



На правах рукописи

**Дроздов Павел Николаевич**

**Глубокая очистка газов методом мембранного  
газоразделения**

02.00.04 - Физическая химия  
(технические науки)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Нижний Новгород – 2005

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете на кафедре "Физика и технология материалов и компонентов электронной техники".

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
**Воротынцев Владимир Михайлович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Тепляков Владимир Васильевич**

доктор технических наук, профессор  
**Михаленко Михаил Григорьевич**

доктор химических наук, профессор  
**Степанов Виктор Михайлович**

Ведущая организация: **ФГУП "Государственный ордена  
Трудового Красного Знамени НИИ  
химических реактивов и особо чистых  
химических веществ" (ФГУП "ИРЕА")**

Защита диссертации состоится «11» ноября 2005 года в 14 час.  
на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском  
государственном техническом университете по адресу: 603600 г. Нижний  
Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского  
государственного технического университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета **СОКОЛОВА Т.Н.**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Метод разделения газов с помощью непористых полимерных мембран является сравнительно новым процессом разделения, нашедшим применение в промышленности. К достоинствам метода относится непрерывность процесса, его низкая энерго- и материалоемкость, относительная простота применяемых массообменных аппаратов. Процессы разделения проводятся при комнатной температуре без фазовых превращений, не создают вредных выбросов и не требуют реагентов. Имеется возможность изменения эффективности разделительного процесса путем изменения свойств полимерного материала мембраны, повышения селективности и проницаемости.

В настоящее время мембранное разделение является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей технологии разделения газов. Идет развитие как теоретического описания процесса и изучение новых схем его проведения, так и экспериментальное исследование мембранного метода, разработка новых типов мембран и мембранных модулей. Значительный вклад в разработку процесса мембранного газоразделения внесли R.W.Baker, M.Benedict, K.Cohen, S.T.Hwang, K.Kammermeyer, W.J.Koros, M.H.V.Mulder, C.Y.Pan, R.Rautenbach, S.A.Stern, В.В.Волков, В.П.Дубяга, Ю.И.Дыгнерский, Ю.И.Киселев, Н.А.Колокольцев, Н.И.Лагунцов, Н.И.Николаев, Н.А.Платэ, С.А.Рейтлингер, А.М.Розен, С.И.Семенова, О.Г.Талакин, В.В.Тепляков, С.Ф.Тимашев, А.Е.Чалых, Л.Н.Чекалов, Ю.П.Ямпольский и многие другие. Однако теоретических и экспериментальных исследований мембранного метода применительно к глубокой очистке газов практически не проводилось, не рассмотрены предельные возможности метода. Отсутствуют сведения и о мембранных модулях с высокой степенью разделения. Внимание исследователей в основном сосредоточено на разработке мембранных аппаратов с высокой производительностью, а не с высокой степенью разделения. Производство высокочистых веществ, как правило, является малотоннажным, поэтому проблема высокой производительности не стоит так остро, как проблема высокой степени разделения в мембранном аппарате.

По сравнению с традиционными методами глубокой очистки газов, мембранный метод может оказаться более экономичным и эффективным для очистки ряда веществ. Так, по сравнению с методом низкотемпературной ректификации, мембранное разделение проводится при комнатной температуре и без фазовых превращений. Отсутствие жидкой фазы в методе мембранного газоразделения при работе с такими взрывоопасными веществами, как летучие неорганические гидриды, существенно увеличивает безопасность процесса. По сравнению с адсорбцией и химическими методами очистки исследуемый метод является непрерывным и не требует применения каких либо реагентов.

Разработка мембранного метода глубокой очистки газов связана с решением крупной научной проблемы - созданием научных основ глубокой очистки газов с помощью непористых полимерных мембран, а также с созданием технологии глубокой очистки газов методом мембранного газоразделения.

Диссертационная работа выполнялась по распоряжению директивных органов, а также по госконтракту с Министерством промышленности, науки и технологии РФ № 35.663.11.0039 от 06.04.2002 г. согласно программе «Национальная технологическая база» на 2002 – 2006 гг. и поддерживалась грантом Международного научно-технического центра № 2372.

**Цели диссертационной работы:** 1. Разработка научных основ глубокой очистки газов методом мембранного газоразделения, включающих:

- Разработку математической модели процесса глубокой очистки газов от легкопроникающих примесей с учетом продольного перемешивания в радиальных и прямоугольных плоскопараллельных мембранных модулях в вакуумном режиме и режиме поперечного тока. Проведение проверки модели для радиальных мембранных модулей.

- Введение понятия о безотборном режиме процесса глубокой очистки газов в мембранном модуле.

- Теоретическое и экспериментальное определение влияния рецикла выходного потока и рециркуляции по пермеату на процесс разделения в мембранном модуле.

- Разработку математического описания каскадов типа “непрерывная мембранная колонна” для процесса глубокой очистки газов.

- Экспериментальное определение проницаемости летучих гидридов элементов III – VI групп и зависимости коэффициента разделения на непористых полимерных мембранах от концентрации примеси в интервале от 10 % (об.) до  $3 \cdot 10^{-7}$  % (об.).

2. Решение важной научно-технической проблемы создания технологии глубокой очистки газов методом мембранного газоразделения, включающей:

- Разработку высокоэффективного противоточного радиального мембранного модуля и его практическое применение для глубокой очистки газов.

- Разработку высокоэффективных каскадов типа “непрерывная мембранная колонна” и их применение для процесса глубокой очистки газов от примеси паров и неконденсирующихся примесей.

- Разработку комбинированных методов глубокой очистки веществ, сочетающих ректификацию и мембранное газоразделение, а также абсорбцию и ревапорацию.

- Создание технологии глубокой очистки моногермана от примеси воды, а моносилана от примеси хлорсиланов, лимитирующих чистоту этих

гидридов, а также очистки моносилана, моногермана и хлористого водорода от взвешенных частиц. Разработку технологии глубокой очистки постоянных газов от примеси воды и углеводов.

**Научная новизна.** 1. Впервые получены экспериментальные значения проницаемости летучих гидридов элементов III – VI групп и показана возможность их глубокой очистки методом мембранного газоразделения.

2. Впервые показано, что величина коэффициента разделения (селективность) газоразделительных полимерных мембран для газовых смесей не зависит от концентрации примеси при ее значении  $1 \cdot 10^{-1} \div 3 \cdot 10^{-7}$  % (об.).

3. Найдено, что величина степени разделения в мембранном модуле с уменьшением концентрации легкопроникающей примеси увеличивается и достигает максимального значения. Впервые введено понятие безотборного процесса глубокой очистки газов в модуле и с его помощью проведено сравнение радиального и прямоугольного модуля.

4. Впервые получено аналитическое выражение для степени разделения радиального и прямоугольного плоскопараллельного мембранного модуля в вакуумном режиме и режиме поперечного тока с учетом продольного перемешивания в случае глубокой очистки газов. Установлены теоретические и экспериментальные закономерности глубокой очистки газов в радиальных мембранных модулях в условиях, близких к вакуумному режиму. Экспериментально определена степень разделения мембранного модуля с газоразделительной мембраной типа «Силар» и ионообменной перфторированной сульфокатионитовой мембраной МФ-4СК.

5. Разработана математическая модель процесса глубокой очистки газов в противоточных радиальных мембранных модулях с учетом рецикла выходного потока. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных и показано их хорошее согласие.

6. Рассмотрены мембранные модули с рециркуляцией по пермеату, а также каскады типа "непрерывная мембранная колонна" и проведено их сравнение для глубокой очистки газов.

7. Рассмотрена глубокая очистка веществ комбинированным методом, включающим ректификацию и мембранное газоразделение, а также абсорбцию и перапорацию.

**Практическая значимость работы.** 1. Впервые на основе теоретических и экспериментальных данных созданы радиальные противоточные мембранные модули и каскады на их основе, которые позволяют проводить глубокую очистку газов от легкопроникающих неконденсирующихся примесей, а также от примеси паров.

2. Показано, что проведение процесса в режиме рецикла выходного потока в случае использования высокоселективных мембран, обладающих низкой проницаемостью по основному компоненту, позволяет существенно увеличить степень разделения и производительность

мембранного модуля. Также найдено, что введение режима рецикла выходного потока позволяет существенно расширить рабочий интервал отношения давлений в полостях мембранного модуля, что дает возможность использовать компрессоры с меньшей степенью сжатия.

3. Впервые предложен новый метод, сочетающий абсорбцию и первапарацию, апробированный при получении хлористого водорода из смеси хлористого водорода с водородом или аргоном,

4. На радиальном противоточном мембранном модуле проведена глубокая очистка гелия и аргона от примеси воды, а на каскаде типа "непрерывная мембранная колонна" – очистка аргона от углеводородов.

5. Проведена глубокая очистка моногермана и моносилана от примеси металлов в виде взвешенных частиц. На радиальном противоточном модуле определена эффективность очистки моносилана от хлорсиланов, а также моногермана от примеси воды. Определены электрофизические параметры эпитаксиальных структур, полученных газофазной эпитаксией из очищенного высококачественного моногермана<sup>1</sup>. Метод глубокой очистки моносилана внедрен на ООО «Фирма «Хорст».

#### Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально определенные значения коэффициента проницаемости летучих гидридов элементов III – IV групп.

2. Методика определения коэффициентов разделения на непористых полимерных мембранах при низкой концентрации примеси. Зависимость коэффициента разделения от концентрации примеси в интервале ее значений  $1 \cdot 10^{-1} \% (\text{об.}) - 3 \cdot 10^{17} \% (\text{об.})$ .

3. Математическая модель процесса глубокой очистки газов от легкопроникающих примесей с учетом продольного перемешивания в вакуумном режиме и режиме поперечного тока, а также в режиме противоточного движения смеси в каналах модуля с рециклом выходного потока.

4. Экспериментальные закономерности глубокой очистки газов в разработанных радиальных мембранных модулях без учета и с учетом рецикла выходного потока. Результаты проведения глубокой очистки гелия, аргона, моногермана и моносилана.

5. Понятие о безотборном режиме процесса глубокой очистки газов в мембранном модуле и методика его использования для сравнения различных типов мембранных модулей, а также понятие о непроточном мембранном модуле с полимерными мембранами и их математическое моделирование.

6. Математическая модель и экспериментальные закономерности процесса глубокой очистки в мембранных модулях с рециркуляцией по пермеату и каскадах типа "непрерывная мембранная колонна".

<sup>1</sup> Определение электрофизических параметров эпитаксиальных структур проведено О.А. Кузнецовым в НИФТИ при ННГУ г. Нижний Новгород

7. Математическая модель «глубокой очистки» веществ комбинированным методом, включающим ректификацию и мембранное газоразделение, а также абсорбцию и пердвпорацию»

**Личный вклад автора:** обоснование и постановка теоретических и экспериментальных исследований; разработка математических моделей, разработка методик эксперимента и руководство его проведением, участие в получении экспериментального материала, анализе и систематизации расчетных и экспериментальных данных, формулировании выводов и положений, в разработке радиальных противоточных мембранных модулей и каскадов на их основе.

Полимерные материалы получены из НПО «Полимерсинтез» (город Владимир) и НПО «Пластполимер» (город Санкт-Петербург).

**Апробация работы.** Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на ряде Республиканских, Всесоюзных, Всероссийских, Европейских и Международных научных конференция в период с 1985 по 2004 гг.:

УП, УПВ Всесоюзные конференции по получению и анализу веществ особой чистоты (Горький, 1985; Горький, 1988),

IX, X, XI, XII Всероссийские конференции по химии высокочистых веществ (Н. Новгород, 1992; Н. Новгород, 1995; Н. Новгород, 2000),

IY Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей (Москва, 1987),

Всесоюзная конференция по мембранным методам разделения смесей (Черкассы, 1991),

Всероссийские конференции «Мембраны-98» (Москва, 1998), «Мембраны – 2001» (Москва, 2001),

I Республиканская конференция по мембранам и мембранной технологии (Киев, 1987),

Европейские научные конференции Euromembrane - 99 (Leuven, Belgium, 1999), Euromembrane - 2000 (Jerusalem, Israel, 2000), Euromembrane – 2004 (Hamburg, Germany, 2004),

Международный симпозиум по разделению газов и паров (Суздаль, СССР, 1989),

Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды» (Томск, 1995),

Международный конгресс по мембранам и мембранным процессам (Toulouse, France, 2002),

1-й Итальяно – Русский симпозиум «Membrane Technology for a Sustainable Industrial Production» (Cetraro, Italy, 2003),

XIY и XVII Менделеевские съезды по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989; Казань, 2003).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 62 работах, среди которых 23 статьи в центральных научных журналах РАН, 3 статьи в журнале «Известия Академии Инженерных Наук», 4 статьи в

международных журналах. По результатам работы получено два авторских свидетельства и один патент.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из 6 глав, введения, заключения, списка литературы и приложения. Содержание изложено на 320 страницах, включает 84 рисунка и 15 таблиц. Список литературы содержит 321 наименование.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Литературный обзор

Для проведения процесса разделения газов с помощью непористой полимерной мембраны необходимо изучение проницаемости компонентов смеси, которая определяется их диффузией и растворимостью в материале мембраны. Кроме того, необходим расчет степени разделения, что связано с использованием математической модели, описывающей данный процесс. Наиболее высокая степень разделения от легкопроникающих примесей достигается в случае применения режима идеального вытеснения. Наименее эффективным режимом является случай полного перемешивания в обоих каналах модуля. Данные модели могут приближенно описывать процесс разделения лишь в определенных условиях. В общем случае величина степени разделения находится между этими предельными режимами и зависит от параметров процесса.

