

Куксов Дмитрий Юрьевич, младший научный сотрудник
ФГКВОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
г. Воронеж, РФ

Силютинна Екатерина Владимировна, кандидат химических наук,
научный сотрудник ФГКВОУ ВО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
г. Воронеж, РФ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЗАХВАТА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Аннотация: В статье рассмотрены различные способы разделения газовых смесей. Перспективной альтернативой традиционным процессам, включая абсорбцию, адсорбцию и криогенную дистилляцию, предлагается мембранный метод разделения и улавливания диоксида углерода, характеризующийся рациональным расходом энергии и базирующийся на технологии селективной обработки газа. Показано, что мембранный метод газоразделения является конкурентно способным, а в определенных моментах превосходит по своим показателям аналогичные традиционные методы газоразделения. Показано, что несмотря на то, что данный метод перспективный и развивающийся, на данный момент времени уже существуют установки, которые прошли испытания и внедрены в промышленное производство.

Ключевые слова: Диоксид углерода, газоразделение, абсорбция, адсорбция, криогенная дистилляция, мембранные процессы.

Улавливание диоксида углерода (CO_2) из газовой смеси различного состава можно рассматривать как задачу разделения газов, то есть отделение CO_2 от примесей (таких как оксиды серы SO_x и оксиды азота NO_x), содержащихся в газовом потоке.

Абсорбционный и адсорбционный способы достаточно давно зарекомендовали себя в промышленности, поэтому для их использования требуются лишь небольшие технологические доработки. Несмотря на определенные преимущества, системы газоразделения на основе сорбционных процессов громоздки, энергетически затратны и требуют больших финансовых вложений [1]. Кроме того, используемые абсорбенты в процессе сорбции часто вызывают коррозию и могут выделять опасные вещества в атмосферу [2].

Перспективной альтернативой традиционным процессам, включая абсорбцию, адсорбцию и криогенную дистилляцию, предлагается мембранный метод разделения и улавливания CO_2 , характеризующийся рациональным расходом энергии и базирующийся на технологии селективной обработки газа. Мембранный способ газоразделения характеризуется простотой применения, эффективностью, гибкостью, способностью поддерживать высокое давление CO_2 и выполнять разделение при низких затратах энергии. Кроме того, мембраны не нуждаются в добавлении к ним химических веществ, а также в регенерации абсорбента или адсорбента [3]. Однако, для того чтобы мембраны, используемые в газоразделении, могли быть конкурентоспособны с другими технологиями улавливания, концентрация CO_2 в исходной газовой смеси должна превышать 10 % [4].

Мембраны для разделения газов принято делить на три типа. Первый – мембраны на основе органических полимеров. Обычно они дешевы и легки в производстве, обладают достаточной селективностью (пропускают одни газы быстрее других), но обладают небольшой проницаемостью (она характеризует количество газа, проходящего через мембрану в единицу времени). Второй тип – мембраны на основе условно неорганических материалов, например, цеолитов и металлорганических каркасов. Они чаще обладают большей проницаемостью и селективностью, но проигрывают в цене и стойкости к износу. Третий тип – гибридные мембраны, совмещающие в себе первые два типа. Мембраны этого типа делают из двух частей – неорганической и органической.



Мембранный метод разделения газов использует принцип фильтрации газов через специальные мембранные модули [5]. Мембранный модуль – это мембрана, сформированная в конструкцию картриджа, который при расположении в специальном корпусе позволяет реализовать газоразделительный процесс. Исходя из конструктивных исполнений мембранного картриджа, различают мембранные модули, основанные на плоской, рулонной и половолоконной мембране [6].

Процесс газоразделения в мембранных модулях заключается в следующем. Исходная газовая смесь известного состава под давлением поступает в мембранный модуль, где в результате различной проницаемости компонентов через газопроницаемую мембрану происходит разделение газовой смеси на два потока:

- в первом потоке уменьшается доля легкопроникающих компонентов (пермеат);
- во втором потоке смесь обогащается труднопроникающими компонентами и далее удаляется из мембранного модуля (ретентат) [7].

Скорость проницаемости отдельных компонентов смеси через мембрану зависит от общего давления, температуры, состава смеси, коэффициентов проницаемости и фактора разделения мембраны, меняющихся в процессе разделения по длине мембранного модуля.

