10. I. 37. P. 19797–19810.
3. *Trubyanov M.M., Drozdov P.N., Atlaskin A.A., Battalov S.V., Puzanov E.S., Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // J. Membrane Science. 2017. V. 530. P. 53–64.
4. *Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Vorotyntsev A.V., Sazanova T.S., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V.* // J. Membrane Science. 2019. V. 587. № 117173.
5. *Ahmad F., Lau K.K., Shariff A.M., Murshid G.* // Computers & Chemical Engineering. 2012. V. 36. I. 1. P. 119–128.
6. *Chu Y., He X.* // Membranes. 2018. V. 8. I. 4. P. 118.
7. *Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Bukovsky M.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V.* // Petroleum Chemistry. 2018. V. 58. I. 6.
8. *Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R.* // J. Membrane Science. 2010. V. 359. I. 1–2. P. 126–139.
9. *Bounaceur R., Berger E., Pfister M., Ramirez Santos A.A., Favre E.* // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 77–91.
10. *Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L., Stolten D.* // J. Membrane Science. 2008. V. 325. I. 1. P. 284–294.
11. *Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G.* // Fuel Processing Technology. 2020. V. 210. № 106550.
12. *Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Stepakova A.N., Tsivkovsky N.S., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Moiseenko I.S., Atlaskina M.E., Suvorov S.S., Stepanova E.A., Vorotyntsev I.V.* // Membranes. 2023. V. 13. I. 3. P. 270.
13. *Yang X., Duke M., Zhang J., Li J. De* // Separation and Purification Technology. 2019. V. 224. P. 121–131.
14. *Maarefian M., Bandehali S., Azami S., Sanaeepur H., Moghadassi A.* // International J. Energy Research. 2019. V. 43. I. 14. P. 8217–8229.
15. *Trubyanov M.M., Mochalov G.M., Suvorov S.S., Puzanov E.S., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M.* // J. Chromatography A. 2018. V. 1560. P. 71–77.
16. *Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I. V., Vorotyntsev V.M.* // Chemical Engineering J. 2020. P. 127726.
17. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V.* // Reactive and Functional Polymers. 2019. V. 134. P. 156–165.
18. *Zhmakin V., Shalygin M., Khotimskiy V., Matson S., Teplyakov V.* // Separation and Purification Technology. 2019. V. 212. P. 877–886.
19. *Ovcharova A., Vasilevsky V., Borisov I., Bazhenov S., Volkov A., Bilyukevich A., Volkov V.* // Separation and Purification Technology. 2017. V. 183. P. 162–172.
20. *Anselmi H., Mirgaux O., Bounaceur R., Patisson F.* // Chemical Engineering & Technology. 2019. V. 42. I. 4. P. 797–804.
21. *Lin H., Freeman B.D.* // J. Membrane Science. 2004. V. 239. I. 1. P. 105–117.
22. *Kim J.H., Lee Y.M.* // J. Membrane Science. 2001. V. 193. I. 2. P. 209–225.
23. *Deng L., Hägg M.B.* // International J. Greenhouse Gas Control. 2010. V. 4. I. 4. P. 638–646.
24. *Deng L., Kim T.J., Hägg M.B.* // J. Membrane Science. 2009. V. 340. I. 1–2. P. 154–163.
25. *Houde A.Y., Krishnakumar B., Charati S.G., Stern S.A., Wiley J.* // J. Applied Polymer Science. 1996. V. 62. I. 13. P. 2181–2192.
26. *Daham Wiheeb A., Mun A., Karim E.A., Mohammed T.E., Othman R.* // Diyala J. Engineering Sciences. 2015. P. 846–854.
27. *Niknejad S.M.S., Savoji H., Pourafshari Chenar M., Soltanieh M.* // International J. Environmental Science and Technology. 2017. V. 14. I. 2. P. 375–384.
28. *Orme C.J., Stewart F.F.* // J. Membrane Science. 2005. V. 253. I. 1–2. P. 243–249.
29. *Makhloufi C., Roizard D., Favre E.* // J. Membrane Science. 2013. V. 441. P. 63–72.
30. *Vorotyntsev I.V., Shablykin D.N., Drozdov P.N., Trubyanov M.M., Petukhov A.N., Battalov S.V.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. I. 2. P. 172–181.
31. *Modigell M., Schumacher M., Teplyakov V.V., Zenkevich V.B.* // Desalination. 2008. V. 224. I. 1–3. P. 186–190.
32. *Platé N.A., Bokarev A.K., Kaliuzhnyi N.E., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V., Yampol'skii Yu.P.* // J. Membrane Science. 1991. V. 60. I. 1. P. 13–24.
33. *Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V.* // Inorganic Materials. 2006. V. 42. I. 3. P. 231–235.
34. *Makhloufi C., Belaissaoui B., Roizard D., Favre E.* // Procedia Engineering. 2012. V. 44. P. 143–146.
35. *Phillip W.A., Martono E., Chen L., Hillmyer M.A., Cussler E.L.* // J. Membrane Science. 2009. V. 337. I. 1. P. 39–46.
36. *Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J.* // J. Polymer Science. 1958. V. 27. I. 115. P. 177–197.
37. *GitHub – CCSI-Toolset/membrane\_model: Membrane Separation Model: Updated hollow fiber membrane model and system example for carbon capture., (n.d.).* [https://github.com/CCSI-Toolset/membrane\\_model](https://github.com/CCSI-Toolset/membrane_model).

## Influence of the Approach to Membrane Mass Transfer Characteristics Determination on the Process Simulation Results

A. A. Atlaskin<sup>1, \*</sup>, S. S. Kryuchkov<sup>1</sup>, A. N. Stepakova<sup>1</sup>, I. S. Moiseenko<sup>1</sup>, N. S. Tsivkovsky<sup>1</sup>,  
K. A. Smorodin<sup>1</sup>, A. N. Petukhov<sup>1, 2</sup>, M. E. Atlaskina<sup>1</sup>, and I. V. Vorotyntsev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
23 Gagarin Avenue, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

*\*e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru*

In this work, the dependence of the output characteristics determined in the simulation of the gas separation membrane process on the gas transport characteristics of the membrane specified as parameters of the membrane module model has been investigated. The study was carried out on a laboratory setup containing polyphenylene oxide hollow fibres. As a result of this integrated study, including theoretical and experimental approaches, it has been determined that when using the ideal gas transport characteristics obtained for pure gases to simulate the process, the error expressed in achievable concentration of the target component in the product stream ranges from 1.5 to 8.8% compared to the experimentally obtained values for the same module geometry and the same membrane area. This discrepancy can lead both to unattainable targets for the technological line and to an incorrect technical and economic evaluation of the process. Thus, the design of technological lines using mathematical modelling tools should be based on the “effective” gas transport characteristics of the material and/or product obtained for the components of real gas mixtures or simulating real gas mixtures.

**Keywords:** membrane gas separation, polyphenylene oxide, mathematical modelling, nitrogen, oxygen, carbon dioxide