Увеличить степень разделения в мембранном аппарате можно за счет применения каскадов. Использование многоступенчатых каскадов приводит к существенному усложнению процесса, увеличению его материалоемкости и не нашло широкого применения на практике (кроме разделения изотопов). С этой точки зрения более перспективны каскады, получившие название "непрерывная мембранная колонна". Однако практического применения данные аппараты пока не нашли.

Кроме того, увеличить степень разделения газовой смеси в мембранном аппарате можно за счет рециркуляции, использования рецикла по выходному потоку и при сочетании мембранных методов разделения с другими процессами, однако возможности их применения для глубокой очистки газов не изучены.

Из обзора можно сделать вывод, что теоретических и экспериментальных исследований по глубокой очистке газов от легкопроникающих примесей методом мембранного газоразделения практически не проводилось, не изучена зависимость коэффициента разделения от концентрации примеси в области микроконцентраций, не разработаны модели процесса глубокой очистки газов, не определены предельные возможности мембранных аппаратов, отсутствуют сведения о высокоэффективных мембранных модулях.



## Проницаемость и селективность газоразделительных мембран

В настоящей работе определяли коэффициенты проницаемости сплошной мембраны типа «Силар», проницаемость асимметричной мембраны типа «Силар» и ацетатцеллюлозной мембраны, композиционной мембраны типа «Лестосил», а также перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК. Величину проницаемости газов находили манометрическим методом, а паров воды – весовым методом. Значение коэффициента разделения газовых смесей определяли исходя из концентраций примеси в напорном и дренажном каналах модуля, которые находили с помощью хроматографического метода. Наибольшую ошибку в определении коэффициента проницаемости вносит измерение толщины мембраны. Относительная ошибка в определении коэффициента проницаемости составляет 15 %. Максимальная относительная ошибка в определении проницаемости газов не превышала 5 %, а паров воды - 15%.

Полученные значения коэффициентов проницаемости высокочистых летучих гидридов элементов III-VI групп приведены в таблице. Измерения проводили при давлении газов в напорном канале, равном 0,1 МПа, а в дренажном канале – не более 3 кПа. Давление пара легколетучих жидкостей в напорном канале соответствовало давлению их насыщенных паров при 296 К.

**Таблица**  
**Коэффициенты проницаемости летучих гидридов элементов III-VI групп для мембраны типа «Силар»**

Гидрид	Группа	$P \cdot 10^{13}$ (моль·м)/м <sup>2</sup> ·с·Па
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	III	2,7
CH <sub>4</sub>	IV	1,4
SiH <sub>4</sub>	IV	1,5
GeH <sub>4</sub>	IV	2,8
NH <sub>3</sub>	V	14,5
PH <sub>3</sub>	V	5,8
AsH <sub>3</sub>	V	8,3
H <sub>2</sub> O	VI	26,5
H <sub>2</sub> S	VI	12,8
H <sub>2</sub> Se	VI	13,7

Видно, что для мембраны на основе полидиметилсилоксана типа «Силар» проницаемость паров воды существенно превышает проницаемость, например, моносилана и моногермана.

Также для данной мембраны было найдено, что проницаемость хлорсиланов (дихлорсилана, трихлорсилана и четыреххлористого кремния) более чем в 20 раз превышает проницаемость моносилана.

В случае если примесный компонент существенно модифицирует свойства мембраны (перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК – пары воды), то величина проницаемости существенно зависит от содержания примеси в газе.

При определении коэффициента разделения (или селективности мембраны применительно к реальной смеси) легкопроникающий компонент преимущественно проходит через мембрану, и его концентрация вдоль поверхности мембраны изменяется. Поэтому предварительно проводили расчет параметров процесса, необходимых для предотвращения изменения концентрации примеси в напорном канале и обеспечения минимальной ошибки эксперимента. В случае выполнения данного условия дополнительное перемешивание газовой смеси около поверхности мембраны не приводило к какому-либо изменению результатов. Это свидетельствует о построении концентрации примеси вдоль поверхности мембраны, а также об отсутствии явления концентрационной поляризации.

При определении селективности максимальная относительная ошибка не превышала 10 %. На рис. 1 приведена зависимость величины коэффициента разделения  $\alpha$  от концентрации примеси на входе в ячейку, которая в условиях эксперимента равняется концентрации примеси в напорном канале ( $C_1$ ). Здесь коэффициент разделения  $\alpha$  равняется отношению проницаемости компонентов, находящихся в смеси при

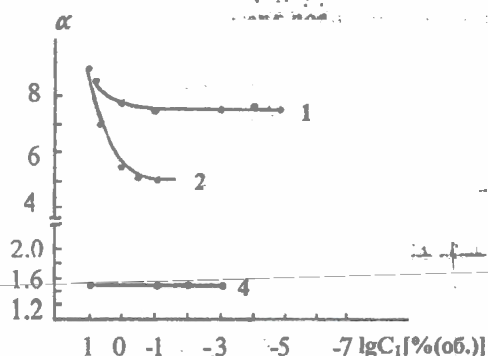


Рисунок 1. Зависимость коэффициента разделения от концентрации примеси для мембраны типа «Силар». (1) - система Ag-примесь  $C_3H_8$ ,  $\alpha_{ид} = 8,7$ ; (2) - Ag-примесь  $CO_2$ ,  $\alpha_{ид} = 5,5$ ; (3) -  $GeH_4$ -примесь  $PH_3$ ,  $\alpha_{ид} = 2,1$ ; (4) - Ag-примесь  $CH_4$ ,  $\alpha_{ид} = 1,5$ .

О.Н

заданных парциальных давлениях. В общем случае он не совпадает с идеальным коэффициентом разделения  $\alpha_{ид}$ , равным отношению проницаемости индивидуальных примесного и основного компонентов. Из рисунка видно, что для газоразделительных мембран (например, на основе полидиметилсилоксана) коэффициент разделения не зависит от содержания примесного компонента при его низкой концентрации. Это свидетельствует о возможности использования метода диффузии через полимерные мембраны применительно к глубокой очистке газов.

Аналогичный вывод был сделан рядом авторов по отношению к дистилляционным методам глубокой очистки жидкостей.

### Расчет мембранного модуля для глубокой очистки газов

При расчете мембранного разделения газовых смесей со сравнимыми концентрациями, продольное перемешивание, как правило, не учитывается. Исходя из известной формулы для вакуумного режима, аналогичной уравнению Релея, когда отношение давлений соответственно в дренажном и напорном каналах  $P$  равно нулю, найдена зависимость степени разделения от концентрации легкопроникающей примеси. Показано, что значение степени разделения будет максимальным при низком содержании примеси для одних и тех же соотношений потоков на входе и выходе из напорного канала модуля (или одинаковой степени отбора через мембрану). Это связано с тем, что при низкой концентрации примеси через мембрану проходит большая доля исходного потока примеси, чем при ее высоком начальном содержании. Поэтому в случае глубокой очистки газов градиент концентрации примеси и связанное с ним продольное перемешивание также будет достигать максимального значения. С учетом этого, при теоретическом описании процесса, когда нужно реализовывать предельные режимы работы аппарата и сравнительно невысокую его производительность, необходимо рассматривать продольное перемешивание.

Известно, что плоскопараллельные прямоугольные мембранные модули имеют весьма высокую степень разделения. Кроме того, для этих модулей можно получить заданные геометрические характеристики дренажного канала. Еще более перспективными являются плоскопараллельные радиальные модули с движением газовой смеси в напорном канале от периферии к центру. Схема такого модуля с противоточным движением в каналах приведена на рис. 2. Модуль представляет собой круглую ячейку, в которой противоточное движение

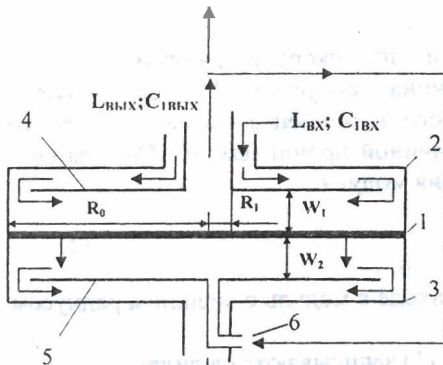


Рисунок 2. Схема радиального противоточного мембранного модуля.

1 - мембрана, 2,3 - полости высокого и низкого давления соответственно, 4,5 - распределительные диски, 6 - штуцер для ввода газа в полость низкого давления.

газовой смеси вдоль мембраны обеспечивается за счет распределительных дисков. В случае, когда давление газовой смеси в дренажном канале необходимо получить близким к нулю, распределительный диск в этом канале заменяется перфорированным дренажным диском.

Как будет видно из последующих расчетов, радиальные модули имеют высокую степень разделения и являются более эффективными, чем прямоугольные плоскопараллельные мембранные модули. Кроме того, здесь отсутствуют паразитные потоки, снижающие эффективность разделения.

### Глубокая очистка газов в вакуумном режиме и режиме поперечного тока с учетом продольного перемешивания

В вакуумном режиме, когда давление в дренажном канале можно не учитывать, уравнение массопереноса в стационарном состоянии в напорном канале записывается в следующем виде:

$$D_1 \frac{d^2 C_1}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d(R V_1 C_1)}{dR} + \frac{D_1}{R} \frac{dC_1}{dR} = \frac{Q_A C_1 P_1}{\rho W_1}. \quad (1)$$

Здесь  $C_1$  - мольная доля примеси в какой-либо точке напорного канала,  $C_1 \ll 1$ ;  $V_1$  - линейная скорость потока газовой смеси в напорном канале;  $D_1$  - коэффициент продольного перемешивания примеси в газе в напорном канале;  $\rho$  - мольная плотность смеси;  $W_1$  - величина зазора в напорном канале, по которому движется газовая смесь;  $R$  - координата по радиусу мембраны;  $Q_A$  - проницаемость примесного компонента через мембрану;  $P_1$  - давление в напорном канале, считается постоянным.

Уравнение (1) записано для случая постоянной величины давления газовой смеси в напорном канале и отсутствия концентрационной поляризации. Первый член в левой части учитывает влияние продольного перемешивания примеси на процесс массопереноса.

Для случая глубокой очистки газов вследствие малой концентрации примесного компонента его влиянием на скорость движения газа по каналу можно пренебречь. Величина скорости  $V_1$  определяется изменением скорости потока основного компонента смеси за счет его проникновения через мембрану с величиной проницаемости  $Q_B$  и за счет изменения площади проходного сечения модуля:

$$V_1 = V_{ВХ} \frac{R_0}{R} - \frac{Q_B P_1 R_0^2}{2 W_1 R \rho} + \frac{Q_B P_1 R}{2 W_1 \rho}, \quad (2)$$

где  $V_{ВХ}$  - скорость движения смеси на входе в модуль с внешним радиусом  $R_0$ .

Граничные условия для уравнения (1) записываются в виде:

$$V_{\text{ВХ}} C_{1\text{ВХ}} = V_{\text{ВХ}} C_1 + D_1 \frac{dC_1}{dR} \quad \text{при } R=R_0, \quad (3)$$

$$dC_1/dR=0 \quad \text{при } R=R_1. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4)  $R_1$  – радиус цилиндрического канала для вывода газовой смеси из полости высокого давления модуля,  $C_{1\text{ВХ}}$  – концентрация примеси в потоке на входе в мембранный модуль.

