

УДК 669.162

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

*С.П. Высоцкий, А.С. Заболотний,**Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета, г. Горловка*

Ужесточение требований к соблюдению законодательства по защите окружающей среды вызывает необходимость разработки новых технологий очистки дымовых газов, обеспечивающих более эффективную очистку газовых выбросов. Традиционные методы очистки газов, например, природного газа, требуют сложного и громоздкого оборудования. Корректировка состава газовой фазы может быть достигнута за счет мембранного разделения и мембранной сорбции. Мембранное разделение может быть реализовано при контакте различных газов по обе стороны мембраны или за счет различия их парциальных давлений, а мембранная сорбция при контакте газ – мембрана – жидкость. В первом случае, один из газов обедняется или обогащается каким-либо компонентом газового потока, а во втором случае, происходит сорбция нежелательного компонента поглотительной жидкостью. Обычно разделительная мембрана представляет собой жесткую селективно-проницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживают различные давления, и составы разделяемой смеси.

Наименьшей ячейкой мембранного массообменного устройства является мембранный элемент, который состоит из напорного и дренажного каналов, разделенных селективно-разделяющей перегородкой.

Тип элемента определяет геометрию разделяющей поверхности (плоские, рулонные, трубчатые, волоконные элементы). По типу организации движения потоков газа установки делятся на прямо- и противоточные, с перекрестным током, с рециклом разделяемой смеси и т. д.

Напорный канал элемента плоского типа образован селективно-проницаемыми стенками, ориентированными горизонтально или вертикально. В элементах трубчатого типа напорный канал ограничен внутренней поверхностью одной трубки или наружной поверхностью соседних трубок. Разделительная перегородка обычно состоит из собственно мембраны, пористой подложки и конструктивных деталей, обеспечивающих механическую прочность и жесткость.

Мембраны, свободно проницаемые только для одного компонента, принято называть полупроницаемыми, а остальные – селективно-проницаемыми. При разделении газовых смесей обычно применяются селективно-проницаемые мембраны, поэтому из напорного канала через стенки разделительного элемента проникают все компоненты смеси, но с различной скоростью.

По энергетическому критерию можно выделить четыре типа мембранных систем: пористые газодиффузионные, сорбционно-диффузионные, непористые сорбционно-диффузионные и реакционно-диффузионные.

Одной из наиболее прогрессивных технологий очистки газов является мембранная газовая абсорбция, обеспечивающая ряд преимуществ, при удалении сернистого ангидрида, окислов азота, углекислого газа, сероводорода, аммиака, соляной кислоты, озона, ртути, а также ряда других загрязнителей газовых потоков.

Мембранная газовая абсорбция основана на контакте газа и поглотительной жидкости. Существенной особенностью процесса является использование микропористых гидрофобных мембранных модулей с гидрофобными половолоконными элементами. Газовый поток поступает вдоль внешней стороны мембраны. Стенка гидрофобной мембраны захватывает газовую фазу, за счет прохода внутри волокна жидкостного сорбента. Компонент X диффундирует через поры мембраны и поглощается абсорбционной жидкостью.

Интенсивность сорбции в жидкой фазе зависит как от физической абсорбции, так и от химической реакции. Важным обстоятельством при эксплуатации мембранных газовых абсорберов является то, что жидкая и газообразная фазы не смешиваются. Это означает, что абсорбционная жидкость не должна проходить через поры. Это обеспечивается размером пор, перепадом давления на мембране и взаимодействием абсорбционной жидкости с мембранной.

Процесс сорбции описывается уравнением Лапласа:

$$\Delta P = -2(t/r) \cdot \cos(\Theta) ,$$

где: ΔP – перепад давления, [Па]; t – поверхностное натяжение жидкости, [Н/м]; r – радиус пор, [м]; Θ – угол смачивания, [град].

Поры мембраны не смачиваются, если угол смачивания более чем 90° , а перепад давления ограничивается заданным размером пор. Наиболее подходящими для газожидкостной сорбции мембранными материалами являются неполярные полимеры типа полипропилена, полиэтилена и фторопласта.

В конструкции мембранных абсорберов не могут быть использованы обычные промышленные волоконные мембранные модули. Исторически сложилось так, что в конструкции этих модулей используется сборка волокон, помещенных в трубчатый корпус. При этом обеспечивается распределение потока обрабатываемой воды и обтекание волокон в корпусе модуля.