Преимущества мембранных методов очевидны. Это непрерывное разделение газового потока; низкие энергетические затраты; возможность сочетания мембранной технологии с другими процессами газоразделения, такими как, абсорбция и адсорбция; возможность контролирования процесса за счет различных свойств мембраны; нет необходимости в добавлении различных химических веществ. Кроме того, мембранные модули просты в обслуживании и требуют минимального технологического оборудования [8].

Следует также отметить и основные недостатки мембранных методов. В основном, это загрязнение мембраны за счет кислых примесей, в связи с чем время эксплуатации мембраны существенно снижается. В тоже время существует необходимость в большой площади мембранных поверхностей, поскольку мембраны в основном имеют низкую проницаемость с довольно невысокой селективностью по отношению к CO₂ [9].

Несмотря на то, что мембранная технология относительно новая и развивающаяся, основной проблемой внедрения такой технологии в промышленное производство, является достижение баланса между проницаемостью газового потока через мембрану и её селективностью, а также долговечностью и механической целостностью мембраны [10].

За последнее десятилетие был достигнут существенный прогресс в улавливание CO₂ из газовой смеси с помощью мембранных процессов. В основном, большая часть научных трудов находится на начальном этапе внедрения и коммерциализации, однако некоторые зарубежные научно-исследовательские институты и компании все же смогли продвинуть теоретические исследования мембранных методов до масштабных проектов. Так, например, ряд полевых испытаний были проведены на угольной электростанции в Национальном центре улавливания углерода в Уилсонвилле, штат Алабама, США [11]. Авторы [11] испытывали мембранную экспериментальную установку для улавливания CO₂ на основе модулей Polaris™ диаметром 203,2 мм и длиной 1016 мм. Данный модуль рассчитан на обработку дымовых газов, содержащих одну тонну CO₂ в день. Испытания проводили, как с пылевидным углем, так и с имитацией дымового и природного газов. Чистота CO₂ на выходе из модуля не сообщалась.

Авторы [12] испытывали рулонные мембранные модули собственного производства с газопроницаемостью CO₂ более 1000 GPU и селективностью 50 CO₂/N₂ при температуре 30 °С, и установили, что их мембранные модули обладают проницаемостью в десять раз выше, чем коммерческие мембраны, а селективность является одной из самых высоких, зарегистрированных для материалов, не облегченных транспортировкой. Чистота CO₂ на выходе из модуля также не сообщалась.

Авторы [13] испытывали рулонные мембранные модули, изготовленные из аминокислотсодержащей облегченной транспортной мембраны. В качестве исходного сырья был использован дымовой газ. Газопроницаемость данных мембранных модулей составляла 1450



GPU и селективность 185 CO₂/N₂ при температуре 67 °С с давлением сырья и пермеата 4,0 и 0,3 атм. соответственно. В процессе полевых испытаний степень улавливания диоксида углерода составила выше 40 % и была достигнута за счет одного модуля. Чистота CO₂ в захваченном газовом потоке составила 94,5 %.

Еще одна попытка полевых испытаний рулонных мембранных модулей была предпринята авторами [14]. Особенность данного модуля в том, что мембранный элемент армирован плексигласовым волокном (полиметилметакрилат или оргстекло). Испытания такого модуля проводились с использованием реальных дымовых газов. Проницаемость CO₂ составляла более 800 GPU, а селективность CO₂/N₂ более 140.

В работах [15-16] авторы протестировали гибридные облегченные транспортные мембраны как с содержанием мобильных носителей (поливиниловый спирт (ПВА) и 40 % аминокислотную соль) [15], так и с содержанием стационарных носителей путем включения стерически затрудненного полиаллиламина [16]. Площадь данных модулей была одинакова и составляла 200 см². Полевые испытания проводились с использованием реального дымового газа на цементном заводе Colasem, расположенном в Губбио (Италия). В первом случае чистота CO₂ в пермеате составляла 50 % и была достигнута при температуре 90 °С [15]. Во втором случае чистота CO₂ составляла 50-55 % [16]. Кроме того, мембраны с подвижными носителями при воздействии исходной газовой смеси, демонстрировали хорошую устойчивость к ухудшению характеристик, несмотря на высокие концентрации кислотных примесей (SO_x и NO_x).