Из уравнений (1)-(4) для случая малых величин  $R_1$  получим выражение для степени разделения при очистке от легкопроникающей примеси, определяемой как отношение концентрации примеси на входе в напорный канал  $C_{1\text{ВХ}}$  к концентрации примеси на выходе из него  $C_{1\text{ВЫХ}}$  (F).

$$F = \Phi(1 - \alpha; 1 + L_{\text{ВХ}}^* - L_M^*; -L_M^*) - \frac{(1 - \alpha)L_M^* \Phi(2 - \alpha; 2 + L_{\text{ВХ}}^* - L_M^*; -L_M^*)}{L_{\text{ВХ}}^* (1 + L_{\text{ВХ}}^* - L_M^*)}, \quad (5)$$

где  $\alpha = Q_A/Q_B$ ;  $L_{\text{ВХ}}^* = L_{\text{ВХ}} / 4\pi W_1 D_1 \rho$ ;  $L_M^* = L_M / 4\pi W_1 D_1 \rho$ ;  $L_{\text{ВХ}}$ ,  $L_M$  – молярный поток смеси на входе в мембранный модуль и через мембрану, соответственно,  $L_M = Q_B P_1 \pi R_0^2$ ;  $\Phi$  – вырожденная гипергеометрическая функция.

Видно, что степень разделения зависит от коэффициента разделения, потока на входе в модуль и потока через мембрану, от свойств разделяемой смеси и параметров мембранного модуля.

В предельном случае, когда диффузионное число Пекле  $Pe_1 = V_1 R_0 / D_1$  много меньше единицы, т.е. реализуется случай полного перемешивания в модуле, из (5) следует, что

$$F = \alpha - (\alpha - 1)(L_{\text{ВЫХ}} / L_{\text{ВХ}}), \quad (6)$$

где  $L_{\text{ВЫХ}}$  – поток смеси на выходе из напорного канала мембранного модуля. Если число Пекле много больше единицы, т.е. реализуется случай идеального вытеснения, из (5) можно получить, что

$$F = (L_{\text{ВХ}} / L_{\text{ВЫХ}})^{\alpha - 1}. \quad (7)$$

Уравнение (7) аналогично формуле Релея для случая низкой концентрации примесного компонента.

Из расчетов, аналогичных приведенным ранее [уравнения (1)-(4)] следует, что в случае, когда процесс массопереноса описывается моделью поперечного тока, степень разделения также характеризуется уравнениями (5)-(7). Однако в этом случае вместо величины  $\alpha$  необходимо записать эффективный коэффициент разделения

$$\alpha^* = \alpha / [1 + (\alpha + 1)P_2/P_1], \quad (8)$$

а величину потока через мембрану  $L_M$  выразить, используя разность ( $P_1 - P_2$ ) вместо значения  $P_1$ , где  $P_2$  – давление газовой смеси в дренажном канале, которое считается постоянным.

Предельный режим работы мембранных модулей может быть получен при рассмотрении безотборного процесса, когда скорость отбора

газовой смеси из напорного канала стремится к нулю. В этом случае проводится разделение всей исходной смеси, поэтому степень разделения – максимальна. Как следует из уравнения (5), с уменьшением скорости отбора степень разделения модуля возрастает и в безотборном режиме она может быть записана в виде:

$$F_0 = \alpha \Phi(1 - \alpha; 2; -\text{Pe}_{01}/2), \quad (9)$$

где  $\text{Pe}_{01} = L_M / (2\pi W_1 D_1 \rho) = 2L_M^* = V_M R_0 / D_1$ ,  $V_M = L_M / (2\pi R_0 W_1 \rho)$ .

Из уравнения (9) видно, что предельное значение степени разделения в вакуумном безотборном режиме ( $F_0$ ) для радиального мембранного модуля определяется только коэффициентом разделения и числом Пекле, которое, в свою очередь, зависит от размера мембраны, величины зазора, коэффициента продольного перемешивания примеси в газовой фазе, плотности смеси и величины проницаемости.

Понятие о безотборном режиме может быть использовано для сравнения мембранных модулей различного типа. Так, степень разделения прямоугольного плоскопараллельного мембранного модуля в вакуумном безотборном режиме может быть записана в виде:

$$F_0 = \Phi\left(\frac{1}{2} - \frac{\alpha}{2}; \frac{1}{2}; -\frac{\text{Pe}_{01}}{2}\right) + (\alpha - 1) \Phi\left(\frac{3}{2} - \frac{\alpha}{2}; \frac{3}{2}; -\frac{\text{Pe}_{01}}{2}\right). \quad (10)$$

Здесь величина  $R_0$  в числе Пекле обозначает длину мембраны.

Сравнивая величину степени разделения радиального и прямоугольного мембранных модулей (рис. 3) можно найти, что эффективность очистки в радиальных модулях существенно выше, чем в прямоугольных. Это можно объяснить следующим. В мембранном

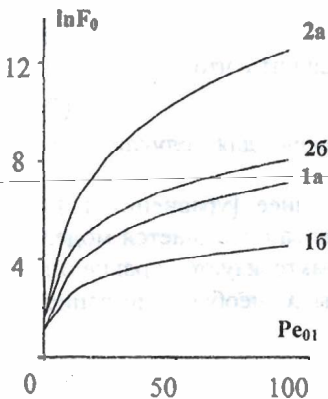


Рисунок 3. Зависимость степени разделения от числа Пекле в радиальном (а) и прямоугольном (б) мембранных модулях для безотборного режима.

$\alpha$ : (1)-3; (2)-5. Расчет по (9), (10).

модуле часть газовой смеси отбирается через мембрану. Поэтому в прямоугольных модулях по мере продвижения смеси вдоль поверхности мембраны происходит постоянное снижение скорости потока газа, в результате чего усиливается влияние продольного диффузионного

перемешивания на процесс разделения. В радиальных же модулях линейная скорость газовой смеси при ее движении в напорном канале от периферии к центру изменяется сравнительно слабо. Из рис. 3 следует, что чем выше величина  $\alpha$  и число Пекле, тем выше степень разделения в модуле. Если число Пекле равняется нулю (случай полного перемешивания), то значение степени разделения  $F_0$  равно величине  $\alpha$ . Если число Пекле стремится к бесконечности (случай идеального вытеснения), величина  $F_0$  также стремится к бесконечности. В реальных условиях на процессы разделения оказывает влияние продольное перемешивание, характеризуемое числом Пекле, и значение  $F_0$  находится между этими крайними величинами.

На основе представления о безотборном режиме в работе проведен расчет степени разделения в мембранном модуле в режиме, близком к вакуумному, когда давление в дренажном канале весьма мало, но отличается от нулевого и постоянно. При этом считается, что вследствие низкого давления диффузионное перемешивание примеси в дренажном канале происходит достаточно интенсивно и концентрация примеси в нем — постоянна. Тогда величина степени разделения в безотборном режиме определяется как

$$F_{0,p} = \left\{ \left( 1 + \frac{\alpha P}{1 - \alpha - P} \right) \left[ \frac{\alpha}{1 - P} \Phi \left( 1 - \frac{\alpha}{1 - P}, 2, -\frac{Pe_{01}}{2} \right) \right]^{-1} - \frac{\alpha P}{1 - \alpha - P} \right\}^{-1} \quad (11)$$

Из уравнения следует, что в рассматриваемом случае на величину степени разделения кроме значений коэффициента разделения и числа Пекле также влияет и отношение давлений  $P = P_2/P_1$ . Это может ограничивать возможности использования процесса глубокой очистки при сравнительно высокой величине  $P$ .

Изучение глубокой очистки газов в радиальных мембранных модулях проводили в условиях, близких к вакуумному режиму, при минимальной величине давления газа в дренажном канале.

В работе изучали перфторированные сульфокатионитовые ионообменные мембраны марки МФ-4СК, которые характеризуются высокой селективностью в системе пары воды — газ. Данные мембраны практически непроницаемы для очищаемого от примеси воды компонента. Поэтому при использовании таких мембран можно создать весьма низкое давление в дренажном канале. Показано, что при использовании мембраны марки МФ-4СК можно снизить концентрацию примеси воды в очищенном газе до уровня  $5 \cdot 10^{-4}$  % (об.). Более низкого содержания примеси воды в очищаемом газе достичь не удастся. Это связано, в первую очередь, с существенной проницаемостью паров воды от их парциального давления.

Кроме того, в работе изучали процесс очистки на газоразделительных

мембранах типа "Силар". Эксперименты проводили на модельной смеси аргон - примесь пропана с концентрацией 2 % (об.). В этом случае при проведении процесса очистки и снижении концентрации примеси величина коэффициента разделения  $\alpha$  оставалась постоянной. Максимальная относительная погрешность при определении степени разделения не превышает 15 %.

На рис. 4 приведена зависимость степени разделения от соотношения потоков на входе и выходе из напорного канала мембранного модуля.

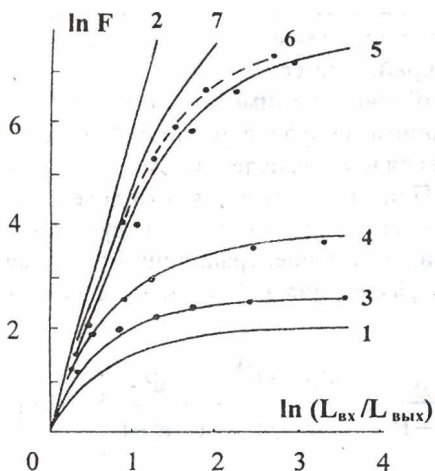


Рисунок 4. Зависимость степени разделения от соотношения потоков.

$R_0 = 1,7$  см;  $\alpha = 7,3$ ;  $Q_B = 1,9 \cdot 10^{-8}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па); (1)- расчет по (6); (2)-расчет по (7); (3)-(5),(7)- расчет по (5); (7)- расчет для условий кривой (6);  $W_1$ , мм: (3),(4) - 1,1; (5),(6) - 0,06;  $P_1$ , МПа: (3),(5) - 0,1; (4),(6) - 0,4.

• - экспериментальные данные.

Для всех экспериментальных точек (кроме расположенных на кривой 6) наблюдается хорошее согласие с расчетами по уравнению (5). С уменьшением величины зазора в напорном канале и с увеличением в нем давления степень разделения возрастает, что объясняется уменьшением влияния продольного перемешивания на процесс разделения. Для экспериментальных точек, расположенных на кривой 6, наблюдается существенное расхождение с соответствующими расчетными данными (кривая 7). Расхождение определяется ограничениями режима глубокой очистки, близкого к вакуумному. Как следует из уравнения (11) для условий эксперимента, соответствующих кривой 6 ( $P_1 = 0,4$  МПа,  $P_2 = 80$  Па), величина степени разделения в безотборном режиме будет равняться  $F_{0,p} = 4,4 \cdot 10^3$ , что существенно ниже (более, чем на порядок) расчетной величины  $F_0$  по уравнению (9) для вакуумного режима. Это связано с тем, что давление газа в дренажном канале невозможно обеспечить равным нулю. Поэтому в предельном случае парциальное давление примеси на выходе из напорного канала становится сравнимым с парциальным давлением примеси в дренажном канале, движущая сила процесса уменьшается, и процесс массопереноса существенно замедляется. Следует отметить, что полученная величина  $F$  наибольшая



среди литературных данных. Для дальнейшего увеличения степени разделения необходимо использовать модули с противоточным режимом.

### Глубокая очистка газов в модулях с противоточным режимом

Рассмотрим стационарный процесс глубокой очистки в разработанном нами противоточном радиальном мембранном модуле (рис.2). Процесс массопереноса в напорном и дренажном каналах модуля описывается следующими уравнениями в безразмерном виде:

$$\frac{1}{Pe_1} \frac{d^2 c_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \left[ \frac{1}{Pe_1} + 1 - \frac{h}{2} (1-P)(1-r^2) \right] \frac{dc_1}{dr} + h(1-\alpha-P)c_1 + ahPc_2 = 0 \quad (12)$$

$$\frac{1}{Pe_2} \frac{d^2 c_2}{dr^2} + \frac{1}{r} \left[ \frac{1}{Pe_2} - \frac{h}{2} (1-P)(r^2 - r_1^2) \right] \frac{dc_2}{dr} + h[1 + (\alpha-1)P]c_2 + ahc_1 = 0. \quad (13)$$

Используются следующие граничные условия:

$$\frac{1}{Pe_1} \frac{dc_1}{dr} + c_1 = 1, \quad \frac{dc_2}{dr} = 0 \quad \text{при } r=1, \quad (14)$$

$$\frac{dc_1}{dr} = 0, \quad \frac{dc_2}{dr} = 0 \quad \text{при } r=r_1. \quad (15)$$

Здесь  $c_1$  и  $c_2$  – относительные концентрации,  $c_1 = C_1/C_{1ВХ}$ ,  $c_2 = C_2/C_{1ВХ}$ , где  $C_2$  – концентрация примеси в дренажном канале;  $r$ ,  $r_1$  – относительные координаты,  $r = R/R_0$ ,  $r_1 = R_1/R_0$ ;  $Pe_2 = V_{ВХ} R_0 W_1 / (D_2 W_2)$  – аналог диффузионного числа Пекле для дренажного канала,  $W_2$  – величина зазора в дренажном канале,  $D_2$  – коэффициент продольного перемешивания в дренажном канале;  $h = 2\pi R_0^2 Q_B P_1 / L_{ВХ}$  – безразмерный параметр,  $L_{ВХ} = 2\pi R_0 W_1 V_{ВХ} \rho$ .  $P_1$  и  $P_2$  – считаются постоянными.