При использовании волоконных мембран для очистки газов важным является обеспечение распределения потоков с обеих сторон мембраны для достижения хорошего массопереноса. При больших потоках очищаемых газов в конструкциях волоконных модулей достаточно просто решается проблема увеличения их производительности.

Газовый мембранный модуль состоит из прямоугольного корпуса с волокнами расположенными в заданном положении. Поток газа направляется перпендикулярно к волокнам, а абсорбционная жидкость проходит внутри волокон. Мембранные элементы могут быть соединены как параллельно, так и последовательно. Благодаря этому обеспечивается требуемая эффективность удаления загрязнений при заданном расходе газа.

Основными преимуществами модуля являются:

- Оптимальное распределение газа и жидкости по обе стороны мембраны.
- Простое решение вопроса увеличения производительности модулей.
- Высокий коэффициент массопереноса.
- Низкое гидравлическое сопротивление.
- Высокая удельная поверхность.

Обычные газожидкостные абсорберы, такие как насадочные колонны, эксплуатируются при значительных расходах газа при их величинах, близких к номинальным. Нарушение этого требования приводит к тому, что аппарат будет работать в условиях меньшего времени контакта жидкости и газа (скорость газа меньше скорости захлебывания), что вызовет снижение эффективности процесса сорбции. С другой стороны, при мембранной газовой абсорбции обеспечивается эффективная очистка газов даже при малых расходах газового потока в условиях эксплуатации при переменных нагрузках.

При использовании полуволоконных мембран создается возможность разработки высокоэффективных газо-жидкостных аппаратов. Волоконные мембранные модули обеспечивают высокую удельную поверхность, хорошее распределение газового потока и высокую эффективность диффузии в тонких слоях пор мембранных модулей.

Преимущества газоабсорбционных мембран перед обычными газожидкостными абсорберами следующие:

- Высокая удельная поверхность, высокий коэффициент массопереноса, компактность и малая масса.
- Поток газа и жидкости являются независимыми, при этом возможно регулирование расходов жидкости и газа в широком диапазоне.
- Отсутствие переполнения и каналаобразования.

Компактность оборудования мембранной газовой сорбции может быть проиллюстрирована следующим примером. Для энергоблока мощностью 645 МВт были выполнены проекты установки с использованием обычного абсорбера (с очисткой газов методом распылительной абсорбции) и мембранной газовой абсорбции. При этом объем помещения требуемый для сорбции с использованием распылительных абсорберов составляет 9000 м³, а расчетный объем при мембранной газовой абсорбции 250 м³.

Мембранная газовая абсорбция может быть использована в случаях, когда имеется соответствующая абсорбционная жидкость. Подходящий абсорбент должен иметь высокое сродство к удаляемым компонентам из газового потока и не смачивать мембрану. Большинство абсорбентов, которые используются в обычных газовых абсорберах, могут быть использованы и для мембранной газовой сорбции. Мембранная газовая сорбция может быть использована для очистки газовых потоков:

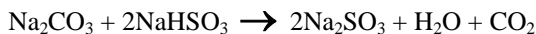
- от диоксида серы, хлористого водорода, и углекислого газа из загрязненного газа;
- от сернистого водорода и паров воды из природного газа;
- кондиционированием воздуха, за счет сорбции озона, оксидов азота и сернистого ангидрида;
- вентиляционных выбросов от аммиака, сероводорода и углекислого газа.

Вследствие того, что оборудование для мембранной газовой сорбции выполняется в модульном исполнении, оно может быть использовано для очистки малых расходов от небольших источников выбросов. В том случае, когда регенерация абсорбента не может быть осуществлена на месте, она может быть выполнена централизованным способом.

Химизм процесса сорбции состоит в следующем. При традиционной сорбции для очистки газовых потоков используется значительное количество абсорбентов. Одним из известных процессов сорбции является процесс Веллман-Лорд, который основан на сорбции сернистого ангидрида сульфитом натрия. Этот процесс может быть использован и при мембранной газовой абсорбции. Процесс сорбции происходит по схеме:



Регенерация бисульфита натрия может быть осуществлена традиционным для процесса Веллман-Лорд методом нагревания поглотителя, с использованием электродиализных аппаратов с биполярными мембранами, а также, за счет обработки поглотителя кальцинированной содой. В последнем случае процесс регенерации происходит по схеме:



Исследование процесса мембранной газовой абсорбции было выполнено на опытной установке [1]. Модельный газ, состоящий из сернистого ангидрида и азота, поступал на лабораторный модуль, содержащий волокна размером 0,6 мм. Результаты эксперимента показали сходимость с расчетами, при этом, на волокнах длиной 25 см степень очистки газа от сернистого ангидрида составила более 99%.

