

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ПЕРСПЕКТИВНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА КРИОГЕННОМУ ПОЛУЧЕНИЮ АЗОТА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Янкина К.Ю., Куксов Д.Ю.

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
г. Воронеж, Россия, YankinaKU@mail.ru

Ключевые слова: газоразделение, полуволоконные мембранные материалы, селективность, проницаемость

Технологии газоразделения играют ключевую роль в современном промышленном производстве, обеспечивая эффективное извлечение и переработку различных газов. Эти процессы необходимы в различных областях транспорта: от двигательных установок на газомоторном топливе и систем жизнеобеспечения космических аппаратов до производства водорода для топливных элементов и извлечения азота из газовой смеси для создания рабочей среды в криогенных системах.

Традиционные методы газоразделения, зачастую энергоемкие и требуют громоздкого оборудования, постепенно уступая место более современным и перспективным решениям. Среди них особое место занимают мембранные технологии.

Технология мембранного газоразделения связана с разработкой аппаратов нового поколения – мембранных модулей [1]. Мембранные модули – аппараты, реализующие селективный массоперенос компонентов газовой смеси через полупроницаемую мембрану. Движущей силой этого процесса является градиент химического потенциала, что позволяет сочетать компактность и гибкость мембранной технологии с высокой эффективностью, сравнимой с абсорбционными и криогенными процессами. Наиболее перспективными для таких модулей на сегодняшний день являются **половолоконные мембраны**, поскольку они позволяют создать аппараты с наиболее развитой удельной поверхностью, что обеспечивает высокую компактность и эффективность разделения.

Таким образом, настоящая статья направлена на рассмотрение перспектив использования мембранных модулей на основе полуволоконных мембран для эффективного обогащения потока азотом из воздушной газовой смеси.

В работе проведены расчеты производительности мембранных модулей в зависимости от общей площади мембраны в таких модулях. Рассматривали коммерчески доступные полуволоконные мембраны на основе полисульфона с нанесенным на него полиорганосилоксаном (ПСН+ПОС) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС). В табл. 1 представлены характеристики выбранных мембран.

Таблица 1 – Мембранный материал для газоразделения

Материал мембраны	Фактор разделения, α	Коэффициент проницаемости по кислороду $\cdot 10^9$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, K_O	Коэффициент проницаемости по азоту $\cdot 10^9$, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$, K_N
ПСН+ПОС	$\alpha = 5$	0,2	0,04
ПВТМС	$\alpha = 3,6$	1,476	0,41

Теоретические исследования [2] показывают, что высокоселективные мембраны с высокой проницаемостью целевого компонента обеспечивают наилучшее извлечение газов. Эффективность газоразделения также зависит от температуры и давления: их повышение ведет к увеличению проницаемости мембран для целевого компонента.

Количество мембранных модулей определяется достижением нужной концентрации по целевому продукту, в нашем случае до достижения азота технической чистоты

(99,6%) [3]. Мембранные модуля последовательно связаны друг с другом, поэтому в дальнейших расчетах используем соотношение $x_f/x_r \approx 2$, позволяющее создавать на каждой стадии оптимальные условия разделения, определяемые селективностью компонентов бинарной смеси [2].

Для проведения всех расчетов давление в напорном канале модуля поддерживалось в пределах от 1,0 до 1,3 МПа. Расход газовой смеси через мембрану оценивали согласно [1], рассматривая воздушную газовую среду, как бинарную смесь с массовым содержанием кислорода и азота 21,0 % и 79,0 %, соответственно. Структура потоков в напорном канале описывается моделью идеального вытеснения, а в дренажном – идеального смешения; состав пермеата во всех точках дренажного канала постоянен; коэффициенты проницаемости компонентов воздуха в течение процесса постоянны и не зависят от парциального давления; давление в напорном и дренажном каналах постоянно.