Приведенные уравнения описывают процесс массопереноса примесного компонента в радиальном мембранном модуле с учетом продольного перемешивания. Для них в общем виде аналитическое решение отсутствует, поэтому расчеты проводили численными методами<sup>2</sup>.

Важным параметром, определяющим движущую силу процесса и степень разделения, является отношение давлений в каналах модуля. На рис. 5 приводится экспериментальная и расчетная зависимость степени разделения от отношения давлений соответственно в дренажном и напорном каналах противоточного мембранного модуля. Эксперименты проводили на такой же смеси, что и в предыдущих опытах, приведенных

<sup>2</sup>Расчет для противоточного модуля без рецикла и с рециклом выполнен Ю.П. Кирилловым

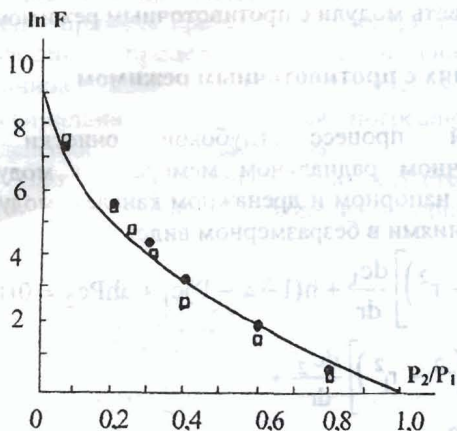


Рисунок 5. Зависимость фактора разделения от отношения давлений  $P_2/P_1$ .

$Q_v = 3,7 \cdot 10^{-8}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па);  
 $\alpha = 6,8$ ;  $W_1 = 0,1$  см;  $R_0 = 12,9$  см;  
 $R_1 = 0,1$  см;  $P_1 = 0,1$  МПа;  
 кривая - расчет по (12) - (15);  
 $D_1 = 0,103$  см<sup>2</sup>/с;  $W_2 D_2 = 0,04$  см<sup>3</sup>/с;  
 • - данные для  $L_{\text{ВЫХ}}/L_{\text{ВХ}} = 0,05$ ; □ - для  $L_{\text{ВЫХ}} = 0,9 \cdot 10^{-5}$  моль/с.

на рис.4. В качестве мембраны использовали мембрану типа "Лестосил".

Из приведенных данных следует, что в случае умеренных значений коэффициента разделения практически все изменение степени разделения наблюдается в интервале величины отношения давлений  $P$  от 1 до 0,02. Наибольшее изменение степени разделения (более, чем на три порядка) наблюдается при уменьшении отношения давлений  $P$  от 1 до 0,1. При дальнейшем уменьшении  $P$  от 0,1 до 0 увеличение степени разделения происходит не столь значительно (не более, чем на порядок), хотя энергозатраты на проведение процесса в этом случае существенно возрастают.

С помощью противоточного радиального мембранного модуля были получены экспериментальные значения степени разделения наиболее высокие, среди приведенных в литературе, а также по сравнению с радиальными элементами для режима, близкого к вакуумному. Так, при очистке гелия от паров воды на ацетатцеллюлозной мембране с коэффициентом разделения  $\alpha = 36$ , получена величина степени разделения  $F = 1,2 \cdot 10^4$ . Величина отношения давления в этом случае равняется  $P = 0,02$ .

### Глубокая очистка газов в противоточных модулях с рециклом выходного потока

Следует отметить, что при очистке аргона от примеси воды на той же самой мембране и тех же скоростях отбора продукта разделение в модуле существенно ниже: максимальная степень разделения не превышает 100, хотя величина коэффициента разделения весьма большая ( $\alpha = 900$ ). Это объясняется следующим. Селективность мембраны в данной системе увеличивается при замене гелия на аргон за счет существенного

уменьшения проницаемости по аргону. Поэтому при тех же скоростях отбора продукта происходит снижение доли исходного потока очищаемого газа, прошедшего через мембрану, увеличение концентрации и парциального давления примеси в зоне низкого давления и усиление влияния продольного перемешивания примеси в этой полости на процесс разделения, что приводит к снижению эффективности очистки.

Увеличить степень разделения для этого случая можно за счет применения рецикла выходного потока, т.е. возврата газового потока, выходящего из напорного канала в дренажный канал. Это приводит к снижению парциального давления примесного компонента в дренажном канале и увеличению движущей силы процесса разделения.

Процесс массопереноса в радиальном противоточном мембранном модуле с рециклом выходного потока (рис.2) будет описываться уравнениями (12), (13) и (14), где ко второму члену уравнения (13) добавляется величина  $f \ell_{\text{ВЫХ}} r^{-1} dc_2 / dr$ , где  $f$  - доля потока, выходящего из напорного канала ( $L_{\text{ВЫХ}}$ ), поступающая в дренажный канал ( $L_{\text{РЕЦ}}$ ),  $f = L_{\text{РЕЦ}}/L_{\text{ВЫХ}}$ ;  $\ell_{\text{ВЫХ}} = L_{\text{ВЫХ}}/L_{\text{ВХ}}$ . Вместо уравнения (15) записываются граничные условия, следующие из уравнения материального баланса для примесного компонента на входе потока рецикла в дренажный канал:

$$\ell_2 = f \ell_{\text{ВЫХ}}, \quad \frac{dc_1}{dr} = 0, \quad -\frac{r_1}{Pe_2} \frac{dc_2}{dr} + f \ell_{\text{ВЫХ}} c_2 = f \ell_{\text{ВЫХ}} c_{\text{ВЫХ}} \text{ при } r=r_1, \quad (16)$$

где  $\ell_2 = L_2/L_{\text{ВХ}}$  - поток смеси в дренажном канале, отнесенный к входной скорости  $L_{\text{ВХ}}$ ;  $c_{\text{ВЫХ}} = C_{\text{ИВЫХ}}/C_{\text{ИВХ}}$  - концентрация на выходе из напорного канала, отнесенная к входной концентрации  $C_{\text{ИВХ}}$ .

Здесь, так же как и в предыдущем случае, решение уравнений находится численными методами.

На рис. 6 в случае большого коэффициента разделения приведена

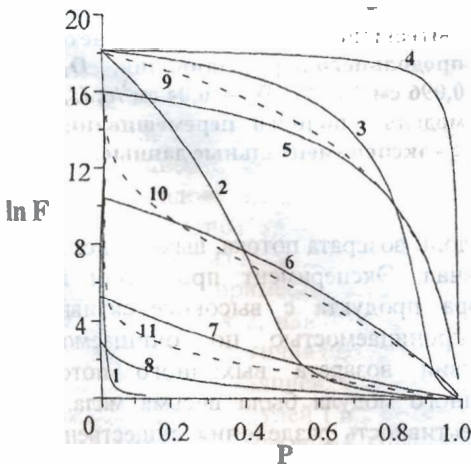


Рисунок 6. Зависимость степени разделения от отношения давлений при различных  $f$  и  $Pe$ .

- $\alpha = 900$ ;  $\ell_{\text{ВЫХ}} = 0.98$ ;  $Pe_1^{-1} = 0$ ,  
 $Pe_2^{-1} = 0$ ;  $f$ : (1) - 0, (2) - 0.5,  
 (3) - 0.9, (4) - 0.99.  $f = 0.99$ ;  
 (5) -  $Pe_1^{-1} = 0.01$ ,  $Pe_2^{-1} = 0$ ;  
 (6) -  $Pe_1^{-1} = 0.1$ ,  $Pe_2^{-1} = 0$ ;  
 (7) -  $Pe_1^{-1} = 1.0$ ,  $Pe_2^{-1} = 0$ ;  
 (8) -  $Pe_1^{-1} = \infty$ ,  $Pe_2^{-1} = \infty$ ;  
 (9) -  $Pe_1^{-1} = 0$ ,  $Pe_2^{-1} = 0.01$ ;  
 (10) -  $Pe_1^{-1} = 0$ ,  $Pe_2^{-1} = 0.1$ ;  
 (11) -  $Pe_1^{-1} = 0$ ,  $Pe_2^{-1} = 1.0$ .

расчетная зависимость степени разделения от отношения давлений  $P$  в полостях мембранного модуля при различных значениях доли возврата  $f$  и различных числах Пекле. При отсутствии рецикла выходного потока высокие значения степени разделения наблюдаются только при малых значениях отношения давлений  $P < 0.05$  (кривая 1). Использование режима рецикла выходного потока позволяет существенно расширить рабочий интервал отношения давлений в полостях мембранного модуля (кривые 2 – 4). С использованием рецикла выходного потока парциальное давление примеси в полости низкого давления существенно снижается и степень разделения возрастает. В практике глубокой очистки это дает возможность применять компрессоры с меньшей степенью сжатия при сохранении высокой степени разделения мембранного модуля. Влияние продольного перемешивания в напорном и дренажном каналах качественно различается только в случае малых отношений давлений. При  $P \rightarrow 0$  продольное перемешивание в полости низкого давления не оказывает влияния на степень разделения. В этом случае движущая сила процесса остается высокой и не зависит от распределения примеси в этой полости.

Рецикл выходного потока использован для проведения глубокой очистки аргона от примеси воды с помощью ацетатцеллюлозной мембраны. На рис.7 показаны экспериментальные данные и расчетная

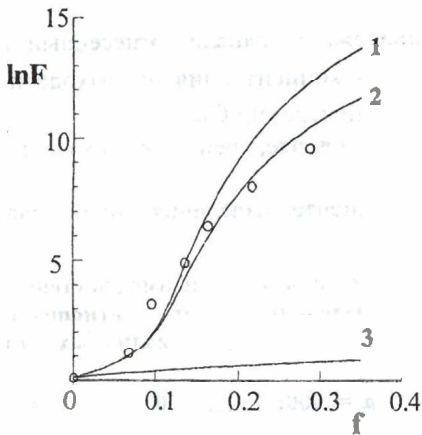


Рисунок 7. Зависимость степени разделения от доли возвращенного потока  $f$ .

$P_1 = 0,2$  МПа;  $P_2 = 0,025$  МПа;  $R_0 = 12,9$  см;  $R_1 = 0,1$  см;  $W_1 = 0,1$  см;  $\alpha = 900$ ;  $Q_B = 1,0 \cdot 10^{-13}$  моль/см<sup>2</sup>·с·Па;  $L_{\text{вых}} = 0,54 \times 10^{-3}$  моль/с;

(1) — модель идеального вытеснения; (2) — расчет с учетом продольного перемешивания,  $D_1 = 0,096$  см<sup>2</sup>/с;  $W_2 D_2 = 0,04$  см<sup>3</sup>/с; (3) — модель полного перемешивания;  $\circ$  — экспериментальные данные.

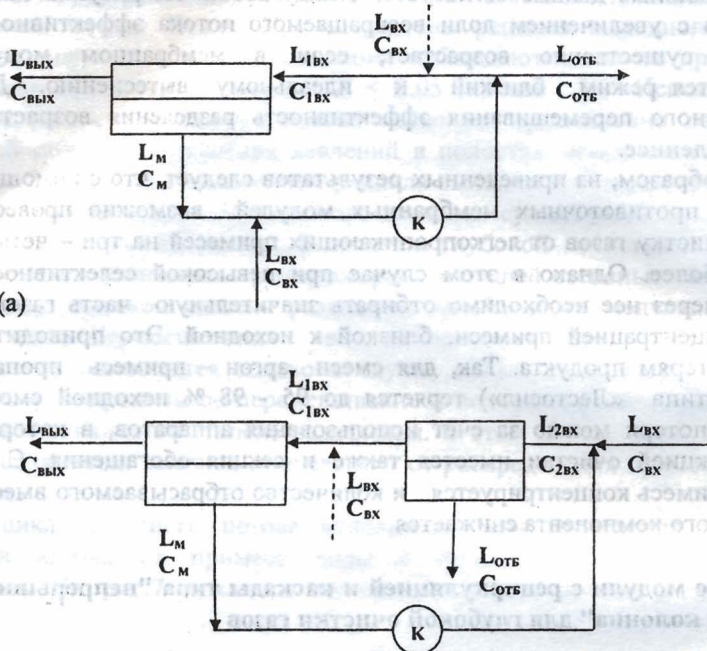
зависимость степени разделения от доли возврата потока, выходящего из напорного канала в дренажный канал. Эксперимент проводили при достаточно высокой скорости отбора продукта с высокоселективной мембраной, обладающей низкой проницаемостью по очищаемому веществу. Поэтому при отсутствии возврата выходного потока разделительная способность мембранного модуля была весьма мала. С увеличением величины рецикла эффективность разделения существенно

возрастает. Из рис.7 видно, что результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные согласуются между собой. Из рисунка также следует, что с увеличением доли возвращаемого потока эффективность разделения существенно возрастает, если в мембранном модуле обеспечивается режим, близкий к идеальному вытеснению. Для режима полного перемешивания эффективность разделения возрастает намного медленнее.