На лабораторном модуле проведены испытания с реальными дымовыми газами, полученными от котла тепловой мощностью 4 МВт сжигающем топливо в псевдооживленном слое. При этом в течение 500 часов также получена высокая степень очистки газов от сернистого ангидрида, так же как и на модельном газе. Согласно результатам исследований, проблемы загрязнения мембран пылью, взвешенными частицами или такими веществами как окислы азота, углекислый газ или соляная кислота практически отсутствуют [1].

Выполнены также исследования на пилотной установке производительностью 100 м³/ч газа. На установке сжигался биогаз, загрязненный сероводородом, а продукты сгорания содержали сернистый ангидрид. На установке мембранной газовой абсорбции сернистый ангидрид поглощался сорбентом, с извлечением в качестве продукта бисульфита, который использовался в производственной технологии. Пилотная установка успешно испытывалась в течение двенадцати месяцев. При производительности установки производительностью 120 м³/ч степень извлечения сернистого ангидрида составила более 95%.

По результатам испытаний процесс мембранной газовой абсорбции очень прост в эксплуатации, при этом, изменения расхода газа, а также концентрация сернистого ангидрида не вызывает никаких существенных проблем. Во время испытаний не обнаружено загрязнения мембран или снижения коэффициента массопереноса. При газовой абсорбции существует поток массы раствора вдоль мембраны. Через саму мембрану происходит диффузионный перенос сернистого ангидрида. Основной причиной того, что мембраны для газовой сорбции менее чувствительны к загрязнениям, по сравнению с обычными мембранами, является то, что при этом происходит диффузионный перенос вместо конвективного потока.

Мембранная технология может быть использована для очистки метансодержащих газов от диоксида углерода и сероводорода. Последние являются неизбежными спутниками природного, нефтяного и «биологического» газов, а также разнообразных технологических газовых смесей, и поэтому, мембранная очистка этих газов находит широкое применение.

Для селективного выделения углекислого газа и сероводорода из смесей газов, содержащих в основном метан, в промышленности используют только полимерные мембраны (асимметричные или композиционные, плоские или в виде полых волокон). Для выделения диоксида углерода и сероводорода лучшими качествами обладают плоские асимметричные мембраны из ацетата целлюлозы, ультратонкие (с толщиной слоя до 200 ангстрем) мембраны из сополимера поликарбоната с полидиметилсилоксаном, а также полые волокна на основе ацетата целлюлозы и полые волокна из полисульфона с полиорганосилоксаном типа RM «Монсанто» [2,3]. Перспективным представляется использование для очистки газов от диоксида углерода и сернистого водорода высокоселективной мембраны на основе блоксополимера «Серагель».

Один из вариантов схемы очистки газов потоков с использованием мембранных процессов показан на рис. 1.

Эффективная работа мембранных элементов и модулей невозможна без предварительной обработки газовой смеси перед подачей ее непосредственно на мембранную установку очистки. При разработке проекта конкретной установки необходимо учитывать присутствие в исходной газовой смеси твердых частиц (пыли, золы, смол), капель насыщенных паров воды и т. д. Поэтому во всех промышленных системах устанавливаются обычно аппараты для обезпыливания и осушки газов.

Важным параметром, определяющим как технологию, так и экономику процесса, является стойкость мембран в рабочей среде или ее рабочая кампания, т.е. стабильность работы мембраны в аппарате в течение времени, по истечению которого мембрана должна быть заменена.

При очистке природного газа мембранными методами в промышленных установках широкое применение получили аппараты на основе рулонных элементов, которые имеют относительно высокую плотность установки мембран и небольшое (по сравнению с модулями на основе полых волокон) гидравлическое сопротивление.

Ряд зарубежных фирм: «Дельта Инджиниринг», «Грейс системс», «Флюор» [2] уже используют процессы мембранной очистки углеводородных газов от диоксида углерода, сероводорода. При этом мембранная очистка намного выгоднее, чем использование традиционных методов.