Авторы [17-18] испытывали полволоконные мембранные модули (на основе поливиниламина) разработанных Air Product (США-Норвегия) на заводе SINTEF Tiller (Тронхейм, Норвегия), а также заводе Norcem (Бревик, Норвегия). На обоих заводах испытания проводились в одноступенчатом процессе. В качестве исходного сырья использовался дымовой газ. На заводе SINTEF Tiller результаты испытаний показали [17], что при концентрации CO₂ в исходном газовом потоке равном 9,5 %, чистота CO₂ на выходе из мембранного модуля составила 60 %. Результаты испытания на заводе Norcem показали [18], что при концентрации CO₂ в исходном газовом потоке равном 15-19 %, чистота CO₂ на выходе из мембранного модуля составила 65 %.

Авторы [19] испытывали плоские мембранные модули (на основе поливиниламина) на электростанции в Синеше (Португалия). Площадь модуля составляла 1,5 м². В процессе испытания модуль демонстрировал разные показатели проницаемости 74-222 GPU, и селективности 80-300. При концентрации CO₂ в исходном газе 12 %, чистота CO₂ на выходе из мембранного модуля составляла 75 %. Данные результаты были получены в жестких условиях работы станции, включая перебои и высокий уровень концентрации NO_x и SO_x.

Список литературы:

1. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки // Учебное пособие. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2006, С. 1-201.
2. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды // Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012, С. 1-320.
3. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27. С. 103-115.
4. Corti A., Lombardi L. Reduction of carbon dioxide emissions from a SCGT/CC by ammonia solution absorption-Preliminary results // Int. J. Thermodyn. 2004, 4, P. 173-181.
5. Атласкин А.А. Разделение газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» 2020, С. 1-186.
6. Marco M., Matteo G., Federico M., Paolo G. Membrane Separation. Rate controlled separation processes // ETH Zurich-HS 2016, P. 1-86.
7. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов // М.: Химия, 1991, С. 1-344.
8. Yuri Y., Benny F. Membrane Gas Separation // John Wiley & Sons Ltd, 2010,



9. P. 1-394.

10. Корельский, Гран, Джоу. Исследование разделения CO₂/CO субмикронными *b*-ориентированными мембранами // MFI, 2016, P. 1-21.

11. Yang H., Yutong Y., Winston Ho W.S. Recent Progress in the Engineering of Polymeric Membranes for CO₂ Capture from Flue Gas // J. MDPI, 2020, P. 1-25.

12. White L.S., Wei X., Pande S., Wu T., Merkel T.C. Extended flue gas trials with a membrane-based pilot plant at a one-ton-per-day carbon capture rate // J. Membr. Sci. 2015, 496, P. 48-57.

13. Merkel T. Pilot Testing of a Membrane System for Post-Combustion CO₂ Capture; Final Report; The U.S. Department of Energy, NETL: Pittsburgh, PA, USA, 30 September 2016.

14. Salim W., Vakharia V., Chen Y., Wu D., Han Y., Ho W.S.W. Fabrication and field testing of spiral-wound membrane modules for CO₂ capture from flue gas // J. Membr. Sci. 2018, 556, P. 126-137.

15. Dai Z., Fabio S., Marino N.G., Riccardo C., Deng L. Field test of a pre-pilot scale hollow fiber facilitated transport membrane for CO₂ capture // Int. J. Greenh. Gas Con. 2019, 86, P. 191-200.

16. Janakiram S., Santinelli F., Costi R., Lindbråthen A., Marino Nardelli G., Milkowski K., Ansaloni L., Deng L. Field trial of hollow fiber modules of hybrid facilitated transport membranes for flue gas CO₂ capture in cement industry // Chem. Eng. J. 2020, 127,

17. P. 40-50.

18. He X., Lindbråthen A., Kim T.J., Hägg M.B. Pilot testing on fixed-site-carrier membranes for CO₂ capture from flue gas // Int. J. Greenh. Gas Con. 2017, 64, P. 323-332.

19. Hägg M.B., Lindbråthen A., He X., Nodeland S., Cantero T. Pilot demonstration-Reporting on CO₂ capture from a cement plant using hollow fiber process // Energy Procedia 2017, 114, P. 6150-6165.

20. Sandru M., Kim T.J., Capala W., Huijbers M., Hägg M.B. Pilot scale testing of polymeric membranes for CO₂ capture from coal fired power plants // Energy Procedia 2013, 37, P. 6473-6480.

21. Tan X., Robijns S., Thur R., Ke Q., Witte N., Lamaire A., Li Y., Aslam I., Havere D. Truly combining the of polymeric and zeolite membranes for gas separations // Science 2022, V.378, № 6625, P. 1189-1194. DOI: 10.1126/science.ade1411.