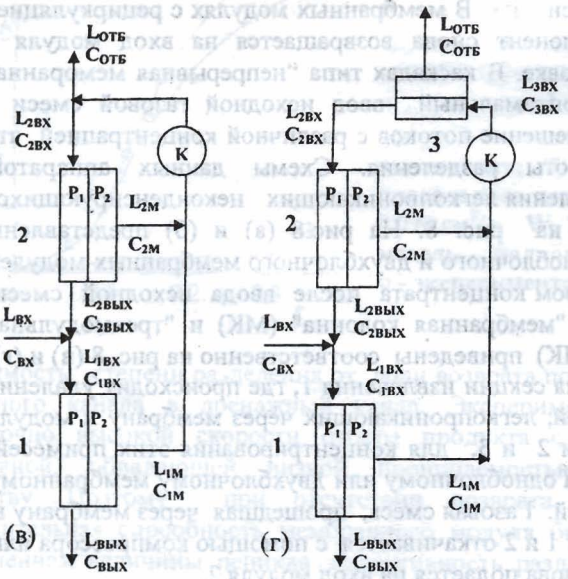
Таким образом, из приведенных результатов следует, что с помощью радиальных противоточных мембранных модулей возможно провести глубокую очистку газов от легкопроникающих примесей на три – четыре порядка и более. Однако в этом случае при невысокой селективности мембраны, через нее необходимо отбирать значительную часть газовой смеси с концентрацией примеси, близкой к исходной. Это приводит к большим потерям продукта. Так, для смеси аргон – примесь пропана (мембрана типа «Лестосил») теряется до 95 - 98 % исходной смеси. Уменьшить потери можно за счет использования аппаратов, в которых наряду с секцией очистки имеется также и секция обогащения. С ее помощью примесь концентрируется, и количество отбрасываемого вместе с ней основного компонента снижается.

### Мембранные модули с рециркуляцией и каскады типа "непрерывная мембранная колонна" для глубокой очистки газов

В мембранных модулях с рециркуляцией и каскадах типа "непрерывная мембранная колонна" кроме очистки также проводится концентрирование примеси. В мембранных модулях с рециркуляцией легкопроникающий компонент снова возвращается на вход модуля и концентрируется в установке. В каскадах типа "непрерывная мембранная колонна" используется оптимальный ввод исходной газовой смеси в точку, где отсутствует смешение потоков с различной концентрацией, что уменьшает потери работы разделения. Схемы данных аппаратов, предназначенных для удаления легкопроникающих неконденсирующихся примесей, приведены на рис. 8. На рис.8 (а) и (б) представлены соответственно схемы одноблочного и двухблочного мембранных модулей с рециркуляцией и отбором концентрата после ввода исходной смеси. Схемы каскадов типа "мембранная колонна" (МК) и "трехмодульная мембранная колонна" (ТМК) приведены соответственно на рис. 8 (в) и (г). Каскады состоят из модуля секции извлечения 1, где происходит удаление из газовой смеси примесей, легкопроникающих через мембрану и модуля секции обогащения 2, или 2 и 3, для концентрирования этих примесей. Данная секция аналогична одноблочному или двухблочному мембранному модулю с рециркуляцией. Газовая смесь, прошедшая через мембрану в дренажный канал модулей 1 и 2 откачивается с помощью компрессора или вакуум – компрессора и снова подается на вход модуля 2.



(б)



**Рисунок 8. Схема мембранных модулей с рециркуляцией (а), (б) и каскадов типа МК (в), ТМК (г). К - компрессор, штрихами обозначен возможный ввод исходной смеси в (а), (б), см. текст.**

В разработанной нами математической модели процесс разделения в данных установках описывается рядом безразмерных параметров. В этом случае отношение скорости отбора очищенного продукта  $L_{\text{Вых}}$  к исходному потоку  $L_{\text{Вх}}$  равно  $L_{\text{Вых}}/L_{\text{Вх}} = p$ . Применительно к мембранным модулям с рециркуляцией [рис.8 (а), (б)] отношение потока газа через мембрану  $L_M$  к исходному потоку  $L_{\text{Вх}}$  равно  $L_M/L_{\text{Вх}} = n_1$ . Для каскадов [рис.8 (в), (г)]  $L_{1M}/L_{\text{Вх}} = n$ , где  $L_{1M}$  - поток газа через мембрану в модуле 1 секции извлечения. Кроме того, для каскада отношение потоков через мембраны различных секций  $L_{2M}/L_{1M} = a$ , где  $L_{2M}$  - поток газа через мембрану модуля 2 секции обогащения. Величина  $n$  или  $n_1$  характеризует производительность,  $p$  является степенью отбора, а параметр  $a$  определяет отношение площадей мембраны секций 2 и 1 (так как при одинаковых величинах давления в полостях модулей и одинаковой проницаемости, отношение потоков через мембраны модулей равняется отношению их площадей). Также учитывается величина степени разделения отдельных мембранных модулей. Так степень разделения модулей секций 1 и 2 в каскаде соответственно равняется  $F_{1,0} = C_{1\text{Вх}}/C_{\text{Вых}}$  и  $F_{2,0} = C_{2\text{Вх}}/C_{2\text{Вых}}$ . Для мембранного модуля с рециркуляцией  $F_0 = C_{1\text{Вх}}/C_{\text{Вых}}$  (рис.8). Кроме того, при низкой концентрации примеси скорость отбора концентрата примеси должна быть много меньше скорости отбора очищенного основного компонента и скорости потока, циркулирующего в установке. Поэтому отбор концентрата практически не вызывает изменения концентрации примеси в напорном канале дополнительного мембранного модуля [рис.8 (б), (г)]. В этом случае процесс разделения в дополнительном мембранном модуле можно описать моделью полного перемешивания, когда концентрация примеси в напорном канале постоянна. При этом можно записать, что  $C_{\text{Отб}}/C_{2\text{Вх}} = \alpha_1^*$  для каскада типа ТМК или  $C_{\text{Отб}}/C_{1\text{Вх}} = \alpha_1^*$  для двухблочного мембранного модуля с вводом исходной смеси, обозначенным сплошной линией. Здесь эффективный коэффициент разделения определяется аналогично (8) в виде

$$\alpha_1^* = \alpha_1 / [1 + (\alpha_1 - 1)P'_2/P_1] \quad (17)$$

где  $\alpha_1$  - коэффициент разделения на мембране,  $P'_2$  - давление газа в дренажном канале дополнительного мембранного модуля,  $P_1$  - давление газа в напорном канале установки,  $P_1, P_2, P'_2$  - считаются постоянными.

Для мембранного модуля с рециркуляцией общая степень разделения смеси, равная отношению концентрации примеси в потоке концентрата и в очищенном продукте, может быть найдена в виде

$$C_{\text{Отб}}/C_{\text{Вых}} = F_0, \quad (18)$$

а для двухблочного модуля - в виде

$$C_{\text{Отб}}/C_{\text{Вых}} = \alpha_1^* F_0. \quad (19)$$

Видно, что величина степени разделения мембранного модуля и определяет в первую очередь общую степень разделения.

Для рассмотренных каскадов в случае оптимального ввода питания, когда отсутствуют смешение потоков с различной концентрацией и потери работы разделения, величина  $C_{ВХ} = C_{1ВХ} = C_{2ВЫХ}$  и  $F_1 = F_{1,0}$ . Для каскада типа МК  $F_2 = F_{2,0}$ , а для каскада типа ТМК  $F_2 = \alpha_1^* F_{2,0}$ . Здесь  $F_1 = C_{ВХ}/C_{ВЫХ}$ ,  $F_2 = C_{ОТБ}/C_{ВХ}$  – степень разделения секции извлечения и обогащения, соответственно. В величины  $F_{1,0}$  и  $F_{2,0}$  входят параметры  $n$ ,  $a$  и  $p$ , связанные уравнением, полученным из уравнения материального баланса для каскада типа МК

$$pF_{1,0}^{-1} + (1-p)F_{2,0} = 1 \quad (20)$$

и ТМК

$$pF_{1,0}^{-1} + \alpha_1^*(1-p)F_{2,0} = 1. \quad (21)$$

Степень разделения в секции извлечения для одних и тех же параметров процесса в каскадах обоих типов практически одинакова. Степень разделения в секции обогащения у каскада типа ТМК в  $\alpha_1^*$  раз выше, чем у каскада типа МК, что увеличивает концентрацию примеси на выходе из этой секции.

### Сравнение каскадов типа "непрерывная мембранная колонна" с другими аппаратами

В работе проведено сравнение мембранных модулей с рециркуляцией и каскадов типа МК и ТМК, работающих с оптимальным вводом питания. Сравнение проводили для вакуумного режима и идеального вытеснения в напорном канале. В этом случае реализуется максимальная степень разделения аппаратов. Здесь возможно проведение расчетов и сравнение аппаратов в аналитическом виде. Если рассматривать режим поперечного тока, то, вместо величины коэффициента разделения  $\alpha$  необходимо использовать эффективный коэффициент разделения  $\alpha^*$  по уравнению (8). В работе проводили сравнение мембранных аппаратов с одинаковыми по свойствам мембранами. Также считали, что мембраны имеют одну и ту же площадь, а давление в напорном и дренажном каналах сравниваемых модулей одинаково. Поэтому потоки очищаемого газа через мембраны различных аппаратов также будут одинаковы. Кроме того, сопоставляли однотипные аппараты, т.е. одноблочные модули сравнивали с каскадами типа МК, а двухблочные – с каскадами типа ТМК. Сравнивая одноблочные модули с каскадами типа МК получим, что поток через мембрану одноблочного модуля должен быть равным потоку через обе мембраны в каскаде типа МК - рис.8 (а) и (в), то есть  $L_M = L_{M_1} + L_{M_2} = nL_{ВХ} + \alpha nL_{ВХ}$ . Рассматривая одинаковые величины потока питания для обоих типов аппаратов, получим

$$n_1 = n(1 + a) \quad (22)$$



Для двухблочных модулей и каскадов типа ТМК площадь мембраны дополнительного мембранного модуля существенно меньше, чем у остальных модулей и ее можно не учитывать. Поэтому здесь также можно использовать соотношение (22).

Отношение общей степени разделения смеси в каскаде типа МК и в одноблочном модуле с рециркуляцией и вводом исходной смеси до отбора концентрата (обозначенным сплошной линией) может быть записано в случае низкой концентрации примеси в виде:

$$G = \left[ \left( \frac{n+p}{n+p-1} \right) \left( \frac{n+p+na-1}{n+p+na} \right) \right]^{a^*-1} = \left[ \frac{1 - \frac{1}{p+n(1+a)}}{1 - \frac{1}{p+n}} \right]^{a^*-1}, \quad (23)$$

где эффективный коэффициент разделения  $a^*$  определяется уравнением (8). Видно, что если величина  $a = 0$ , то каскад типа МК вырождается в мембранный модуль с рециркуляцией и отношение  $G = 1$ . Для любых значений  $a > 0$ , числитель больше знаменателя и величина отношения  $G > 1$ , т.е. в случае глубокой очистки газов каскад типа МК обладает большей степенью разделения, чем одноблочный модуль с рециркуляцией.

Уравнение, аналогичное (23), может быть также записано в случае сравнения каскадов типа ТМК и двухблочных мембранных модулей с рециркуляцией и вводом исходной смеси до отбора концентрата.