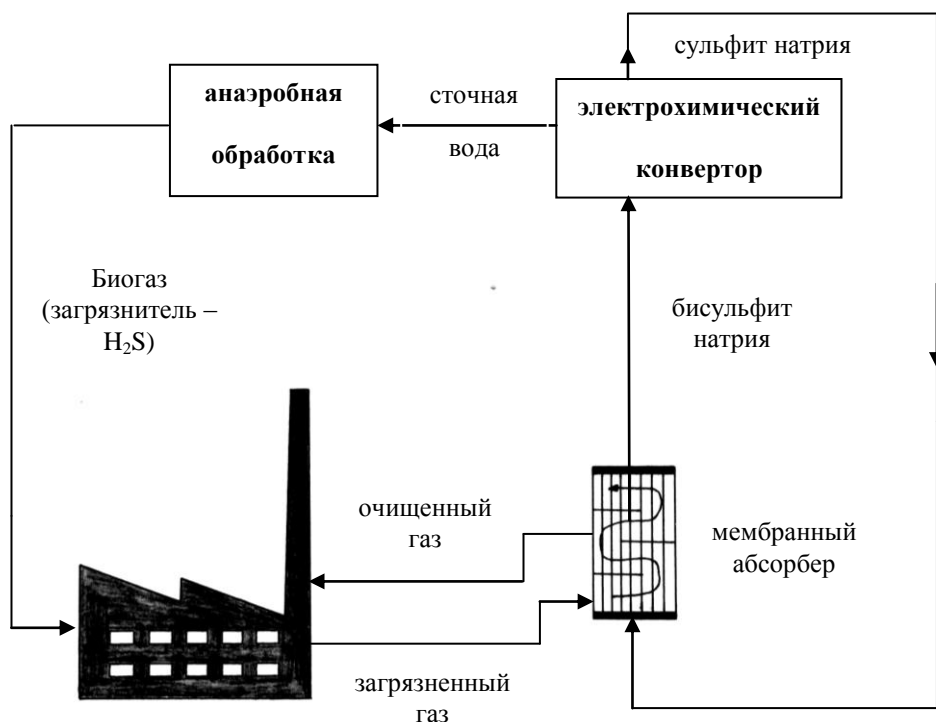


Рис. 1 Схема потоков при очистке газа

Сравнение затрат на реализацию указанного метода показывает, что применение стадии мембранного разделения позволяет экономить около 20% эксплуатационных затрат и 25% капитальных вложений.

Таким образом, применение мембранных технологий является надежной альтернативой существующим сорбционным технологиям. Учитывая компактность мембранного оборудования, применение мембранной технологии позволяет относительно просто «встроить» ее в существующие технологические процессы, например, на тепловых электростанциях.

РЕЗЮМЕ

Наведено аналіз використовуваних у світовій практиці мембранних технологій очищення газових викидів. Мембранна газова абсорбція має ряд переваг перед традиційними технологіями.

Мембранна газова абсорбція є ефективним методом здійснення газорідного очищення газових потоків, які забрудненні двооксидом сірки, сірководнем, двооксидом вуглецю.

Беручи до уваги простоту експлуатації та компактність обладнання, мембранні технології відносно просто можуть бути «вбудовані» в існуючі технологічні процеси на енергетичних, хімічних і нафтохімічних виробництвах.

SUMMARY

Application of membrane gas absorption and separation with hollow fibre and spiral wound elements for cleaning of gas streams is considered. Membrane gas absorption is an efficient way to perform gas-liquid contact in desulphurization equipment. Membrane gas-liquid contactors have many advantages: compactness and low weight of the installation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rob Klaassen, Albert E Jansen Achieving flue gas desulphurization with membrane gas absorption, «Filtration + Separation», Vol. 40, №10, December 2003, pp 26 – 28.
2. Аммиак. Вопросы технологии. Н. А. Янковский, И. М. Демиденко и др. – Горловка, Днепропетровск: КП «Горловская типография», 2004 г. – с. 151 – 162.
3. Демиденко И.М., Янковский Н.А., Степанов В.А. Энерготехнологические процессы производства аммиака. – Горловка. Днепропетровск: КП «Горловская типография», 2004 г. – С. 101-125.

Надійшла до редакції 30.12.2006 р.