Для расчета расхода газовой смеси через мембранный материал воспользуемся выражениями [4]:

$$\text{для кислорода} \quad V_{pO} = K_O S \Delta P_O \quad (1)$$

$$\text{для азота} \quad V_{pN} = K_N S \Delta P_N \quad (2)$$

где V – расход потока для кислорода (V_{pO}) и азота (V_{pN}), м³/ч; K – коэффициент проницаемости чистых веществ, нм³/ (МПа·м²·ч); ΔP – разность парциальных давлений, МПа; S – площадь рабочей поверхности (перегородки), м².

Коэффициент проницаемости K показывает, сколько м³ чистого компонента пройдет через 1 м² мембраны за единицу времени при перепаде давлений ΔP .

Преобразования, приведённые в [2, 4], позволяют получить выражения для расчёта процентного содержания компонентов газовой смеси.

Результаты расчетов для каждой стадии, например, для мембранного материала на основе полисульфона с нанесенным на него полиорганосилоксаном (ПСН+ПОС), представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты расчетов для мембранного материала на основе полисульфона с нанесенным на него полиорганосилоксаном (ПСН+ПОС)

Наименование	Модуль 1	Модуль 2	Модуль 3	Модуль 4	Модуль 5	Модуль 6
Расход, м ³ /ч						
Исходный поток	126	82,8	61,2	46,8	36	28,8
Ретентат (поток 1)	82,8	61,2	46,8	36	28,8	21,6
Пермеат (поток 2)	43,2	21,6	14,4	10,8	7,2	7,2
Концентрация кислорода						
Исходный поток	21,0 %	10,5 %	5,2 %	2,6 %	1,3 %	0,7 %
Ретентат (поток 1)	10,5 %	5,2 %	2,6 %	1,3 %	0,7 %	0,4 %
Пермеат (поток 2)	42,5 %	24,7 %	13,4 %	7,0 %	3,5 %	1,8 %
Концентрация азота						
Исходный поток	79,0 %	89,5 %	94,8 %	97,4 %	98,7 %	99,3 %
Ретентат (поток 1)	89,5 %	94,8 %	97,4 %	98,7 %	99,3 %	99,6 %
Пермеат (поток 2)	57,5 %	75,3 %	86,6 %	93,0 %	96,5 %	98,2 %

Анализ зависимостей показывает, что для двух мембранных материалов на основе ПСН+ПОС и ПВТМС с факторами разделения 5 и 3,6, соответственно, максимальное обогащение потока азотом до технической чистоты достигается после 6 модуля. Таким образом, эффективное газоразделение определяется для данных материалов не фактором разделения мембран, а соотношением коэффициентов проницаемости кислорода и азота через мембранный материал, т.е. поиском оптимального баланса между высокой проницаемостью (производительностью) и высокой селективностью (степенью разделения) мембранных материалов.

Список литературы

1. Мембранные контакторы в процессах разделения газообразных и жидких веществ / Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г. [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №14. – С. 167-173.
2. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
3. ГОСТ 9593-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
4. Бондаренко В.Л. Применение мембранных процессов в технологиях разделения газовых смесей на основе компонентов воздуха // Технические газы. – 2012 – № 2. – С.19–30.

Сведения об авторах

Янкина Кристина Юрьевна – к.х.н, старший научный сотрудник научно-исследовательского центра проблем применения и управления ВВС; область научных интересов: мембранное разделение газов, электрогазовая техника.

Куксов Дмитрий Юрьевич – младший научный сотрудник научно-исследовательского центра проблем применения и управления ВВС; область научных интересов: мембранное разделение газов, электрогазовая техника.

MEMBRANE TECHNOLOGY: A PROMISING ALTERNATIVE TO CRYOGENIC RECOVERY OF NITROGEN FROM GAS MIXTURES

Yankina K.Y., Kuksov D.Y.

N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, Russia,
YankinaKU@mail.ru

Keywords: gas separation, half-fiber membrane materials, selectivity, permeability

The prospect of using hollow-fiber membrane material in gas separation plants is considered. Simplified methods for calculating processes implemented on membrane materials are presented. It is proved that effective gas separation is determined by finding the optimal balance between high permeability (performance) and high selectivity (degree of separation) of membrane materials.