Кроме рассмотренных мембранных модулей, в литературе также описаны конструкции одноблочных и двухблочных мембранных модулей с рециркуляцией и вводом исходной смеси после отбора концентрата. На рис.8 (а) и (б) такой ввод обозначен штриховой линией. Данные аппараты имеют более высокую общую степень разделения в связи с тем, что в этом случае не проводится разбавление отбираемого концентрата исходной смесью, однако для них провести сравнение в аналитическом виде с каскадами типа МК и ТМК затруднительно. В работе проведен расчет степени разделения в аппаратах данного типа и их сравнение на ряде конкретных примеров для режима глубокой очистки. Из расчета также найдено, что каскады типа МК и ТМК более эффективны, чем мембранные модули с рециркуляцией. Основное отличие в степени разделения рассмотренных мембранных аппаратов заключается в том, что в каскадах типа МК и ТМК реализуется режим оптимального ввода питания, т.е. без смешения потоков с различной концентрацией. Для мембранных модулей с рециркуляцией, как это видно из рис. 8 (а), (б), ввод исходного газа осуществляется в сконцентрированную смесь, которая и отбирается в качестве концентрата. Из-за неоптимального ввода питания здесь наблюдаются потери работы разделения.

В работе проводили сравнение каскадов типа МК и ТМК и противоточных многоступенчатых каскадов без смешения в узлах. Считали, что степень разделения всех рассмотренных аппаратов

одинакова. Показано, что с увеличением коэффициента разделения  $\alpha^*$  различие в суммарной площади мембран многоступенчатых каскадов и каскадов типа МК и ТМК уменьшается. По своей относительной эффективности секция обогащения в каскаде типа МК и ТМК существенно уступает секции извлечения. В секции обогащения происходит потеря работы разделения, связанная со смещением потоков с различной концентрацией, поступающих из дренажного канала секций обогащения и извлечения. Концентрация в потоке, поступающем из дренажного канала секции извлечения близка к концентрации исходной смеси. Чем больше степень концентрирования, тем выше концентрация в потоке, поступающем из дренажного канала секции обогащения и больше различие в концентрациях смешивающихся потоков и, следовательно, выше потери работы разделения.

Результаты расчета показывают перспективность применения каскадов типа ТМК в случае глубокой очистки газов от легкопроникающих примесей с коэффициентами разделения, существенно отличающимися от единицы. В этом случае необходимо получение максимальной величины степени разделения секции извлечения ( $F_1$ ) и сравнительно невысоких значений степени разделения секции обогащения ( $F_2$  не более 10 - 40). Степень концентрирования легкопроникающих примесей влияет только на величину потерь продукта и может быть задана не такой высокой, как при разделении смесей со сравнимыми концентрациями, где ставится задача разделения обоих компонентов на отдельные фракции. Также необходимо учесть, что при одних и тех же параметрах процесса степень разделения смесей с низкой концентрацией легкопроникающих примесей существенно выше, чем с высокой концентрацией.

### Глубокая очистка газов от неконденсирующихся примесей на каскадах типа "непрерывная мембранная колонна"

Глубокую очистку газов в каскаде типа МК и ТМК проводили на установке (рис. 9), включающей радиальные противоточные мембранные модули 1 и 2 с мембраной типа «Лестосил», имеющей диаметр 26 см. С помощью системы кранов можно подключать дополнительный модуль 3 и тем самым переходить от каскада типа МК к ТМК. Производительность модуля 3 изменяется в зависимости от реализуемой степени отбора  $p$  за счет изменения площади и толщины используемой в модуле мембраны. Скорость отбора очищенного продукта из секции извлечения, а также концентрата для каскада типа МК регулируют вентилями тонкой регулировки. Движущая сила процесса, определяется перепадом давления на мембране в модулях, и создается за счет вакуум-компрессора, а для каскада типа ТМК также за счет откачивания дренажного канала модуля 3. Давление газа в напорном и дренажном каналах установки контролируется с помощью манометра и вакуумметров и поддерживается

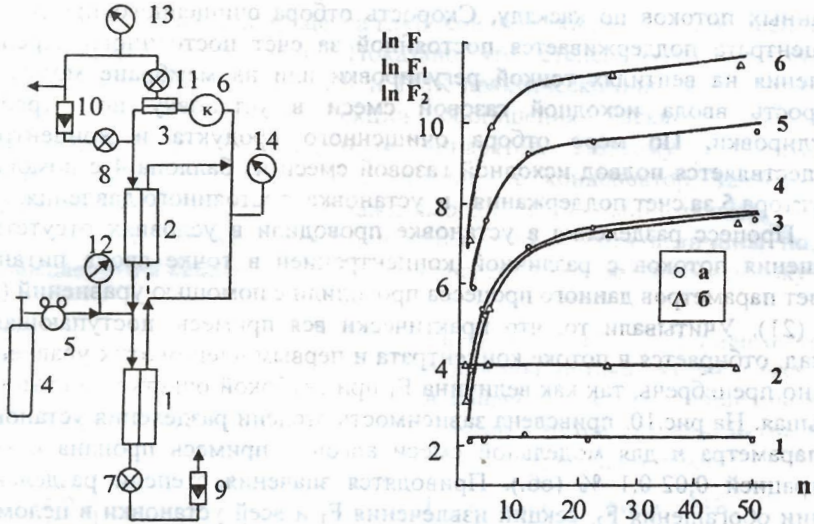


Рисунок 9. Схема каскада типа “непрерывная мембранная колонна”.

1-3 - мембранные модули; 4 - баллон; 5 - редуктор; 6 - вакуум-компрессор; 7,8 - вентили тонкой регулировки; 9,10 - ротаметры или пенные расходомеры; 11 - вентиль; 12 - манометр; 13, 14 - вакуумметры.

Пунктирная линия - возможный вывод газовой смеси из модуля 1.

Рисунок 10. Зависимость степени разделения секции извлечения ( $F_1$ ), обогащения ( $F_2$ ) и установки в целом ( $F$ ) от параметра  $n$ .

$R_0 = 26$  см;  $R_1 = 0.1$  см;  $W = 0,1$  см;  $\alpha = \alpha_1 = 6,8$ ;  $a = 0,86$ ;  $Q_v = 0,47 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па (элемент 1);  $Q_v = 0,40 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па (элемент 2); (1,2) -  $F_2$ ; (3,4) -  $F_1$ ; (5, 6) -  $F$ ; (1-6) - расчет;  $D_1 = 0,094$  см<sup>2</sup>/с;  $D_2 W_2 = 0,040$  см<sup>3</sup>/с; а и б - экспериментальные данные для каскадов типа МК и ТМК, соответственно.

равным  $P_1 = 0,11$  МПа;  $P_2 = 10$  кПа;  $P_2' = 1$  кПа ( $P_2$  - давление в дренажном канале модулей 1 и 2). В этом случае реализуется отношение  $P = P_2/P_1$ , меньшее 0,1, что обеспечивает высокую степень разделения секции извлечения. Ввод газовой смеси из дренажного канала секции извлечения в секцию обогащения, обозначенный пунктирной линией на рис.9 (такие установки и получили название “непрерывные мембранные колонны”), вызывает увеличение  $P_2$  из-за возрастания гидравлического сопротивления. Это приводит к существенному снижению степени разделения.

Как следует из описания установки, ее конструкция достаточно проста. Не требуется большого количества компрессоров, сложных контрольно-измерительных и регулирующих приборов для поддержания

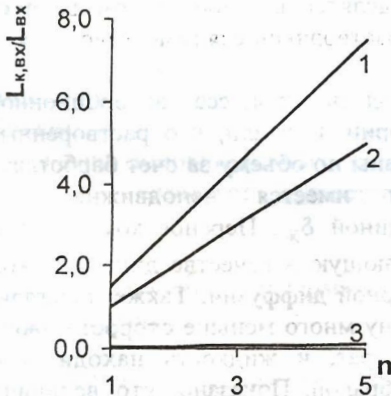
заданных потоков по каскаду. Скорость отбора очищенного продукта и концентрата поддерживается постоянной за счет постоянного перепада давления на вентилях тонкой регулировки или на мембране модуля 3. Скорость ввода исходной газовой смеси в установку не требует регулировки. По мере отбора очищенного продукта и концентрата осуществляется подвод исходной газовой смеси из баллона 4 с помощью редуктора 5 за счет поддержания в установке постоянного давления.

Процесс разделения в установке проводили в условиях отсутствия смешения потоков с различной концентрацией в точке ввода питания. Расчет параметров данного процесса проводили с помощью уравнений (20) или (21). Учитывали то, что практически вся примесь, поступающая в каскад, отбирается в потоке концентрата и первым членом этих уравнений можно пренебречь, так как величина  $F_1$  при глубокой очистке достаточно большая. На рис.10. приведена зависимость степени разделения установки от параметра  $n$  для модельной смеси аргон – примесь пропана с концентрацией 0,02-0,1 % (об.). Приводятся значения степени разделения секции обогащения  $F_2$ , секции извлечения  $F_1$  и всей установки в целом  $F$ . Степень разделения установки в целом определяется как отношение концентрации примеси в потоке концентрата и в очищенном продукте  $F = F_1 \cdot F_2$ . Из рисунка следует, что с увеличением величины параметра  $n$  (или с уменьшением скорости потока питания) разделительная способность секции извлечения растет, а ее величина для секции обогащения изменяется незначительно. Степень разделения установки в целом также растет. Получена максимальная степень разделения -  $1,8 \cdot 10^4$  в каскаде типа МК и  $8,5 \cdot 10^4$  в каскаде типа ТМК. В этом случае без секции обогащения степень отбора продукта (то есть доля исходного потока питания, отбираемого в виде продукта) не превышает 2%, а в каскаде типа МК и ТМК она составляет соответственно 87 и 98%.

### **Глубокая очистка газов от примеси паров на каскадах типа "непрерывная мембранная колонна"**

Одной из задач, которую можно решать с помощью рассмотренных выше аппаратов, является очистка газов от примеси паров. В этом случае выделение паров осуществляется за счет их дополнительной конденсации. К схемам аппаратов, приведенных на рис.8, добавляется конденсатор, который устанавливается в потоке концентрата. В мембранном модуле с рециркуляцией и каскаде типа МК конденсатор вводится после компримирования газа. Такие аппараты известны из литературы. В каскаде типа ТМК конденсатор устанавливается после прохождения газа через мембрану дополнительного мембранного модуля 3 (рис.8, г). Несконденсированный газ возвращается на вход дополнительного модуля 3. Данный аппарат отличается от описанных в литературе и в работе проводили его сравнение с известными установками. Разработана

математическая модель процесса глубокой очистки газов от примеси паров для приведенных установок. Показано, что степень разделения секции извлечения у каскадов типа МК и ТМК практически одинакова. Величина степени разделения в секции обогащения каскада типа ТМК наибольшая среди приведенных аппаратов. Поэтому концентрация примеси пара в потоке, поступающем в конденсатор, также будет максимальна, а количество охлаждаемого газа – минимально. Это иллюстрирует рис.11, где приводится зависимость величины потока, охлаждаемого в конденсаторе  $L_{к,вх}$ , отнесенного к входному потоку  $L_{вх}$ ,



**Рисунок 11.** Зависимость величины потока, охлаждаемого в конденсаторе, по отношению к входному потоку от параметра  $n$  при  $\alpha^* = 3$ ;  $a = 0,5$ ;  $b = 0,002$ .

1 – каскад типа МК; 2 – мембранный элемент с рециркуляцией; 3- каскад типа ТМК.

от параметра  $n$ , определяющего степень разделения секции извлечения. Видно, что каскад типа МК по данному параметру малоэффективен. В этом случае весь поток, проходящий через мембраны модулей 1 и 2 необходимо охлаждать в конденсаторе и выделять из него небольшую часть пара. В каскаде типа «трехмодульная мембранная колонна» через конденсатор проходит небольшая часть газового потока, концентрация примеси в котором достаточно велика. Вследствие этого и затраты энергии на охлаждение данного потока будут небольшими. В этом случае характеристики каскада описываются параметрами  $a$  и  $b$ , определяющими поток через мембраны соответственно модулей 2 и 3 ( $L_{2М}$  и  $L_{3М}$ ) по отношению к модулю 1,  $a = L_{2М}/L_{1М}$ ,  $b = L_{3М}/L_{1М}$  (рис.8). Расчет проводится с учетом оптимального ввода питания и поперечной схемы течения газовой смеси в полостях мембранных модулей.

Каскад типа ТМК с конденсацией экспериментально исследован на смеси аргона с примесью гептана. Показано, что концентрация примеси гептана на выходе из секции извлечения может быть уменьшена в  $1,2 \times 10^4$  раз по сравнению с исходной. При этом из секции обогащения отбирается жидкий гептан. Степень извлечения примеси составляет более 99,99%.

## Глубокая очистка газов комбинированными методами

Если с помощью мембранного метода не удастся получить требуемую степень разделения смеси, то возможно его объединение с другими процессами очистки. В работе рассмотрено выделение хлористого водорода из газовых смесей совмещенным методом, включающим абсорбцию и первапарацию, который можно назвать абсорбционной первапарацией. Газовая смесь барботирует через абсорбент, находящийся на поверхности мембраны в напорном канале модуля. Компоненты смеси селективно поглощаются абсорбентом, диффундируют к поверхности мембраны и через саму мембрану, выделяясь в газообразном виде со стороны дренажного канала модуля. Не растворившиеся газы выводятся из напорного канала модуля.

Рассмотрена математическая модель процесса абсорбционной первапарации на основе пленочной теории. Считали, что растворенные газы в абсорбенте равномерно перемешаны по объему за счет барботажа, однако на поверхности мембраны имеется неподвижная, не перемешиваемая пленка жидкости толщиной  $\delta_{\text{ж}}$ . Перенос компонентов газовой смеси через эту пленку, выступающую в качестве динамической мембраны, происходит за счет молекулярной диффузии. Также полагали, что скорость переноса газа через мембрану много меньше скорости ввода исходной смеси в массообменный аппарат, и жидкость находится в равновесии с газом и полимерной мембраной. Показано, что величина потока компонента газа ( $J$ ) через систему абсорбент-мембрана зависит от проницаемости пленки жидкости и мембраны и определяется формулой

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{(P'_1 - P'_2)} \left[ \frac{\delta_{\text{ж}}}{D_{\text{ж}} S_{\text{ж}}} + \frac{\delta_{\text{м}}}{D_{\text{м}} S_{\text{м}}} \right], \quad (24)$$

где  $P'_1$  и  $P'_2$  – парциальное давление компонента в напорном и дренажном каналах, соответственно;  $D_{\text{ж}}$ ,  $D_{\text{м}}$ ,  $S_{\text{ж}}$ ,  $S_{\text{м}}$  – коэффициенты диффузии и растворимости компонента в жидкости и мембране, соответственно,  $\delta_{\text{м}}$  – толщина мембраны.

Как следует из (24), метод абсорбционной первапарации может быть эффективен при очистке газов от примесей с существенно различающейся величиной растворимости в используемом абсорбенте. В качестве примера можно привести смесь хлористого водорода с водородом, которая разделяется на мембране типа «Лестосил» с абсорбентом полиэтиленгликолем ПЭГ – 600. В этом случае величина коэффициента разделения для абсорбционной первапарации равняется  $\alpha = 380$ , в то время как для мембранного газоразделения  $\alpha = 1,9$ . Это свидетельствует о больших возможностях метода абсорбционной первапарации для глубокой очистки газов, в случае соответствующего подбора абсорбента.

В работе также рассмотрен совмещенный процесс ректификации и разделения газов с помощью непористых полимерных мембран, протекающий в одном аппарате. При этом отбор в ректификационной колонне проводится с помощью мембранного модуля из его дренажного канала. Так как величина отбора в ректификационной колонне небольшая, то и площадь мембраны в модуле должна быть невелика. Перемещение смеси в напорном канале модуля осуществляется за счет конвективного движения при ректификации и дополнительных затрат энергии на проведение процесса мембранного разделения требуется сравнительно мало. Получено выражение для степени разделения смеси в аппарате в случае, когда примесь концентрируется в паровой или жидкой фазах. Так, в безотборном режиме степень разделения равняется  $\alpha^*F_0$ , где  $\alpha^*$  - эффективный коэффициент разделения, определяемый по (8),  $F_0$  - степень разделения ректификационной колонны в безотборном режиме. Таким образом, в случае глубокой очистки веществ с помощью ректификации применение дополнительного мембранного модуля с высокоселективной мембраной позволяет существенно увеличить степень разделения установок.

#### Глубокая очистка моногермана и моносилана методом мембранного газоразделения

Непористые полимерные мембраны могут быть использованы для очистки газов как от примесей в виде взвешенных частиц, так и от примесей в молекулярной форме. В случае очистки газов от примесей в виде взвешенных частиц, непористую полимерную мембрану используют как фильтр. Очистку моногермана и моносилана проводили с помощью мембран на основе полидиметилсилоксана типа «Силар» или «Лестосил», которые предварительно подготавливали путем длительной продувки гидридом. Содержание примеси металлов в виде взвешенных частиц в очищенном моногермане и моносилане снижалось более чем на один - два порядка и находилось ниже предела обнаружения химико-спектрального метода анализа [ $10^{-7} - 10^{-8}$  % (масс.)].

Очистку хлористого водорода от взвешенных частиц проводили методом абсорбционной перапарации с помощью мембраны типа «Лестосил» с абсорбентом полиэтиленгликолем. В этом случае частицы остаются не на мембране, а в слое абсорбента и могут быть удалены вместе с ним. После очистки содержание взвешенных частиц в хлористом водороде уменьшалось более, чем на два порядка и находилось ниже предела обнаружения метода лазерной ультрамикроскопии ( $4 \cdot 10^4$  част./моль).

Определена эффективность очистки моногермана от примеси воды на радиальном противоточном модуле. Селективность мембраны типа

«Лестосил» в системе примесь воды - моногерман составляет  $\alpha = 9,5$ . Показано, что содержание примеси воды в очищенном моногермане снижается более, чем на три порядка и находится на уровне  $2 \cdot 10^{-6} \%$  (об.). Определены электрофизические параметры эпитаксиальных структур, полученных газофазной эпитаксией из очищенного высокочистого моногермана. Показано, что содержание примеси в полученных из моногермана эпитаксиальных слоях германия уменьшалось более чем на порядок до уровня  $< 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Определена эффективность очистки моносилана от примеси хлорсиланов на радиальном противоточном модуле. Мембраны на основе полидиметилсилоксана обладает высокой селективностью в системе хлорсиланы – моносилан, которая превышает величину  $\alpha_{\text{ид}} = 20$ . На радиальном мембранном модуле с мембраной типа «Лестосил» содержание примеси хлорсиланов в моносилане уменьшается более чем на два порядка и находится на уровне, соответствующим требованиям к высокочистому моносилану. Метод глубокой очистки моносилана внедрен на ООО «Фирма «Хорст».

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые измерена величина коэффициента проницаемости летучих неорганических гидридов элементов III-VI групп ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ) и хлорсиланов ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) для мембраны на основе полидиметилсилоксана типа «Силар».

Показана высокая селективность мембраны данного типа для ряда смесей. Разработана методика определения коэффициента разделения на непористых полимерных мембранах при низкой концентрации примеси. Показано, что величина коэффициента разделения газоразделительных полимерных мембран не зависит от концентрации примеси при ее значении  $1 \cdot 10^{-1} \%$  (об.)  $\div 3 \cdot 10^{-7} \%$  (об.).

2. Найдено, что в мембранном модуле величина степени разделения с уменьшением концентрации легкопроникающей примеси возрастает и достигает максимального значения. Поэтому в случае глубокой очистки газов градиент концентрации примеси и связанное с ним продольное перемешивание также будет достигать максимального значения.

Впервые введено понятие безотборного режима процесса глубокой очистки газов в мембранном модуле, которое характеризует предельный режим мембранного модуля. Предложено использовать данный режим при разработке методики сравнения мембранных модулей, в частности, радиального и прямоугольного. Найдено, что радиальные модули имеют большую степень разделения, чем прямоугольные.

3. Разработана математическая модель процесса глубокой очистки газов с учетом продольного перемешивания в радиальном и



прямоугольном плоскопараллельном мембранном модуле в вакуумном режиме и в режиме поперечного тока и получены выражения для степени разделения в аналитическом виде. Предельные случаи соответствуют режиму идеального вытеснения и полного перемешивания. Разработана математическая модель процесса глубокой очистки газов в противоточных радиальных мембранных модулях с учетом рецикла выходного потока и продольного перемешивания, хорошо описывающая экспериментальные результаты. Показано, что проведение процесса в режиме рецикла выходного потока позволяет существенно расширить рабочий интервал отношения давлений в полостях мембранного модуля, что дает возможность использовать компрессоры с меньшей степенью сжатия. В случае использования высокоселективных мембран, обладающих низкой проницаемостью по основному компоненту, введение рецикла выходного потока позволяет существенно увеличить производительность мембранного модуля.

4. Экспериментально установлены закономерности глубокой очистки газов в радиальных мембранных модулях в условиях, близких к вакуумному режиму. Найдено, что с уменьшением высоты напорного канала, увеличением перепада давления на мембране и ее проницаемости, значение степени разделения возрастает, что объясняется уменьшением влияния продольного перемешивания на процесс массопереноса. Показано, что в этом режиме величина степени разделения имеет предельное значение. Для газоразделительных мембран это связано с остаточным давлением газа в дренажном канале. В случае использования ионообменной перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК при очистке газа от примеси воды, предельное значение величины степени разделения связано в первую очередь со снижением скорости переноса паров воды через мембрану с уменьшением парциального давления паров.

5. Впервые на основе расчетных и экспериментальных данных разработан высокоэффективный противоточный радиальный мембранный модуль, перспективный для глубокой очистки газов. Экспериментальные значения степени разделения в этом модуле являются самыми высокими среди приведенных в литературе. Например, в случае очистки гелия от паров воды на ацетатцеллюлозной мембране с коэффициентом разделения  $\alpha = 36$ , получена величина степени разделения  $F = 1,2 \cdot 10^4$ . Установлено влияние величины отношения давлений  $P$  в дренажном и напорном каналах соответственно, на глубокую очистку газов. Из расчетных и экспериментальных данных показано, что в случае сравнительно невысоких значений селективности мембраны, основное изменение степени разделения наблюдается в интервале величины отношений давлений от 1 до 0,1. С дальнейшим снижением величины  $P$  увеличение степени разделения происходит не столь значительно. Энергозатраты на проведение процесса в этом случае существенно возрастают.

6. Установлены теоретические и экспериментальные закономерности глубокой очистки газов в мембранных модулях с рециркуляцией по пермеату, а также каскадах типа "непрерывная мембранная колонна". Найдено, что для глубокой очистки газов в случае одинаковых параметров процесса данные каскады с оптимальным вводом питания обладают более высокой степенью разделения, чем мембранные модули с рециркуляцией. Показано, что разработанный каскад типа "Трехмодульная мембранная колонна" на основе радиальных противоточных мембранных модулей перспективен для глубокой очистки газов от примесей в газообразной форме. Применительно к разделению аргона с примесью пропана с коэффициентом разделения  $6,8$  получена максимальная степень разделения -  $1,8 \cdot 10^4$  в каскаде типа МК и  $8,5 \cdot 10^4$  в каскаде типа ТМК. При этом без секции обогащения степень отбора продукта не превышает 2%, а в каскаде типа МК и ТМК она составляет соответственно 87 и 98%.

7. Разработана математическая модели, проведены расчеты и показано, что каскад типа "трехмодульная мембранная колонна" с дополнительной конденсацией является более эффективным, чем приведенные в литературе аппараты применительно к глубокой очистке газов от примеси паров. Каскад типа "трехмодульная мембранная колонна" с конденсацией экспериментально исследован на смеси аргона с примесью гептана. Показано, что концентрация примеси гептана на выходе из секции извлечения может быть уменьшена в  $1,2 \cdot 10^4$  раз по сравнению с исходной. Из секции обогащения в этом случае отбирается жидкий гептан. Степень извлечения примеси составляет более 99,99%.

8. Проведен расчет процесса глубокой очистки веществ комбинированным методом, включающим ректификацию и мембранное газоразделение, а также абсорбцию и первапорацию. Показана высокая селективность метода абсорбционной первапорации при получении хлористого водорода из смеси хлористый водород – водород (аргон) и его высокая эффективность при очистке от взвешенных частиц субмикронных размеров.

9. С помощью непористой полимерной мембраны на основе полидиметилсилоксана (типа «Силар», «Лестосил») проведена глубокая очистка моногермана и моносилана от примеси металлов в виде взвешенных частиц. На радиальном противоточном мембранном модуле снижено содержание лимитирующих примесей хлорсиланов в моносилане более чем на два порядка, а содержание примеси воды в моногермане на три порядка до уровня  $2 \cdot 10^{-6}$  % (об.).

Содержание примеси в полученных из моногермана эпитаксиальных слоях германия уменьшалось более чем на порядок до уровня  $< 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Метод глубокой очистки моносилана внедрен на ООО «Фирма «Хорст». Высокочистый моносилан поставляется на все предприятия микроэлектронной промышленности России и республики Беларусь.

10. В диссертационной работе решена крупная научная проблема – разработка научных основ глубокой очистки газов с помощью непористых полимерных мембран и создание технологии глубокой очистки газов методом мембранного газоразделения, имеющая важное хозяйственно-экономическое значение для получения высокочистых газов.

**Основное содержание диссертации опубликовано в научных работах:**

**Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях**

1. Девятых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Коэффициент разделения в системах аргон - примеси при проницаемости через полимерную мембрану типа «Силар» // Высокочистые вещества. 1987. №4. С.71-73.
2. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Приписнов А.Г. Влияние продольного перемешивания на процесс глубокой очистки газов методом диффузии через полимерные мембраны // Высокочистые вещества. 1987. №4. С.137-141.
3. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Семенова С.И., Карачевцев В.Г. Исследование проницаемости летучих неорганических гидридов элементов III - VI групп через полимерные мембраны типа «Силар» // Высокочистые вещества. 1988. №3. С.205-207.
4. Девятых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Приписнов А.Е. Сравнение разделительной способности плоскопараллельных мембранных элементов при глубокой очистке газов // Высокочистые вещества, 1989. №3. С. 52-55.
5. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Крылов В.А., Ежелева А.Е. Концентрирование примеси фосфина в германе методом диффузии через полимерную мембрану // Высокочистые вещества. 1989. №4. С.236-239.
6. Воротынцев В.М., Дозоров В.А., Кириллов Ю.П., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Влияние давления на разделительную способность полимерных мембран при глубокой очистке газов // Высокочистые вещества. 1990. №1. С.111-115.
7. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Сравнение разделительной способности каскадов типа «непрерывная мембранная колонна» при глубокой очистке веществ // Высокочистые вещества. 1991. №5. С.51-56.
8. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Колесов С.В. Разделительная способность мембранных элементов с рециркуляцией при концентрировании примесей из газов // Высокочистые вещества. 1991. №5. С.57-62.
9. Шишов В.Н., Дуринов И.Ю., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Химико-спектральный анализ высокочистого моногермана и моносилана с пределом обнаружения  $10^{-8} - 10^{-10}$  мас.% // Высокочистые вещества. 1992. №1. С.154-157.
10. Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка аргона и германа от примеси воды методом диффузии через полимерные мембраны // Высокочистые вещества. 1993. №3. С.111-114.

11. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Медведев П.Г. Глубокая очистка газов в каскадах типа «непрерывная мембранная колонна» // Высокоочищенные вещества. 1993. №5. С.29-36.

12. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Глубокая очистка веществ методом мембранного газоразделения // Высокоочищенные вещества. 1994. №3. С.7-20.

13. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Медведев П.Г. Глубокая очистка газов от примеси воды с помощью перфторированных сульфокатионитовых мембран // Высокоочищенные вещества. 1994. №6. С.5-11.

14. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Медведев П.Г. Эксергетический анализ процессов глубокой очистки газов на каскадах типа «непрерывная мембранная колонна» // Высокоочищенные вещества. 1994. №6. С.77-83.

15. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Медведев П.Г. Концентрирование примесей в газах в непроточных мембранных элементах // Высокоочищенные вещества. 1995. №4. С.93-98.

16. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Совмещенный метод ректификации и диффузии через полимерные мембраны при глубокой очистке веществ // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. №10. С. 1682-1685.

17. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Кириллов Ю.П., Скрягин В.К. Глубокая очистка аргона и гелия от воды методом диффузии через ацетатцеллюлозную мембрану // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. №2. С. 184-189.

18. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю. Глубокая очистка газов от примесей конденсирующихся веществ на каскадах типа непрерывная мембранная колонна // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т.35. №3. С.276-281.

19. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю. Разделение газовых смесей методом абсорбционной первапорации // Теорет. основы хим. технологии. 2001. т.35. №6. С.558-592.

20. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Кириллов Ю.П. Глубокая очистка аргона и тетрагидрида германия от примеси воды методом мембранного газоразделения // Журн. прикл. химии. 2002. Т.75. №2. С.249-252.

21. Воротынцев В.М., Кириллов Ю.П., Дроздов П.Н. Глубокая очистка газов мембранным методом в режиме рецикла выходного потока // Теорет. основы хим. технологии. 2003. т.37. №1. С.58-63.

22. Дроздов П.Н., Воротынцев И.В. Безотборный режим мембранных газоразделительных модулей // Теорет. основы хим. технологии. 2003. т.37. №5. С.525-529.

23. Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю., Воротынцев И.В., Волков В.В., Хотимский В.С. Ресурсосберегающие мембранные технологии глубокой очистке газов для микроэлектроники // Известия Академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова. № 7. 2004. С.61 – 69.

24. Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю., Воротынцев И.В., Муравьев Д.В. Выделение хлористого водорода и аммиака из абгазов производства микроэлектронных изделий методом абсорбционной первапорации // Известия Академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова. № 7. 2004. С.142-149.

25. Воротынцев В.М., Малышев В.М., Матвеев А.К., Абдрахманов Р.Р., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Мочалов Г.М., Колотилова М.А., Иванов В.А.,

Иванов А.Н. Производство высокочистого моносилана и дихлорсилана для получения эпитаксиальных структур кремния // Известия Академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова. № 7. 2004. С.77- 83.

26. Воротынцев В.М., Кириллов Ю.П., Дроздов П.Н. Влияние параметров продольного перемешивания на глубину очистки газов в мембранном элементе с рециклом выходного потока // Теорет. основы хим. технологии. 2005. Т.39. №4. С.420-425.

#### Статьи, опубликованные в зарубежных изданиях

27. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N. Ultrapurification of Gases in a "Continuous membrane column" cascades // Separation and Purification Technology. 2001. V.22-23. P.367-376.

28. Drozdov P.N., Kirillov Y.P., Kolotilov E.Y., Vorotyntsev I.V. High purification of gas in radial membrane element // Desalination. 2002. V.146. P.249-254.

29. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N. Ultrapurification of Gases in a Continuous membrane column cascade // Desalination 2002. V.147. P. 433-438.

30. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Kolotilov E.Y. Gas mixtures separation by an absorbing pervaporation method // Desalination. 2002. V.149. P.23-27.

#### Тезисы докладов конференций

31. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Кедяркин В.М., Суслова Л.Г. Глубокая очистка газов мембранным методом // VIII Всесоюз. конф. по получению и анализу веществ особой чистоты: Тез. докл./ Горький: ГГУ. 1985. Ч.1. С.62-63.

32. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка газов методом диффузии через полимерные мембраны // IX Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей: Тез. докл. / М.: НИИТЭИ. 1987. Т.3. С.37-40.

33. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Математическая модель процесса глубокой очистки газов в плоскопараллельных и круглых мембранных элементах // I Республ. конф. по мембранам и мембранным технологиям: Тез. докл./ Киев: ВНИИВПроект. 1987. Т.4. С.19.

34. Девятых Г.Г., Петрик А.Г., Фалькевич Э.С., Воротынцев В.М., Журенко Е.М., Карасев В.Ф., Силаков Г.И., Семенов А.И., Шамраков Д.А., Дроздов П.Н. Получение высокочистого кремния // VIII Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл./ Горький: ИХАН СССР. 1988. Ч.1 С.51-52.

35. Дроздов П.Н., Носырев С.А. Влияние продольного перемешивания на эффективность глубокой очистки газов в мембранных аппаратах // Там же. Ч.1. С.16-17.

36. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Чичеткин В.И. Глубокая очистка газов и жидкостей мембранными методами // XIV Мендел. Съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сооб./ М.: Наука. 1989. Ч.2. С.226

37. Devyatykh G.G., Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Nosyrev S.A. High purification of gases by diffusion through polymer membranes // Proc. Int. Symp. on membranes for gas and vapor separation: Abstracts / Suzdal: 1989. С.59.
38. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка газов в каскадах типа "Непрерывная мембранная колонна" // Мембранные методы разделения смесей: Тез. докл./ Черкассы: НИИТЭХИМ. 1991. С.191-192.
39. Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка газов на каскадах типа "непрерывная мембранная колонна" // X конф. по химии высокочистых веществ: Тез. докл. / Нижний Новгород: ИХВВ РАН. 1995. С.58.
40. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Концентрирование примесей в газах в непроточных мембранных элементах // Там же. С.59.
41. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка силана от примеси хлорсиланов с помощью мембран на основе полидиметилсилоксана // Там же. С.60.
42. Кузнецов О.А., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Ускова Е.А., Боженкин В.А. Влияние метода очистки германа на концентрацию примеси в эпитаксиальных слоях германия // Там же. С.224 – 225.
43. Воротынцев В.М. Дроздов П.Н., Носырев С.А. Глубокая очистка газов от примеси воды на полимерных мембранах // Там же. С.8.
44. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Очистка газов от паров органических веществ с помощью полимерных мембран // Междунар. конф. «Фундам. и приклад. проблемы охраны окруж. среды»: Тез. докл. / Томск: ТГУ. 1995. Т.3. С.233.
45. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Малышев В.М., Колотилов Е.Ю. Глубокая очистка газов в каскадах типа «непрерывная мембранная колонна» с дополнительным конденсационным устройством // Всероссийск. науч. конф. «Мембраны-98»: Тез. докл./ Москва: 1998. С.228.
46. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю. Мембранные технологии выделения хлористого водорода из абгазов химических производств // Там же. С.230.
47. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N. Ultrapurification of Gases in a "Continuous membrane column" cascades // Euromembrane-99: Abstracts / Leuven: 1999. V.2. P.225.
48. Vorotyntsev V.M., Matveev A.K., Drozdov P.N., Kolotilov E.Y. Separative Power of Membrane Element with Recirculation in Concentration of Impurities from Gases // Euromembrane-99: Abstracts / Leuven: 1999. V.2. P.223-224.
49. Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю., Воротынцев И.В. Глубокая очистка газов совмещенным методом абсорбции и перапорации // XI конф. по химии высокочистых веществ: Тез. докл./ Нижний Новгород: ИХВВ РАН. 2000. С.43.
50. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Kirillov Y.P. Theoretical and experimental study of high purification of gases in countercurrent membrane element // Euromembrane-2000: Abstracts/ Jerusalem: 2000. V.2. P.286.
51. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Kolotilov E.Y., Matveev A.K. High purification of gases of an impurity of condensed substances on cascades of a type "Continuous membrane column" // Euromembrane-2000: Abstracts/ Jerusalem: 2000. V.2. P.287.

52. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Кириллов Ю.П. Глубокая очистка аргона, германа и гелия от воды методом мембранного газоразделения // Всероссийск. науч. конф. «Мембраны-2001»: Тез. докл./ Москва: 2001. С.116.

53. Дроздов П.Н., Воротынцев И.В. Безотборный режим мембранных газоразделительных элементов // Там же. С.118.

54. Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Колотилов Е.Ю. Выделение хлористого водорода из газовых смесей методом абсорбционной перапарации // Там же. С.117.

55. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Kolotilov E.J., Vorotyntsev I.V. High purification of substances by a gas separation method // Abstract of 1<sup>st</sup> Italian – Russian Workshop “Membrane Technology for a Sustainable Industrial Production”. / Cetraro, Italy: 2003. P. 81.

56. Vorotyntsev V.M., Volkov V.V., Khotimsky V.S., Drozdov P.N., Kolotilov E.J., Vorotyntsev I.V. High purification of carbon tetrafluoride in radial membrane module using poly[1-(trimethylsilyl-1-propyne) membranes // Euromembrane – 2004: Abstracts/ Hamburg. Germany. 2004. P. 198.

57. Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V. Ammonia permeability through acetate cellulose membrane // Euromembrane – 2004: Abstracts/ Hamburg. Germany. 2004. P. 199.

58. Vorotyntsev V.M., Kirillov Y.P., Drozdov P.N. Separation ability of a countercurrent membrane module in the regime of retentate flow recycle // Euromembrane – 2004: Abstracts/ Hamburg. Germany. 2004. P. 80.

59. Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N., Muraviev D.V. The comparison of processes of mixture separation and gases high purification // Euromembrane – 2004: Abstracts/ Hamburg. Germany. 2004. P. 193.

#### **Авторские свидетельства и патенты РФ**

60. Девярых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А., Махмутов Ф.А. Способ очистки летучих гидридов от взвешенных частиц // Авторское свидетельство СССР, № 1300840 от 01.12.1986. Приоритет от 19.02.85.

61. Девярых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Устройство для глубокой очистки газов // Авторское свидетельство СССР, № 1503123 от 22.04.1989. Приоритет от 02.06.1987.

62. Девярых Г.Г., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Носырев С.А. Устройство для глубокой очистки газов // Патент РФ, №1503123 от 22.04.1989. Приоритет от 02.06.1987.

Подписано в печать 03.10.05. Формат 60 x 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 623.

---

Нижегородский государственный технический университет.  
Типография НГТУ. 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.